

Thèse de Doctorat

Basile de Parscau du PLESSIX

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Sciences pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Discipline : Energétique, thermique, combustion

Unités de recherche : Airbus Group Innovations, Chemin du Chaffault, Bouguenais, France
Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, (UMR CNRS 6607), La Chantrerie, Nantes, France
Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (UMR CNRS 6183), Saint-Nazaire, France

Soutenue le 11/01/2016

Analyses et modélisation du développement de porosités lors de la cuisson de pièces composites thermodurcissables hautes performances

JURY

Rapporteurs :	Joël BREARD , Professeur des universités, Université du Havre Pierre DUMONT , Professeur des universités, INSA de Lyon
Examineur :	Sylvain DRAPIER , Professeur des universités, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne
Directeur de Thèse :	Steven LE CORRE , Professeur des universités, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Frédéric JACQUEMIN , Professeur des universités, Université de Nantes
Co-encadrants de Thèse :	Vincent SOBOTKA , Maître de conférences, Université de Nantes Patrice LEFEBURE , Ingénieur R&D, Expert composites technologies, Airbus Group Innovations

Remerciements

Lors de ces trois dernières années, j'ai eu la chance de réaliser ma thèse chez Airbus Group Innovations (AGI) au sein de l'équipe TX1P, en collaboration avec le laboratoire de thermocinétique de Nantes (LTN) et l'institut de recherche en Génie civil et Mécanique (GeM).

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Bréard, professeur à l'université du Havre, et Monsieur Dumont, professeur à l'INSA de Lyon, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce mémoire. Je tiens ensuite à remercier Monsieur Drapier, professeur à l'école des Mines de Saint-Étienne, d'avoir accepté le rôle d'examineur. Enfin, je suis très reconnaissant envers Monsieur Verdu, professeur à l'école des Arts et Métiers ParisTech, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Nicolas Boyard, Frédéric Jacquemin, Steven Le Corre, Vincent Sobotka et tout particulièrement Patrice Lefébure pour m'avoir accordé leur confiance mais aussi pour leur aide, leur investissement et leur disponibilité tout au long de cette aventure. Merci d'avoir conduit ces recherches et de m'avoir accompagné tout au long de ces années en combinant, de façon subtile, les critiques et les encouragements.

Je salue mes collègues d'AGI et je tiens à remercier tout particulièrement Carinne et les "gars de l'atelier" pour leur accueil, leur disponibilité, leurs conseils et toutes les pauses café passées en leur compagnie. Vous avez rendu ces trois années agréables et inoubliables !

Je veux ensuite remercier chaleureusement Damaris, Amandine et surtout Marie-José pour le temps qu'elles ont accordé à mes échantillons ainsi que Nicolas et Gwen pour la conception et la réalisation du montage de l'ESRF. Sans vous, tout ce travail n'aurait pas été possible !

Une pensée toute particulière va à Guillaume et Benjamin. Merci de m'avoir poussé dans cette voie, d'avoir cru en moi et surtout de m'avoir fait croire que j'étais capable d'accomplir tout ce travail. Vous m'avez permis d'arriver jusqu'ici et je ne l'oublierai pas.

J'adresse toute ma gratitude à mes ami(e)s qui ont toujours été présents durant ces trois années, qui ont contribué à mon équilibre mental et physique et qui m'ont par conséquent permis de traverser ces trois années de la meilleure des façons.

Bien évidemment, je veux remercier mes parents pour leur soutien sans faille et pour le réconfort et le courage qu'ils me donnent pour aller toujours plus loin.

Enfin, ma dernière pensée est pour Marie sans qui je n'aurais jamais pu traverser cette aventure. Je n'ai qu'une chose à te dire : Merci d'exister et d'avoir choisi de vivre à mes côtés !

Table des matières

Remerciements	3
Table des figures	9
Liste des tableaux	13
Contexte et problématique	15
1 État de l'art	19
1.1 Généralités sur les préimprégnés thermodurcissables	20
1.2 Impacts des porosités sur les propriétés mécaniques des composites . .	24
1.3 Création des porosités durant la cuisson	29
1.3.1 Air piégé mécaniquement	29
1.3.2 Volatils dissouts dans la résine	30
1.3.3 Nucléation	30
1.4 Évolution des porosités lors de la cuisson et modélisation	33
1.4.1 Stabilité de la bulle à l'équilibre	35
1.4.2 Croissance par diffusion	35
1.4.3 Couplage avec les phénomènes de nucléation	36
1.4.4 Couplage thermo-meca-diffusif	38
1.4.5 Application à la cuisson de laminés thermodurcissables	39
1.5 Moyens de quantification de la porosité	44
1.5.1 Microscopie	44
1.5.2 Mesure de densité	46
1.5.3 Ultrasons	47
1.5.4 Micro-tomographie	49
1.6 Conclusion	51

2	Caractérisation du matériau composite de l'étude	53
2.1	Caractérisation et modélisation de la cinétique de polymérisation	54
2.1.1	Modélisation de la cinétique de polymérisation	54
2.1.2	Validation du modèle aux basses températures	58
2.2	Modélisation de la température de transition vitreuse	61
2.3	Caractérisation et modélisation de la viscosité de la résine	64
2.3.1	Analyses rhéologiques	66
2.3.2	Détermination du point de gel	68
2.3.3	Modélisation de la viscosité complexe	71
2.4	Diffusion de l'humidité dans le matériau	74
2.4.1	Essais de vieillissement humide	75
2.4.2	Cinétique d'absorption	77
2.4.3	Modélisation du comportement diffusif du matériau	83
2.4.3.1	Modèles diffusifs	83
2.4.3.2	Modélisation et identification des paramètres diffusifs .	85
2.5	Conclusion	90
3	Analyse du développement des porosités lors de la cuisson de CFRC	93
3.1	Effets de l'humidité sur la création de porosités	94
3.2	Observations en trois dimensions des porosités par micro-tomographie à rayons X	97
3.3	Suivi in-situ de la croissance de porosité par micro-tomographie rapide à rayons X pendant la cuisson	99
3.3.1	Matériaux et Méthodes	99
3.3.1.1	Échantillons	99
3.3.1.2	Montage développé	100
3.3.1.3	Acquisition des images par micro-tomographie rapide à rayons X	103
3.3.2	Résultats et discussions	103
3.3.2.1	Dissolution de l'air piégé mécaniquement	103
3.3.2.2	Croissance de porosités par diffusion	106
3.3.2.3	Effets de la pression appliquée	109
3.4	Conclusion	111

4	Modélisation du comportement des porosités lors de la cuisson	115
4.1	Hypothèses et conditions initiales	116
4.2	Cinétique de croissance et décroissance d'une bulle sphérique	117
4.2.1	Effets thermo-mécaniques	117
4.2.2	Transferts diffusifs à la surface de la bulle	119
4.2.2.1	Cas d'une diffusion purement Fickienne	119
4.2.2.2	Cas d'une diffusion "Dual-Stage"	121
4.2.3	Paramètres diffusifs	122
4.2.4	Évolution du rayon de la bulle	124
4.3	Modèle de croissance amélioré	127
4.3.1	La couche limite de diffusion	127
4.3.2	Évolution du rayon de la bulle	129
4.4	Validations expérimentales	131
4.4.1	Plaques de validation	131
4.4.2	Identification des paramètres γ et δ	136
4.4.3	Cycle hors autoclave (OOA)	142
4.5	Conclusion	144
	Conclusion générale et perspectives	147
	Bibliographie	151

Table des figures

1.1	Schéma de principe de l'élaboration d'un préimprégné	22
1.2	Machine automatique de drapage [5]	23
1.3	Empilement des produits d'environnement nécessaires à un dispositif de mise sous vide [4]	23
1.4	Autoclave pour cuire le fuselage de l'Airbus A350 à Nordenham [5] . .	24
1.5	Micrographie d'un stratifié comportant des porosités	25
1.6	Réduction de l'ILSS en fonction du taux de porosités pour des matériaux composites carbon/époxy [6, 7, 9, 10]	26
1.7	Prédiction et mesure de la résistance au cisaillement interlaminaire d'un stratifié carbone / époxy en fonction du coefficient d'absorption ultrasonore [8]	28
1.8	Micrographies et analyses d'images de stratifiés stockés sous différentes humidités relatives et cuits uniquement sous vide (VBO process) [14] .	31
1.9	Schéma d'une bulle sphérique entourée de résine [26]	34
1.10	Comparaison entre les résultats donnés par le modèle de Kwak et ceux donnés par le modèle de Epstein pour la croissance d'une bulle dans une solution de Benzène et d'Azote [22]	38
1.11	Évolution du diamètre de la bulle en fonction du temps pour différentes compositions de la bulle (a) et pour différentes humidités relatives (b) .	41
1.12	Confrontation des résultats théoriques du modèle de Wood avec des mesures expérimentales réalisées lors de la dissolution progressive de bulles à différentes températures [16]	42
1.13	Evolution du rayon de la bulle obtenue avec trois modèles différents [30]	44
1.14	Binarisation d'une micrographie optique obtenue sur un matériau CFRC	46
1.15	Schéma de principe de la mesure de l'atténuation ultrasonore en transmission [37]	48
1.16	Images obtenues par micro-tomographie à rayons X sur des stratifiés à différents instants d'un cycle de cuisson [44]	50
2.1	Equipement utilisé pour faire les analyses DSC	58
2.2	Balayage dynamique à ■	59

2.3	Essais DSC résiduels obtenus après un chauffage isotherme à ■ de (a) ■ min et (b) ■ min	62
2.4	Evolution du taux de polymérisation aux basses températures de cuisson et comparaison entre les résultats numériques et les mesures expérimentales	63
2.5	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation	64
2.6	Représentation schématique de la réticulation d'un polymère thermodurcissable [3]	65
2.7	Evolution des propriétés rhéologiques d'une résine thermodurcissable lors du gel [3]	65
2.8	Evolution des propriétés rhéologiques du préimprégné pour une isotherme de ■ (a). Evolution de η^* pour différentes isothermes (b). . . .	67
2.9	Evolution de la viscosité complexe en fonction de la température pour plusieurs vitesses de chauffe	68
2.10	Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction du temps pour une isotherme de ■ et différentes fréquences de sollicitation	70
2.11	Régression linéaire de l'évolution du temps de gel en fonction de la température	70
2.12	Evolution du temps de gel en fonction de la température	71
2.13	Comparaison entre les mesures de viscosité complexe et le modèle développé pour un premier cycle	73
2.14	Comparaison entre les mesures de viscosité complexe et le modèle développé pour un second cycle	73
2.15	Séchage à ■ du préimprégné	75
2.16	Étude du VER pour les essais de vieillissement humide	76
2.17	Courbes schématiques représentatives de la sorption des polymères [71]	78
2.18	Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à ■ et à différentes humidités relatives	78
2.19	Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à ■ et à différentes humidités relatives	79
2.20	Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à ■ d'humidité relative et à différentes températures	79
2.21	Point d'inflexion $M_{\infty,1}$ de la courbe obtenue sur le matériau cru à ■ et ■ d'humidité relative	80
2.22	Prédiction de l'évolution du taux de polymérisation d'échantillons crus à différentes températures donnée par le modèle de cinétique développé par Airbus Group Innovations	81
2.23	Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux	82
2.24	Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux	82
2.25	Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux	82

2.26	Evolution des coefficients de diffusion identifiés par fitting mathématique en fonction du taux de polymérisation à ■ et ■ d'humidité relative . . .	86
2.27	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ et différentes humidités relatives	89
2.28	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ et différentes humidités relatives	89
2.29	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ d'humidité relative et différentes températures	89
2.30	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à ■ et ■ d'humidité relative	90
2.31	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à ■ et ■ d'humidité relative	90
2.32	Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à ■ et ■ d'humidité relative	90
3.1	Micrographies obtenues sur les plaques 1 (a) et 2 (b)	95
3.2	Reconstruction 3D de l'échantillon à partir des tomographies	97
3.3	Images obtenues par micro-tomographie à rayons X : (a) coupe dans le plan des plis, (b) coupe dans l'épaisseur de l'échantillon et (c) superposition des coupes dans les trois dimensions	98
3.4	Verin en PEEK : (a) vue de dessus et (b) vue de dessous	101
3.5	Montage développé pour le suivi in-situ des cavités lors de la cuisson de composites CFRC	101
3.6	Mesure du gradient thermique dans l'épaisseur de l'échantillon	102
3.7	Évolution de la température et du taux de polymérisation dans l'épaisseur d'un échantillon cru lors d'une cuisson	104
3.8	Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon cru lors d'une montée en température sous une pression absolue de ■ Bar . . .	106
3.9	Évolution de la température et du taux de polymérisation dans l'épaisseur de l'échantillon mi-cuit lors de sa post-cuisson	107
3.10	Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon mi-cuit lors de sa post-cuisson sous pression atmosphérique	109
3.11	Cycle thermique et de pression utilisé pour observer in-situ l'effet de la pression sur les cavités	110
3.12	Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon cru lors de variations de pression	111
4.1	Schéma du modèle de croissance de bulle [26]	116
4.2	Représentation schématique de la bulle	118
4.3	Modélisation de l'absorption d'humidité par le matériau pour obtenir les conditions initiales du problème de croissance de bulle	124
4.4	Évolution du rayon de la porosité en fonction du temps, de la température, de la pression et de la réaction de polymérisation pour un cycle de cuisson donné	125

4.5	Schéma du modèle avec la couche limite de diffusion	127
4.6	Évolution du rayon de la porosité en considérant la couche limite de diffusion pour différents γ et $\delta = \blacksquare$	130
4.7	Évolution du rayon de la porosité en considérant la couche limite de diffusion pour différents δ , $\gamma = \blacksquare$	130
4.8	Modélisation de l'absorption d'humidité pour les différentes plaques réalisées	131
4.9	Cycles de cuisson utilisés pour la réalisation des plaques 6, 8 et 12 (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)	132
4.10	Cycle de cuisson utilisé pour la réalisation des plaques 10 et 11 (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)	133
4.11	Définition des diamètres de Fétet	134
4.12	Panorama obtenu par microscopie optique sur la plaque 6	135
4.13	Panoramas obtenus par microscopie optique sur les plaques 8 (a) et 12 (b)	136
4.14	Panoramas obtenus par microscopie optique sur les plaques 10 (a) et 11 (b)	137
4.15	Influence du paramètre γ sur l'aire finale prédite par le modèle pour chaque plaque de validation	138
4.16	Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour les plaques 6, 8 et 12 aux interfaces de résine (a) et dans les fibres (b) pour $\delta = \blacksquare$, $\gamma_{int} = \blacksquare$ et $\gamma_{fib} = \blacksquare$	140
4.17	Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour les plaques 10 et 11 aux interfaces de résine (a) et dans les fibres (b) pour $\delta = \blacksquare$, $\gamma_{int} = \blacksquare$ et $\gamma_{fib} = \blacksquare$	141
4.18	Modélisation de la sorption d'humidité pour des conditions limites hautes atelier ($\blacksquare$, $\blacksquare$ RH, $\blacksquare$ jours)	142
4.19	Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour le cycle OOA	143
4.20	Cycles de cuisson OOA (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)	144
4.21	Panorama obtenu par microscopie optique sur la plaque réalisée avec le cycle OOA	145

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques mécaniques générales des résines époxydes [2]	21
1.2	Caractéristiques mécaniques générales des fibres de carbone [2]	21
2.1	Enthalpies mesurées lors de balayages dynamiques en température à ■	60
2.2	Enthalpies résiduelles (ΔH) mesurées et taux de polymérisation associés après différents chauffages isothermes	61
2.3	Point de gel pour différentes isothermes	70
2.4	Coefficients du modèle de viscosité	73
2.5	Conditions environnementales utilisées pour les essais de vieillissement sur les échantillons crus	77
2.6	Paramètres identifiés pour les coefficients de diffusion	88
2.7	Paramètres identifiés pour les masses d'eau à saturation	88
4.1	Paramètres utilisés pour le modèle de croissance de bulle	123
4.2	Conditions de stockage utilisées pour le vieillissement humide des plaques de validation	131
4.3	Mesures des porosités situées aux interfaces riches en résine	136
4.4	Mesures des porosités situées dans le milieu fibreux	137
4.5	Identification du paramètre γ pour la modélisation de la croissance de bulles dans les interfaces riches en résine	139
4.6	Identification du paramètre γ pour la modélisation de la croissance de bulles dans le milieu fibreux	139
4.7	Étude de variabilité du modèle pour les bulles aux interfaces en fonction de la température de palier	140
4.8	Étude de variabilité du modèle pour les bulles dans les fibres en fonction de la température de palier	141

Contexte et problématique

L'utilisation des matériaux composites s'est généralisée à la plupart des domaines industriels grâce à leurs excellentes propriétés spécifiques. Dans le milieu de l'aéronautique, la nécessité d'alléger les structures et d'augmenter leur durabilité a conduit à l'introduction de plus en plus massive de composites organiques sur les pièces structurales. En effet, la diminution de masse des avions permet de réduire leur consommation en énergie, de limiter leur émission sonore et d'augmenter leur capacité de transport. La bonne durabilité des matériaux composites (entre autres : pas de problèmes d'oxydation par rapport aux métalliques) permet quant à elle de limiter les contrôles de maintenance. Ces structures de nouvelle génération ont donc un potentiel économique important.

Au cours de ces dernières années, les matériaux composites ont atteint leur maturité. Les procédés de fabrication ont été maîtrisés ainsi que les propriétés qui en découlent. Ces progrès ont autorisés la conception de pièces de fortes épaisseurs, de formes complexes et de dimensions de plus en plus grandes. Dans le domaine de l'aéronautique, ces matériaux sont par conséquent de plus en plus présents pour la fabrication de composants de voilure, de pièces primaires, etc... Leur développement est tel que l'on retrouve approximativement 50% massique de pièces structurales composites dans le dernier né de la famille Airbus, l'A350 XWB et 50% de pièces composites dans le dernier né de la famille Boeing, le 787 Dreamliner, apogée de l'introduction des composites (fuselage complet et voilure).

Les préimprégnés composés de matrice thermodurcissable (CFRC) renforcée par des fibres de carbone sont à l'heure actuelle majoritaires dans la fabrication des pièces composites aéronautiques structurales de Classe 1. Leur mise en œuvre est délicate et demande une maîtrise importante du procédé de fabrication. Lors du cycle de cuisson qui fait intervenir différentes variables (temps, température, pression et vide), plusieurs types de défauts peuvent apparaître. L'un des plus courants est la création de porosités au sein du laminé. Nous savons que les porosités affectent de manière drastique les propriétés mécaniques de la pièce et donc induisent d'importants rebuts ainsi que des coûts de réparation et de contrôle. Plusieurs raisons peuvent entraîner la croissance de porosités au sein des pièces ; l'une d'elles est la présence d'humidité dans le matériau

avant cuisson. Pendant la cuisson, si une pression trop faible est appliquée à la pièce, l'eau initialement présente dans le matériau produit des bulles de vapeur sous l'effet de la température, formant ainsi des porosités dans la pièce produite.

Tout polymère, en fonction de sa nature, absorbe une quantité plus ou moins importante d'eau lorsqu'il est exposé à une atmosphère humide. Pendant le stockage du matériau en congélateur et le drapage des plis de la future pièce, les conditions environnementales ne sont pas toujours totalement maîtrisées. Il y a donc un risque important que le matériau puisse absorber de l'humidité et développer de la porosité pendant sa polymérisation si le cycle n'est pas adapté. A l'heure actuelle, pour empêcher tout développement de porosités, les pièces composites CFRC sont fabriquées dans des autoclaves sous 10 bars relatifs de pression. Cela correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à 121 ° C (température de post-cuisson des résines thermodurcissables hautes performances de classe 121 ° C). Cependant, des accidents de cycle tels que des chutes de pression et des fuites de vide peuvent survenir et entraîner l'apparition de porosités. Par ailleurs, lors de la fabrication de pièces composites à géométries complexes, certains emplacements comme les zones à forte courbure (concave ou convexe) ou les zones de type flanc (par rapport aux semelles) peuvent ne ressentir que partiellement la pression appliquée, ce qui laisse la possibilité aux porosités de croître. Par conséquent, de manière à optimiser les coûts de fabrication, il est impératif d'optimiser la maîtrise de la santé des pièces produites. Par ailleurs, un autoclave représente un investissement important et son utilisation est très coûteuse du fait de sa consommation en azote et en électricité. De plus, les cadences de production sont limitées par le nombre d'autoclaves disponibles et leurs capacités limitées en chargement pour les grandes pièces. Une voie de réduction des coûts récurrents et non récurrents de production peut résider dans la cuisson hors autoclave des pièces. Cela représente un challenge important dans la mesure où les cinétiques de polymérisation ne sont pas vraiment adaptées aux cuissons basses pressions du fait en partie de la problématique de la porosité.

Les objectifs de cette thèse CIFRE (financée par Airbus Group Innovations et l'ANRT) sont de comprendre, caractériser et modéliser la croissance de porosités dans une pièce composite CFRC lors de sa cuisson afin de maîtriser sa santé in fine. Pour répondre à ces objectifs, ce travail de thèse est articulé en quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est réalisée sur la porosité dans les matériaux composites organiques afin de mieux comprendre la problématique scientifique et industrielle et de mettre en avant les principaux axes de recherche à suivre afin d'y répondre. Dans un premier temps, un état de l'art des travaux qui concernent l'impact des porosités sur les propriétés mécaniques des pièces composites est effectué afin de mettre en évidence l'aspect néfaste que représentent ces défauts. Dans un second temps, leurs différentes origines sont présentées afin d'orienter ces

travaux vers les porosités engendrées par l'humidité dissoute dans la résine. Par la suite sont exposés les différents modèles de croissance de bulle existants qui présentent tous des manques. Enfin, les différentes techniques utilisées pour quantifier ces défauts sont décrites de manière à déterminer les plus adaptées aux besoins de ces travaux.

Le deuxième chapitre s'attache à caractériser et à modéliser les propriétés du matériau d'étude nécessaires à la modélisation de la croissance de porosités. Dans un premier temps, un modèle de cinétique de polymérisation développé par AGI est validé. Dans un second temps ; un modèle de température de transition vitreuse, un modèle de viscosité ainsi qu'un modèle d'absorption d'humidité sont établis. Ces travaux permettent de quantifier la dépendance entre le taux de polymérisation de la résine et les propriétés diffusives du matériau.

Le troisième chapitre se concentre quant à lui sur la compréhension des phénomènes agissant lors du développement des porosités. Pour cela, des études sont réalisées par microscopie optique et par microtomographie à rayons X sur différentes plaques. Elles permettent de démontrer l'effet de l'humidité sur la création de porosités et de déterminer la géométrie et la localisation de ces défauts. Enfin, une nouvelle expérience (représentant une innovation majeure) a été conçue et menée afin d'observer le développement des porosités en trois dimensions et in-situ lors de la cuisson d'une pièce composite. Ce chapitre permet de valider les hypothèses principales à considérer lors de la modélisation de la croissance de porosités.

Enfin le quatrième et dernier chapitre présente un modèle quantitatif et fiable de croissance de bulle. Pour cela, une nouvelle approche qui tient compte des phénomènes thermo-mécaniques et diffusifs est proposée. Les résultats obtenus à partir de ce nouveau modèle sont ensuite confrontés à plusieurs cas expérimentaux ; ce qui permet de le valider.

Chapitre 1

État de l'art

Ce chapitre présente une synthèse de différents travaux de recherche disponibles dans la littérature et relatifs à la problématique de la porosité dans les matériaux composites. Ses objectifs sont de présenter les effets néfastes qu'apporte la présence de ces défauts au sein d'une pièce composite et de comprendre les phénomènes qui provoquent leur création ainsi que leur développement lors de la fabrication de la pièce.

Le but de ces travaux de thèse ; à savoir la construction d'un outil prédictif quantitatif de porosité lors de la cuisson d'une pièce composite aéronautique hautes performances ; est un sujet primordial pour Airbus. L'accent est donc mis sur l'étude des modèles physiques de croissance de bulle existants ainsi que sur l'étude expérimentale des porosités et de la manière dont elles se développent. Par la suite, ces travaux se concentrent sur les phénomènes agissants lors de la fabrication en autoclave de stratifiés composés de préimprégné à matrice thermodurcissable et à fibres de carbone.

Dans un premier temps, une présentation du matériau d'étude et du procédé de fabrication associé est réalisée. La problématique d'apparition des porosités au sein des pièces fabriquées est ainsi mise en avant.

Dans un second temps, une synthèse des travaux concernant les effets négatifs qu'apportent les porosités sur les propriétés mécaniques des pièces composites est détaillée pour mieux considérer le caractère critique de ces travaux de thèse.

Ensuite, un état des lieux des causes pouvant entraîner l'apparition de micro-cavités au sein du matériau lors de la mise en œuvre des préimprégnés est dressé.

La quatrième partie présente les mécanismes entraînant la croissance ou la dissolution des micro-cavités présentes à l'état initial dans le matériau pendant l'étape de cuisson de la pièce. Différents modèles physiques de croissance de bulle présents dans la littérature sont alors énoncés.

Enfin, les différentes méthodes d'observation et de quantification des porosités sont exposées.

En conclusion de ce chapitre une synthèse des travaux, tant expérimentaux que numériques à effectuer lors de cette thèse, est mise en évidence par rapport aux développements existants.

1.1 Généralités sur les préimprégnés thermodurcissables

Les matériaux composites

Un matériau composite est défini comme un produit solide composé de deux phases non miscibles ayant une forte capacité d'adhésion. L'une d'elle, appelée "renfort", est un matériau résistant qui se présente sous forme granulaire, fibreuse, ou lamellaire. L'autre est un matériau de liaison appelé "matrice" dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. Le renfort est noyé dans la matrice. Ainsi, les qualités respectives des deux composants se complètent et on obtient un matériau aux propriétés physiques améliorées [1]. Ce dernier est hétérogène et fortement anisotrope, notamment dans le cas d'un renfort fibreux, ce qui signifie que ses propriétés mécaniques dépendent de la direction selon laquelle on le sollicite. Dans une pièce composite, le renfort est un matériau résistant qui contribue aux propriétés mécaniques du composite. Il supportera la plus grosse partie des efforts. La matrice quant à elle a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort et d'assurer sa protection vis-à-vis des diverses conditions environnementales (corrosion, vieillissement humide, température, skydrol). Enfin, elle permet de donner la forme voulue au produit réalisé.

De nombreux types de matrice et de renfort existent et sont largement présentés dans la littérature [1, 2]. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la présentation des matériaux préimprégnés à matrice thermodurcissables époxy renforcée par des fibres longues de carbone unidirectionnelles. Le matériau utilisé dans ces travaux de thèse en fait d'ailleurs partie. Ce dernier est un matériau hautes performances de classe aéronautique fabriqué par Hexcel. Il est couramment utilisé dans la fabrication de pièces aéronautiques par AIRBUS.

Les résines thermodurcissables

Malgré le développement de plus en plus important des résines thermoplastiques, l'utilisation des thermodurcissables reste majoritaire dans le domaine aéronautique.

Ces résines se présentent à l'état initial sous la forme d'un fluide visqueux ($1E4Pa.s^{-1}$) à l'inverse des résines thermoplastiques. L'action de la chaleur et/ou de catalyseurs

et/ou de durcisseurs permet d'amorcer la réaction chimique de polymérisation. Celle-ci correspond à la création de liaisons covalentes entre les molécules courtes (monomères) et permet d'obtenir des chaînes macromoléculaires constituant un réseau mono ou tri-dimensionnel [3]. Lors de la mise en œuvre de ces résines, le produit de base qui était liquide devient solide. Cette réaction est irréversible, il n'est plus possible de ramollir la pièce par chauffage une fois qu'elle est polymérisée.

Les résines thermodurcissables les plus utilisées dans le domaine aéronautique sont les résines époxydes. Leurs très bonnes propriétés mécaniques (Tableau 1.1) et leur bonne compatibilité avec les fibres de carbone ou de verre en font les matrices des composites à hautes performances [2]. Toutefois, leur coût est relativement élevé et elles nécessitent des cycles de cuisson assez longs à des températures élevées (jusqu'à 190 °C).

Masse volumique	1100 à 1500 $kg.m^{-3}$
Module d'élasticité en traction	3 à 5 GPa
Contrainte à la rupture en traction	60 à 80 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	100 à 150 MPa
Allongement à la rupture	2 à 5 %
Résistance au cisaillement	30 à 50 MPa
Température de fléchissement sous charge	290 °C

Tableau 1.1 – Caractéristiques mécaniques générales des résines époxydes [2]

Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont réalisées à partir d'un précurseur présenté sous la forme de filaments réticulés. Actuellement, on utilise surtout des fibres acryliques obtenues à partir du polyacrylonitrile (PAN). Ce précurseur va subir une décomposition thermique sans fusion des fibres aboutissant à une graphitisation qui provoque une réorganisation des réseaux hexagonaux de carbone suivant l'axe des fibres.

Caractéristiques	Carbone haute résistance	Carbone haut module
Masse volumique	1750 $kg.m^{-3}$	1810 $kg.m^{-3}$
Module d'Young	230 GPa	400 GPa
Contrainte à la rupture	3000 – 4000 MPa	2800 MPa

Tableau 1.2 – Caractéristiques mécaniques générales des fibres de carbone [2]

Les fibres de carbone possèdent de très bonnes propriétés spécifiques (Tableau 1.2). C'est pourquoi elles sont très utilisées dans l'élaboration des pièces structurales aéronautiques. De plus, elles disposent d'une très bonne tenue en température. Leurs caractéristiques mécaniques sont maintenues jusqu'à 1500°C en atmosphère non oxy-

nant. Elles sont par conséquent utilisées pour la fabrication des tuyères de fusée, des plaquettes de freins, etc.

Les préimprégnés

Un préimprégné est un semi-produit qui est constitué d'un renfort déjà imprégné par la matrice. Il peut être drapé directement sur un moule sans passer de nouveau par une étape d'imprégnation. Ces semi-produits permettent une manipulation simplifiée, une possibilité d'automatisation par le biais de machines à draper et un meilleur contrôle du taux de fibres dans la pièce composite finale. Ils permettent donc d'obtenir des composites à hautes performances mécaniques et sont, par conséquent, très utilisés dans le milieu aéronautique.

La fabrication d'un préimprégné se fait suivant le schéma de principe de la figure 1.1 [2]. Le tissu est déroulé lentement et passe dans un bain de résine diluée dans un solvant afin d'imprégner le renfort. Le tissu passe ensuite entre des rouleaux essoreurs qui permettent d'enlever l'excédent de résine et ainsi de contrôler le taux de fibres. Il passe ensuite dans un four afin d'éliminer une grande partie des solvants et d'amorcer la polymérisation. Enfin le matériau est refroidi pour stopper la polymérisation et enroulé entre deux séparateurs sur un rouleau afin d'obtenir un rouleau de préimprégné.

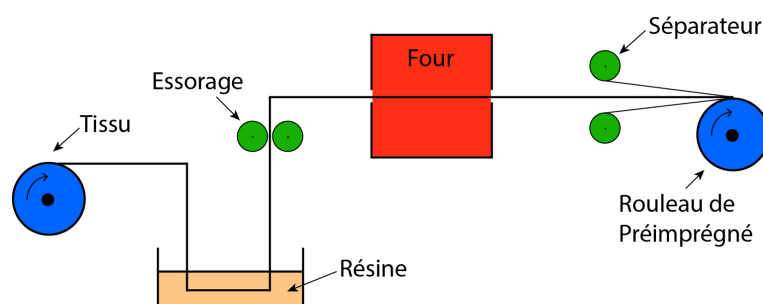


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de l'élaboration d'un préimprégné

Mise en œuvre des préimprégnés en autoclave

La mise en œuvre des matériaux préimprégnés se déroule en trois étapes [4] :

- Le drapage : L'étape de drapage peut se faire manuellement ou bien de manière automatisée à l'aide de machines de placement de fibres (figure 1.2). Elle consiste à venir réaliser un stratifié en empilant les unes sur les autres différentes couches de préimprégné, appelées plis, en orientant les fibres dans les directions souhaitées. Des compactages sous vide sont régulièrement nécessaires afin d'enlever l'air piégé mécaniquement entre les différents plis.
- Montage de cuisson : La cuisson en autoclave nécessite de réaliser une poche à vide sur la pièce afin que celle-ci ressente un différentiel de pression et soit ainsi



FIGURE 1.2 – Machine automatique de drapage [5]

comprimée contre le moule. Différents tissus d'environnement sont nécessaires à cette mise sous vide. Ils sont placés de chaque côté du stratifié comme le montre la figure 1.3. Chaque tissu a un rôle particulier comme le drainage, le démoulage, etc.

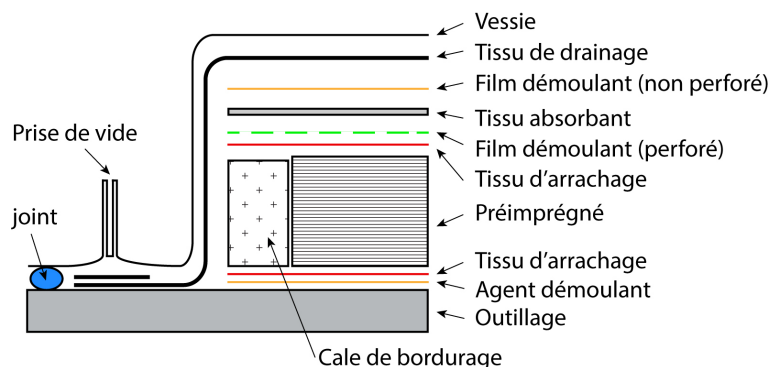


FIGURE 1.3 – Empilement des produits d'environnement nécessaires à un dispositif de mise sous vide [4]

- La cuisson : Une fois que le stratifié est drapé et mis sous vide, l'ensemble du montage est disposé dans un autoclave afin de polymériser la pièce sous pression. La cuisson des pièces composites thermodurcissables hautes performances se fait à hautes températures ($\simeq 180^\circ \text{C}$) afin de polymériser totalement la matrice. Elle doit se faire aussi sous pression afin d'éviter le développement de défauts dans la pièce appelés "porosités". Ces hautes températures couplées à la pression imposent le remplissage de l'autoclave par un mélange constitué d'azote et d'oxygène afin d'éviter tout risque de combustion. Comme le montre la figure 1.4, des autoclaves de taille importante existent afin de fabriquer des pièces structurales de grandes

dimensions (fuselage, caisson central de voilure, keel beam, etc...). Ce moyen de fabrication est très coûteux en terme d'investissement mais aussi en terme de fonctionnement.

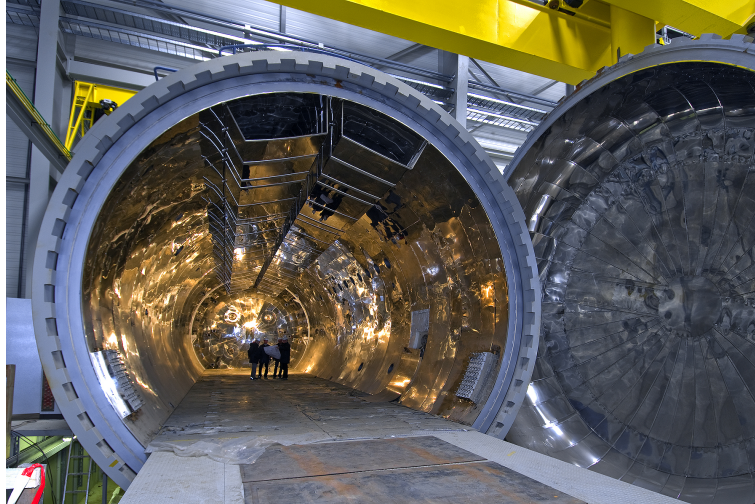


FIGURE 1.4 – Autoclave pour cuire le fuselage de l’Airbus A350 à Nordenham [5]

1.2 Impacts des porosités sur les propriétés mécaniques des composites

Lors de la fabrication de pièces composites, un des défauts les plus courants est l’apparition de porosités au sein du stratifié (comme on peut le voir sur la figure 1.5). Les porosités qui apparaissent en noir sur cette image sont des inclusions gazeuses présentes au sein du matériau. Elles affectent de manière importante les propriétés mécaniques de la pièce composite. Leur impact sur ces propriétés a fait l’objet de nombreux travaux. Tous affirment qu’au-dessus d’un certain taux volumique critique (compris entre 1% et 4% selon le matériau) on constate une chute brutale des propriétés mécaniques allant jusqu’à 10% pour certaines d’entre elles pour 1% volumique de porosité [6, 7, 8, 9, 10, 11]. En-dessous de ce taux critique, les propriétés mécaniques semblent peu affectées si les porosités sont réparties de manière homogène dans le matériau.

Toutes ces études montrent que les propriétés en traction longitudinale de stratifiés unidirectionnels sont peu affectées à l’inverse des propriétés en traction transverse. Ce comportement peut s’expliquer par la direction du chargement mécanique dans le stratifié. Dans le cas de la traction longitudinale, les fibres supportent la majorité du chargement alors que dans le cas de la traction transverse, tous les composants (renfort, matrice et interfaces) supportent un chargement égal [7]. Comme les porosités sont en majorité situées aux interplis et aux interfaces fibres/matrice, les chargements sollicitant les interplis et les interfaces seront plus dommageables. Par conséquent, les

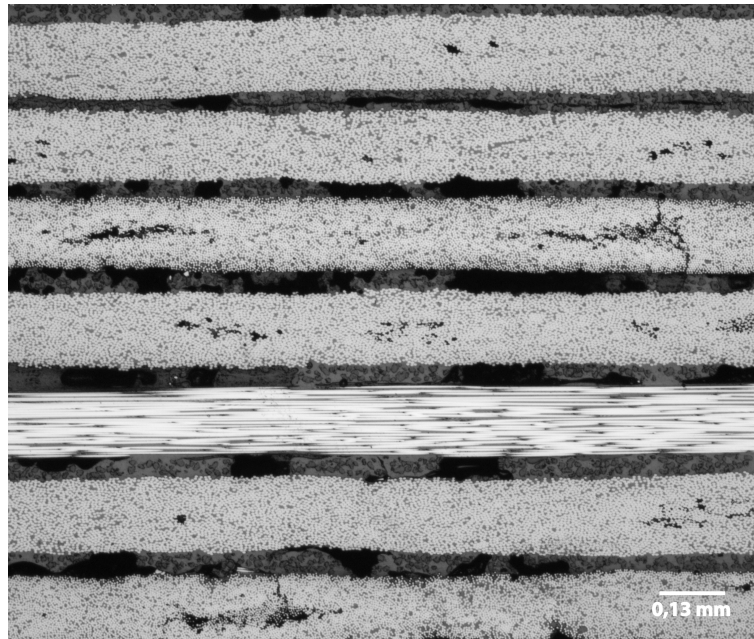


FIGURE 1.5 – Micrographie d'un stratifié comportant des porosités

propriétés telles que la résistance au cisaillement interlaminaire, noté ILSS (Interlaminar Shear Strength), la résistance à la compression et la résistance à la flexion diminuent fortement quand le taux de porosités augmente [6, 7, 9, 10]. En résumé, les propriétés pilotées par le renfort sont peu affectées par la présence de porosités alors que celles liées à la matrice sont fortement affaiblies. La résistance au cisaillement interlaminaire semble être la propriété la plus sensible à la présence de porosités comme le montre la figure 1.6. Elle constitue donc la propriété la plus étudiée dans la littérature. Certains auteurs [6, 9] observent une diminution de l'ILSS proche de 50% quand le taux de porosités atteint les 12%. En moyenne, la chute de cette propriété est estimée à 5% par unité volumique de porosités pour les stratifiés carbone/époxy. D'après Wisnom [9], cette diminution s'explique par une réduction de la section transversale, elle-même causée par la distribution de porosités et à l'initiation de fissure engendrée par les plus gros défauts. De plus, il indique que la présence de porosités diminue la surface de contact entre les fibres et la matrice. Cela favorisant la rupture de la pièce en cisaillement interlaminaire.

Différentes études [8, 11] mettent aussi en avant la diminution des performances en fatigue quand le taux de porosités augmente. Chambers [11] montre une réduction du nombre de cycles effectués en flexion de 66% quand le taux de porosités est de 3%. Almeida [8], quant à lui, estime que la durée de vie d'un stratifié carbone/époxy soumis à un chargement en flexion dynamique est divisée par 10 quand son taux volumique de porosités atteint 6%. La réduction des propriétés en fatigue est principalement liée à l'initiation et à la propagation de fissures aux interplis riches en résine. Ces phénomènes sont favorisés par la présence de porosités et engendrent des délaminages.

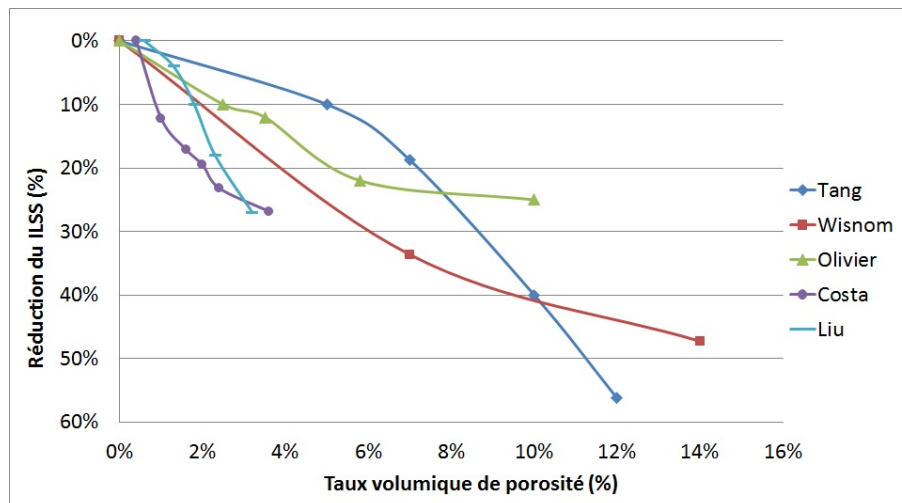


FIGURE 1.6 – Réduction de l'ILSS en fonction du taux de porosités pour des matériaux composites carbon/époxy [6, 7, 9, 10]

Des disparités sont observées, suivant les études considérées, essentiellement à cause des natures différentes des matériaux (diverses fibres et résines). De plus, si deux stratifiés de même nature sont fabriqués de la même manière et que leur taux de porosités est identique, des différences peuvent être observées dans leur comportement mécanique. Le taux de porosités est une information volumique ; il ne donne pas la distribution des porosités ou leurs tailles respectives qui peuvent être très différentes pour un même taux. Certaines études ont montré que la forme et la répartition des porosités influent directement sur l'initiation et la propagation de fissures [10]. Elles mettent également en avant que la probabilité de présence de défauts de taille critique (aire $> 0,03\text{mm}^2$) est corrélée avec la probabilité d'obtenir un effet dommageable sur les propriétés mécaniques [11]. D'après Chambers, la corrélation entre l'augmentation du taux de porosités et une diminution des propriétés mécaniques est liée au fait que l'augmentation du taux de porosité augmente la probabilité de présence de défauts de taille critique. Il est donc important de ne pas se limiter à la simple étude de l'effet du taux de porosités pour caractériser les effets des porosités sur les propriétés mécaniques. Il faut aussi étudier les effets apportés par leurs répartitions, leurs tailles et leurs formes.

Il faut cependant rester prudent avec les résultats donnés par tous ces travaux. En effet, à partir d'un certain taux volumique de porosités ($\simeq 3\%$) la probabilité de présence de délaminages dans le stratifié est importante. La chute des propriétés mécaniques observée sera alors en majeure partie liée à ces défauts critiques et non aux porosités. Sachant que les taux de porosités admissibles en aéronautique sont inférieurs à 1% (atténuation ultrasonore de 6dB), il est préférable de se concentrer sur l'impact des taux de porosités se situant aux alentours de cette valeur seuil. De plus, certains auteurs [9, 10] ont provoqué la création de porosités en introduisant avant cuisson des défauts (filaments de PTFE, eau vaporisée entre les plis) dans leurs laminés. Ces

études sortent alors du contexte réel de la croissance de porosités lors de cuisson de pièces composites.

Il est difficile de prévoir de manière théorique l'impact des porosités sur les propriétés mécaniques car leurs formes et leurs distributions sont irrégulières. Toutefois, Almeida [8] modifie et utilise le critère de Mar-Lin pour modéliser la résistance mécanique d'un stratifié poreux. Pour cela, la propagation d'une fissure initiée à l'interface fibre/matrice par les porosités est supposée être la cause de la rupture. La relation empirique suivante est ainsi établie :

$$\sigma_f = H(\alpha)^{-m} \quad (1.1)$$

Où σ_f représente la contrainte à la rupture, H la ténacité du matériau, m l'ordre de la singularité de la contrainte et α le coefficient d'absorption ultrasonore qui est directement corrélé aux taux volumiques de porosités mesurés en parallèle selon les normes ASTM (D2734).

L'équation (1.1) prédit une résistance infinie lorsque le matériau ne comporte pas de porosités. En supposant qu'en dessous d'un taux critique de porosités les propriétés mécaniques ne sont pas affectées, le critère est modifié de la manière suivante [8] :

$$\sigma_f = \begin{cases} \sigma_{F0} & \text{si } \alpha \leq \alpha_{cr} \\ H(\alpha)^{-m} & \text{si } \alpha > \alpha_{cr} \end{cases} \quad (1.2)$$

Avec σ_{F0} la contrainte à rupture d'un stratifié avec très peu de porosités et α_{cr} le taux critique de porosités défini comme suit :

$$\log(\alpha_{cr}) = -\frac{1}{m} \log\left(\frac{\sigma_{F0}}{H}\right) \quad (1.3)$$

Une bonne corrélation est alors obtenue entre la résistance à la rupture en cisaillement interlaminaire déterminée expérimentalement et par modélisation comme on peut le voir sur la figure 1.7. Costa [10] utilise à son tour ce critère et trouve également des résultats en accord avec ses mesures expérimentales. Cependant, la mesure de la résistance au cisaillement interlaminaire n'est pas utilisée par Airbus pour dimensionner ses pièces, ce qui limite l'utilisation de ce modèle.

Almeida [8] a étendu ce critère à la prédiction de la durée de vie en fatigue d'un stratifié soumis à un chargement en flexion dynamique. Il introduit la relation suivante :

$$\begin{cases} \log(N) = 9,1 \left(1 - \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{F0}}\right) & \text{si } \alpha \leq \alpha_{cr} \\ \log(N) = 9,1 \left(1 - \frac{\sigma_{max}}{H(\alpha)^{-m}}\right) & \text{si } \alpha > \alpha_{cr} \end{cases} \quad (1.4)$$

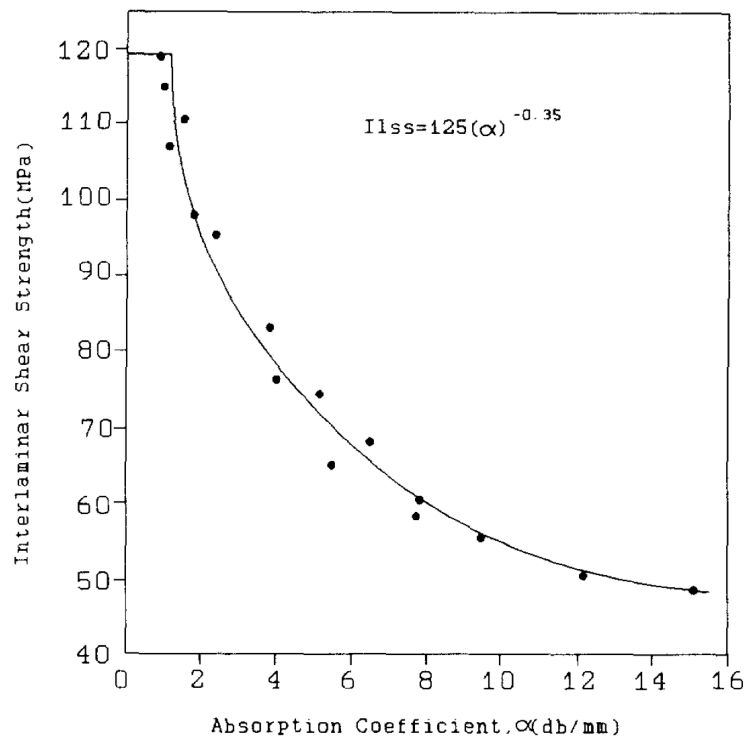


FIGURE 1.7 – Prédiction et mesure de la résistance au cisaillement interlaminaire d'un stratifié carbone / époxy en fonction du coefficient d'absorption ultrasonore [8]

Avec N l'espérance de vie du stratifié en chargement dynamique et σ_{max} la contrainte de flexion maximale appliquée. De nouveau, une bonne corrélation est obtenue entre les prédictions et les résultats expérimentaux.

Ces critères permettent d'obtenir rapidement des informations importantes sur les effets apportés aux propriétés mécaniques des stratifiés par la présence de porosités dans le cas de tailles, de formes et d'une répartition homogènes.

En résumé, il est admis qu'une augmentation du taux volumique de porosités dans un stratifié composite provoque une diminution de ses propriétés mécaniques en chargement statique et dynamique. C'est pourquoi, dans le milieu aéronautique une pièce composite structurale comportant un taux volumique de porosités supérieur à 1% doit faire l'objet de demandes de dérogations et dans certains cas être rebutée. La compréhension et la maîtrise du développement de ces défauts sont donc indispensables pour optimiser la santé des pièces produites et pour réduire in fine les coûts de fabrication en diminuant le nombre de contrôles qualité et de rebuts. On comprend dès lors l'intérêt du présent travail de thèse qui s'inscrit dans l'optique d'une contribution à une meilleure prédiction de l'état de santé de la matière.

1.3 Création des porosités durant la cuisson

Les phénomènes agissants sur la création et le développement des porosités dépendent du procédé de fabrication considéré. Il faut bien différencier la porosité créée dans les procédés faisant intervenir l'écoulement d'un front de résine au sein d'un renfort sec (RTM, infusion) et la porosité créée dans les préimprégnés. Dans ce chapitre, un état de l'art des phénomènes agissant uniquement lors de la mise en œuvre de préimprégnés est réalisé.

Les mécanismes participants à la création et l'évolution des porosités dans les stratifiés produits à partir de préimprégnés ne sont pas encore totalement connus. De plus, plusieurs avis concernant l'origine des porosités s'affrontent encore. Tous sont d'accord sur le fait que les porosités sont le résultat de la croissance de microcavités présentes dans le matériau à l'état initial. Ces dernières évoluent lors de la cuisson sous l'effet de la température, de la pression, du temps et de la réaction de polymérisation pour former des porosités. Certains auteurs [12, 13, 7, 14, 15] pensent que ces microcavités sont majoritairement originaires de volatils dissouts dans la résine et en particulier de l'humidité. D'autres [16, 10, 17, 18] évoquent aussi le rôle possible d'air piégé mécaniquement dans le stratifié.

1.3.1 Air piégé mécaniquement

La création de porosités par emprisonnement mécanique d'air peut se faire de différentes manières. Tout d'abord, lors de la fabrication de la résine, celle-ci est mélangée ce qui peut entraîner et dissoudre de l'air dans la résine. Durant la cuisson, sous l'effet de la chaleur, cet air en solution peut se désaturer de la résine et former des porosités.

En deuxième lieu, lors de la fabrication du préimprégné, des défauts d'imprégnation peuvent arriver et entraîner l'apparition de micro-porosités au sein des mèches et/ou des macro-porosités entre les torons.

Enfin, d'autres porosités peuvent être liées au drapage, qu'il soit manuel ou automatique. Lors de cette étape, des microcavités gazeuses sont observées lorsqu'une fibre est rompue, lors d'une pliure, lors d'un chevauchement de plis ou bien lors d'un décalage entre deux nappes de préimprégné. De plus, lors de la superposition des différents plis, des poches de gaz peuvent rester coincées aux interfaces. Des compactages réguliers sous vide sont prévus à cet effet, mais des défauts peuvent survenir et induire la présence d'inclusions gazeuses au sein du stratifié.

Aujourd'hui, les procédés de fabrication du préimprégné sont de plus en plus maîtrisés et l'utilisation des robots de drapage réduit fortement les risques de création de

porosité par voie mécanique.

1.3.2 Volatils dissouts dans la résine

La cause à priori la plus dommageable concernant la création de porosités est la présence de volatils au sein du matériau. Certains auteurs [14, 15] se sont intéressés à la nature de ces volatils. Pour cela, ils ont réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) et de la spectroscopie de masse sur des matériaux préimprégnés constitués de résine thermodurcissable et de fibres de carbone. Les résultats montrent que les volatils s'échappant lors de la chauffe sont de l'eau et des alcools. Cependant, les alcools semblent représenter une quantité très faible des volatils détectés. Ceux ayant pu être observés sont liés à l'évaporation de solvants présents dans le matériau. Effectivement, lors de l'imprégnation des préimprégnés par voie solvant, une quantité de ces produits chimiques peut rester dans le matériau.

En ce qui concerne l'eau, de nombreuses études [19, 20, 21] ont déjà montré la capacité des résines thermodurcissables à absorber de l'humidité lorsqu'elles sont exposées à un environnement humide. Celle-ci a donc pu être absorbée par la résine lors des étapes de fabrication et plus particulièrement lors des étapes de stockage en congélateur et de drapage, où les conditions environnementales ne sont pas toujours maîtrisées. Grunfelder [14] a confirmé le rôle de l'humidité sur la création de porosités en réalisant différentes plaques suivant le même cycle de cuisson uniquement sous vide. Les plis de chaque plaque ont subi avant cuisson différents vieillissements humides en enceinte climatique. Ils ont été exposés pendant 24h à 35 ° C et à 70%, 80% ou 90% d'humidité relative (RH). Les résultats sont probants car un taux volumique de porosités de $2,62 \pm 0,48\%$ est mesuré pour la plaque vieillie à 90% de RH alors qu'il est seulement de $0,08 \pm 0,08\%$ pour la plaque exposée à 70% de RH comme on peut le voir sur la figure 1.8.

1.3.3 Nucléation

A l'inverse des porosités créées par emprisonnement mécanique d'air, celles formées par les volatils dissouts dans la résine font intervenir les phénomènes de nucléation qui peuvent être initiés par une augmentation de la température ou par une décompression rapide. La nucléation de germes initiateurs de bulles peut intervenir de manière homogène dans la résine ou bien de manière hétérogène aux interfaces résine/fibres ou résine/particules.

Une rapide décompression ou une augmentation de la température provoque la diffusion des molécules de gaz dissoutes dans la résine. Celles-ci peuvent ainsi se rencontrer

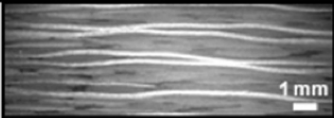
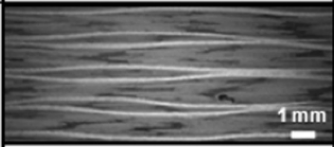
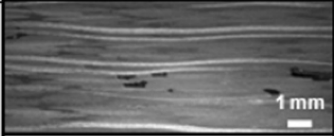
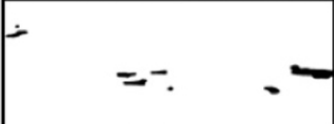
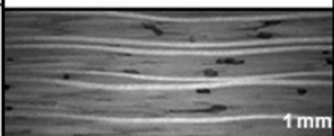
VBO Laminates		Void Content (Vol %)	Thickness (mm)
As Received		<<.1	5.08 ± .01
			
70% RH		.08 ± .08	5.13 ± .01
			
80% RH		1.00 ± .29	5.31 ± .05
			
90% RH		2.62 ± .48	5.48 ± .02
			

FIGURE 1.8 – Micrographies et analyses d’images de stratifiés stockés sous différentes humidités relatives et cuits uniquement sous vide (VBO process) [14]

et se regrouper sous forme d’agglomérats d’autant plus facilement que leur concentration est élevée. Lorsque ces agglomérats atteignent une taille critique, ils grandissent alors jusqu’à une taille macroscopique sans entrave et deviennent ainsi des germes pour la croissance des porosités [22]. De nombreux travaux présentent des théories concernant la nucléation mais seul un aperçu des travaux présentés par [23, 22, 24, 25] et plus particulièrement par [12] seront exposés dans ce chapitre.

La nucléation homogène est décrite par la théorie classique de la nucléation présentée initialement par Volmer (1926). Elle traduit la vitesse I de formation d’un nucléus de taille critique formé par la vapeur idéale (air ou eau) au-travers de l’équation suivante :

$$I = \left[\frac{P^*}{(2\pi MkT)^{1/2}} \right] 4\pi r^{*2} \exp \left[-\frac{\Delta F^*}{kT} \right] \quad (1.5)$$

Avec :

P^* : Pression de vapeur d'eau, d'air ou du mélange total (air et eau)

M : Masse molaire de la phase vapeur

k : Constante de Boltzmann

T : Température

r^* : Rayon critique du nucléus

n : Quantité de matière dans le nucléus

ΔF^* : Énergie libre maximale entravant la nucléation

Les expressions des valeurs critiques r^* et ΔF^* sont données par :

$$r^* = -\frac{2\Gamma}{\Delta F_v} \quad (1.6)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\Gamma^3}{3(\Delta F_v)^2} \quad (1.7)$$

Où ΔF_v représente la variation d'énergie libre par unité de volume pour la transition de phase considérée (air dissout, eau à air ou vapeur d'eau) et Γ est la tension de surface entre la résine et le nucléus.

ΔF_v peut être approximé par :

$$\Delta F_v = \Delta H_v \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \quad (1.8)$$

Où ΔH_v est l'enthalpie de transition entre les deux phases, T_0 est la température de transition à l'équilibre et T est la température actuelle du système.

D'après ce modèle, la nucléation produit des germes de rayon critique r^* , qui à cette taille limite sont en équilibre instable et peuvent soit croître si une molécule leur est rajoutée soit se dissoudre si une molécule leur est enlevée [25].

Le mécanisme de nucléation homogène décrit précédemment est très rare lors de la fabrication de pièces composites aéronautiques. En effet, il est impossible d'éliminer tous les corps étrangers (poussière, défauts, etc...) et le matériaux est fortement

hétérogène avec la présence de fibres et de possibles charges. La nucléation va alors se produire au contact de ces corps étrangers que l'on appellera substrats. On parlera alors de nucléation hétérogène [23]. L'effet d'un substrat est de minimiser l'énergie libre critique ΔF^* . Par conséquent, seule l'équation (1.7) est modifiée et devient :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma_{sv}^3}{3(\Delta F_v)^2} \frac{(2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2}{4} \quad (1.9)$$

Où γ_{sv} est la tension de surface entre le nucléus et le substrat et Θ est l'angle de contact entre le nucléus et le substrat. $\cos\Theta$ étant inférieur à 1, la nucléation hétérogène se produira plus facilement que la nucléation homogène.

L'équation (1.5) met en évidence que la température, la tension de surface et la pression jouent des rôles prédominants dans la vitesse d'apparition des germes. La formation de porosités par nucléation lors de la cuisson est une hypothèse réaliste sachant que le système subit une variation de pression et de température, notamment si le matériau contient des espèces diffusantes telles que des solvants ou de l'humidité. Toutefois, l'identification des paramètres de ce modèle est très compliquée surtout dans le cas d'un matériau fortement hétérogène. Cela limite donc considérablement son utilisation pour le problème de la croissance de porosité lors de la cuisson de pièces composites CFRC. De plus, ce modèle est valable seulement pour une température constante, or ce n'est naturellement pas le cas lors de la cuisson de pièces composites.

1.4 Évolution des porosités lors de la cuisson et modélisation

Une fois présent dans le matériau, les germes créés par nucléation et les micro-bulles piégées mécaniquement vont grandir ou se dissoudre en fonction de plusieurs facteurs tels que la température ou la pression. La croissance va avoir lieu par diffusion d'air ou de vapeur d'eau ou par coalescence avec des microcavités voisines. La dissolution, quant à elle, interviendra si une modification de la température et de la pression provoque une augmentation de la solubilité dans la résine. Campbell [13] propose un scénario intéressant concernant le développement des porosités lors de la cuisson de pièces composites CFRC. Pendant la cuisson, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la pression de vapeur saturante des volatils présents dans le matériau. Si elle dépasse la pression hydrostatique ressentie par la résine, cela entraîne la croissance de porosités. Au contraire, comme l'indique Wood [16], lorsque la pression hydrostatique dépasse la pression de vapeur saturante de la porosité, les volatils sont progressivement

dissouts dans la résine environnante ce qui provoque l'écrasement des porosités. Il indique que la seule solution pour faire disparaître les porosités est de solubiliser les gaz contenus dans les porosités. Enfin, lorsque la viscosité de la résine augmente de manière drastique, autrement dit quand le gel de la résine intervient, les porosités se retrouvent piégées dans la matrice [13]. Comme l'humidité est le volatil le plus présent dans les préimprégnés réalisés par voie hot-melt, la quantité d'eau absorbée par le matériau détermine la pression partielle des volatils pendant la cuisson [13]. Par conséquent, une plus grande teneur en eau implique une pression partielle de volatils plus importante qui augmentera avec la température. Si elle dépasse la pression hydrostatique de la résine environnante, cela entraînera la croissance de porosités dans le matériau tant que la résine est un fluide. De plus, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de diffusion d'eau entre la résine et les porosités, provoquant une modification de quantité de matière à l'intérieur des bulles et donc une modification de leur pression interne. A l'inverse, quand la pression hydrostatique de la résine dépasse la pression interne des porosités, le gradient de concentration d'eau entre la résine et la bulle s'inverse ce qui provoque la dissolution dans la résine de l'eau contenue dans les bulles, impliquant la diminution des porosités [16].

Afin de modéliser ces phénomènes, il est important de traduire mathématiquement les effets de tous ces paramètres. Pour cela, de nombreux travaux se sont concentrés sur le comportement d'une unique bulle sphérique entourée d'un liquide saturé en espèces diffusantes en accord avec le schéma 4.1.

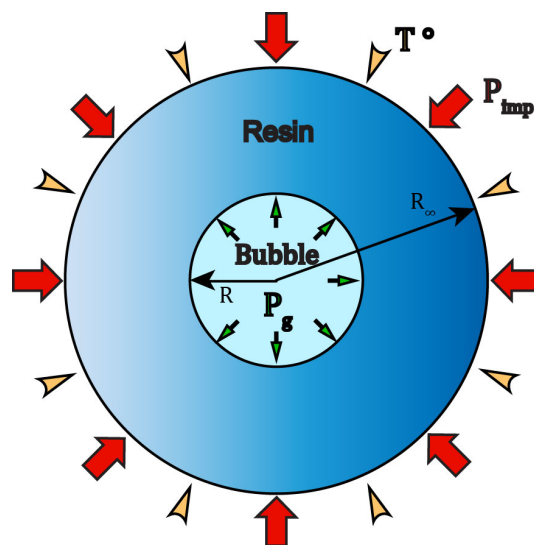


FIGURE 1.9 – Schéma d'une bulle sphérique entourée de résine [26]

1.4.1 Stabilité de la bulle à l'équilibre

L'équation de Laplace est largement utilisée pour décrire l'équilibre mécanique d'une bulle située dans un milieu environnant. Celle-ci lie la courbure locale de la bulle à la différence de pression existant entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle. Dans le cas d'une bulle sphérique, l'équation de Laplace est la suivante :

$$P_g - P_{imp} = \frac{2\Gamma}{R} \quad (1.10)$$

avec :

P_g : Pression dans la bulle (Pa)

P_{imp} : Pression à l'extérieur de la bulle (Pa)

Γ : Tension de surface ($N.m^{-1}$)

R : Rayon de la bulle (m)

La démonstration complète de cette loi peut être trouvée dans les travaux de Bruchon [27]. L'équation (1.10) permet d'obtenir les conditions initiales de la bulle correspondants aux conditions d'équilibre de la microcavité créée par nucléation ou par emprisonnement mécanique d'air.

1.4.2 Croissance par diffusion

Précédemment, on a considéré la stabilité de la bulle à l'équilibre. Or, les phénomènes de diffusion sont fonction du temps. Il en est de même pour les procédés de fabrication des pièces composites qui imposent des variations de température et de pression. Il est donc impératif de traiter la croissance des porosités en fonction de sa dépendance au temps.

En 1949, un premier modèle décrivant l'évolution d'une bulle de gaz entourée d'un liquide a été développé par Epstein et Plesset [28]. Ces travaux cherchaient à estimer rapidement le diamètre d'une bulle de gaz lorsque celle-ci apparaissait dans une solution sur-saturée ou sous-saturée en espèce diffusante. En basant leur approche sur les phénomènes de diffusion (par conséquent sur les lois de Fick) et en supposant la bulle sphérique et immobile, des solutions analytiques qualitatives ont pu être trouvées.

Les lois de Fick ainsi que l'expression du flux diffusif à la surface de la bulle ont permis l'expression de la variation de masse dans la bulle selon l'expression suivante :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_R \quad (1.11)$$

avec m la masse, t le temps, D le coefficient de diffusion, C la concentration en espèce diffusante et r la coordonnée radiale.

Par analogie avec le problème de conduction thermique, une solution analytique approximative a été établie pour la variation de concentration selon la coordonnée radiale :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_R = (C_0 - C_s) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^2} \right\} \quad (1.12)$$

avec C_0 la concentration initiale en espèce diffusante du système et C_s la concentration à l'instant t .

L'expression de la densité du gaz ρ permet de nouveau d'exprimer la variation de masse dans la bulle :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \rho \left(\frac{dR}{dt} \right) \quad (1.13)$$

En couplant les équations (1.11, 1.12 et 1.13), on peut exprimer la variation du rayon R de la bulle avec le temps :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D(C_0 - C_s)}{\rho} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \right\} \quad (1.14)$$

Bien que théoriques, les résultats obtenus montrent une croissance linéaire du rayon de la bulle en fonction de la racine du temps lorsque celle-ci est entourée d'une solution sur-saturée et une dissolution parabolique lorsque la bulle est entourée d'une solution sous-saturée. L'effet de la tension de surface est étudié en intégrant ce paramètre à l'aide de l'équation de Laplace. On constate que négliger ce terme induit une accélération de la croissance et à l'inverse un ralentissement de la dissolution.

1.4.3 Couplage avec les phénomènes de nucléation

Le modèle présenté par Epstein [28] considère, à l'état initial, la présence d'une bulle ayant un rayon défini de manière arbitraire. Afin de considérer la création de la microcavité, Kwak [22] met en place en 1998 un nouveau modèle couplant la théorie classique de la nucléation avec un modèle de croissance macroscopique de bulle par diffusion.

Ce modèle considère la nucléation spontanée de bulles de gaz, dans une solution initialement saturée en gaz dissout, provoquée par une rapide décompression. L'équation (1.15) permet de déterminer la vitesse de formation J_{nc} d'un n-ième cluster de taille critique :

$$J_{nc} = Z_{fg} D_g N_g \exp\left(-\frac{1}{2} n_c^{2/3}\right) \quad (1.15)$$

avec :

$$Z_{fg} = \left[-\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 F_n}{\partial n^2} \right)_{n=n_c} \right] \quad (1.16)$$

D_g : Vitesse à laquelle les molécules frappent la surface du cluster

N_g : Densité volumique de molécules de gaz dissoutes

n_c : Nombre de molécules dans le cluster

F_n : Energie libre nécessaire à la formation d'un n-ième cluster

k : Constante de Boltzmann

En définissant l'énergie libre nécessaire à la formation d'un n-ième cluster F_n et en définissant une valeur cohérente de J_{nc} ($10^6 \text{ nucleus.cm}^{-3}$: formation massive de bulles ; $1 \text{ nucleus.cm}^{-3}$: limite basse à la formation de bulles), il est alors possible de déterminer le nombre de molécules constituant un cluster de taille critique et la valeur de dépression p_∞ nécessaire à sa formation :

$$F_n = -(p_i - p_\infty) n_c V_g + \frac{f_L}{2} kT n_c^{2/3} \quad (1.17)$$

f_L : Degrés de liberté perdus par les molécules de gaz lors du processus de dissolution

p_i : Pression des gaz dissouts à la température T

p_∞ : Dépression nécessaire à la nucléation d'un n-ième germe

V_g : Volume moléculaire du gaz dissout

La taille initiale de la bulle macroscopique créée par nucléation est ensuite calculée à partir de l'équation de stabilité de la bulle à l'équilibre (équation (1.10)), de la loi des gaz parfaits et du nombre de molécules qu'elle contient à la fin du processus de

nucléation n_c . Enfin, la croissance macroscopique par diffusion de la bulle est calculée à partir des lois de Fick comme pour le modèle d'Epstein [28] (équation (1.11)) et d'une méthode intégrale.

Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales effectuées lors de la décompression d'une solution de Benzène sur-saturée en azote. L'évolution du rayon de la bulle en fonction du temps est comparée aux résultats obtenus à partir du modèle d'Epstein [28] sur la figure 1.10. Les deux modèles présentent la même allure, c'est à dire une croissance lente au début, suivie d'une rapide augmentation du rayon. Bien que très proches, les résultats obtenus par Kwak [22] sont légèrement différents dans les premiers instants significatifs de la croissance.

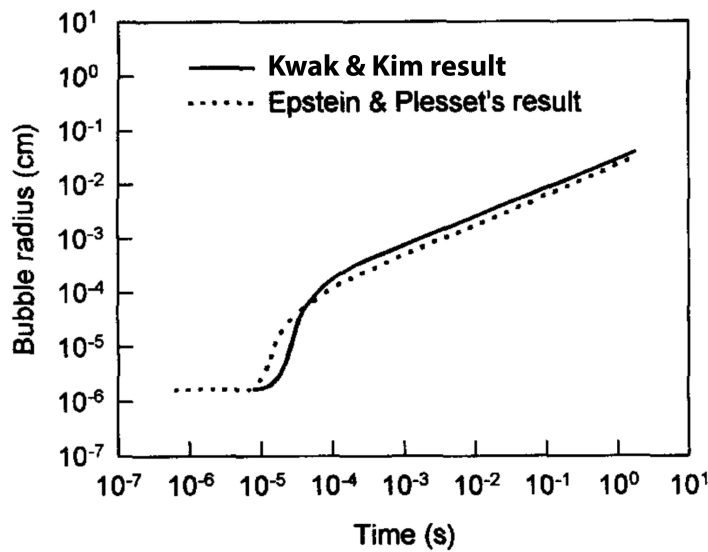


FIGURE 1.10 – Comparaison entre les résultats donnés par le modèle de Kwak et ceux donnés par le modèle de Epstein pour la croissance d'une bulle dans une solution de Benzène et d'Azote [22]

1.4.4 Couplage thermo-meca-diffusif

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'ébullition dans les liquides surchauffés, Scriven développa une autre approche en 1958 [29]. Celle-ci permet à son tour de décrire la croissance d'une phase sphérique entourée d'un liquide infini mais à l'inverse du modèle de Epstein [28], cette approche permet de tenir compte de la croissance provoquée par les transferts thermiques et par les transports de masse tout en tenant compte de la convection radiale provoquée par le déplacement du fluide à la surface de la bulle. Premièrement, ces travaux établissent les équations décrivant la croissance d'une phase sphérique dans leur forme générale en considérant la conservation du mouvement, de l'énergie et de la masse. Le système de trois équations différentielles obtenu est présenté ci-dessous :

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial \Theta} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{Q}{\rho_L C_L} \\ \frac{p_v + p_i - p_\infty - 2\sigma/R}{\varepsilon \rho_L} = R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 + 4\eta \frac{\dot{R}}{R} \\ \frac{\partial C}{\partial \Theta} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \end{cases} \quad (1.18)$$

avec :

T : Température	C_L : Capacité calorifique du liquide
Θ : Temps	p_v : Pression partielle de volatils
K : Conductivité thermique	p_i : Pression partielle de gaz inertes
r : Coordonnée radiale	p_∞ : Pression ambiante
R : Rayon de la bulle	σ : Tension de surface
ρ : Masse volumique	η : Viscosité
$\varepsilon = 1 - \rho_g/\rho_L$	C : Concentration
Q : Terme source	D : Coefficient de diffusion

Il est évident que la résolution de ce système d'équations est très compliquée malgré la quantité importante d'hypothèses simplificatrices nécessaires à son établissement. De manière à trouver des solutions particulières à ce système, Scriven effectue à nouveau de nombreuses simplifications (le terme visqueux, le terme d'inertie, la tension de surface, la pression partielle des gaz inertes et le terme source de l'équation de la chaleur sont négligés) afin de se placer dans le cas particulier de l'ébullition de l'eau. Une solution particulière approximative est ainsi établie. Elle se présente sous la forme qui suit, avec β un paramètre caractéristique de la vitesse de croissance de la bulle à identifier pour chaque problème considéré.

$$r = 2\beta\sqrt{D\Theta} \quad (1.19)$$

Les résultats obtenus sont des courbes asymptotiques qui restent à valider expérimentalement en étudiant la croissance de bulles dans de l'eau en conditions extrêmes.

1.4.5 Application à la cuisson de laminés thermodurcissables

Tous les modèles présentés précédemment considèrent la croissance d'une phase sphérique dans un liquide contenant des espèces diffusantes. En général, ces modèles

étaient appliqués aux phénomènes d'ébullition ou à la création de bulles lorsqu'un liquide est soumis à une rapide dépression. Avec l'essor des matériaux composites dans les années 1980, le besoin de contrôler les procédés de fabrication a encouragé certains travaux [12, 16, 30] vers le développement de modèles numériques de croissance de porosités. Ceux-ci étant capables de prédire l'évolution de ces défauts au cours de la cuisson en fonction de la température et de la pression appliquée.

Le premier modèle de croissance de bulle adapté à la fabrication de pièces composites a été développé en 1986 par Kardos [12]. Pour cela, l'évolution d'une bulle sphérique immobile entourée d'un milieu infini isotrope est de nouveau considéré. Le caractère hétérogène du matériau composite avec la présence de fibres a été omis délibérément afin de faciliter l'obtention d'une solution analytique et de diminuer les temps de calcul. Cette approche étant équivalente à celle utilisée dans les modèles présentés précédemment, Kardos a décidé d'utiliser la dérivée temporelle de la solution approchée obtenue par Scriven [29] (eq. 1.21) en utilisant le paramètre β suivant :

$$\beta = \frac{C_\infty - C_{sat}}{\rho_g} \quad (1.20)$$

$$\frac{d((2R)^2)}{dt} = 16D\beta^2 \quad (1.21)$$

Avec :

ρ_g : Masse volumique du gaz

C_∞ : Concentration en espèces diffusantes loin dans la résine

C_{sat} : Concentration en espèces diffusantes à la surface de la bulle

D : Coefficient de diffusion

R : Rayon de la bulle

Les paramètres diffusifs ont été identifiés expérimentalement. Les résultats obtenus pour une bulle composée uniquement de vapeur d'eau et pour une bulle composée d'air et de vapeur d'eau sont présentés pour un cycle de température et de pression (figure 1.11 (a)). Tout d'abord, une faible différence entre les deux types de bulles est observée. Celles composées uniquement de vapeur d'eau semblent croître plus rapidement. Ensuite, il est possible de remarquer qu'une augmentation de la température provoque une croissance exponentielle du rayon de la bulle alors qu'une augmentation de la pression de l'autoclave induit une diminution quasi instantanée du rayon. Le calcul effectué avec différentes humidités relatives (figure 1.11 (b)) montre une dépendance flagrante

du rayon à ce paramètre. Effectivement, une humidité relative de 70% donne un rayon final de 0.5 cm alors qu'une humidité relative de 100% donne un rayon final de 2 cm pour le même cycle de cuisson. L'évolution du rayon observée est en accord avec la phénoménologie présentée par Campbell [13]. Cependant les valeurs numériques du rayon qui peuvent atteindre 2 cm sont irréalistes. Ce modèle, bien que représentant une réelle évolution vers l'obtention d'un outil de contrôle des procédés de fabrication, reste toutefois qualitatif.

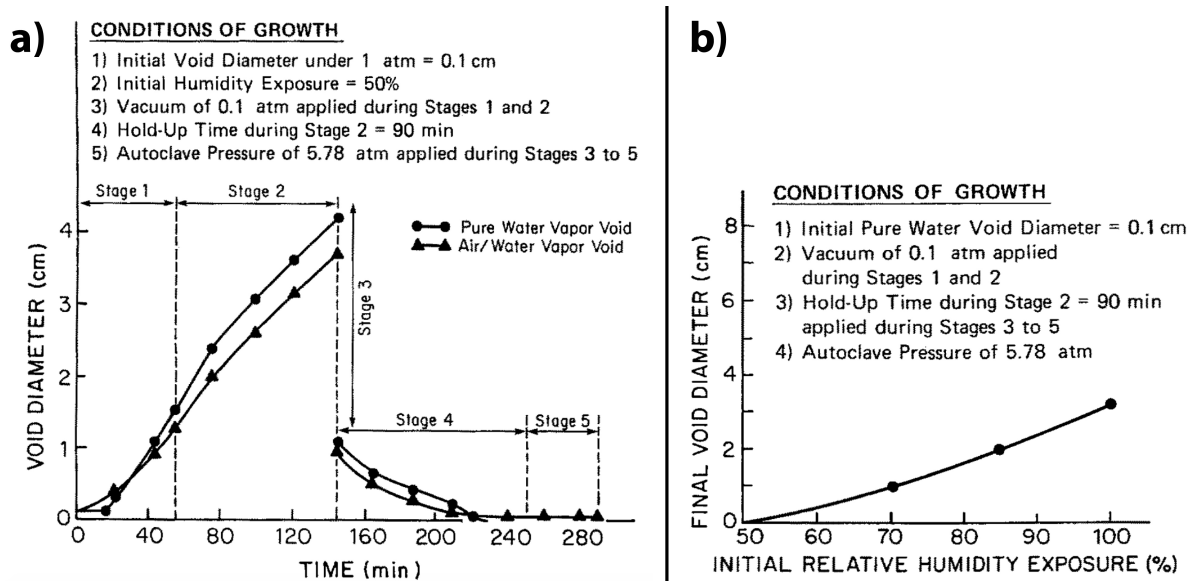


FIGURE 1.11 – Évolution du diamètre de la bulle en fonction du temps pour différentes compositions de la bulle (a) et pour différentes humidités relatives (b)

Un autre modèle développé en 1993 par Wood [16] simule la croissance de porosités lors de la mise en œuvre de préimprégnés à résine thermodurcissable en autoclave. A la différence du modèle de Kardos [12], ce modèle utilise le modèle de Epstein [28] (équation (1.14)) pour représenter la croissance par diffusion d'une bulle sphérique entourée de résine. Comme le modèle de Kardos, ce modèle ne considère pas la présence de fibre, les phénomènes de coalescence et la viscosité de la résine. Le point fort des travaux de Wood repose surtout sur la présence d'une validation expérimentale de ce modèle sur une résine Bisphenol saturée en Azote. Pour cela, des bulles de gaz (Azote) sont initialement injectées dans la résine à l'aide d'une seringue. Puis avec un microscope optique, la disparition progressive des bulles par diffusion est observée à deux températures constantes (60°C et 88°C) et comparée avec les résultats théoriques donnés par le modèle (figure 1.12). L'évolution théorique et expérimentale du rayon des bulles est en accord pour ces conditions mais la question de la représentativité de cet essai par rapport au phénomènes de croissance de porosités lors de la cuisson en autoclave se pose.

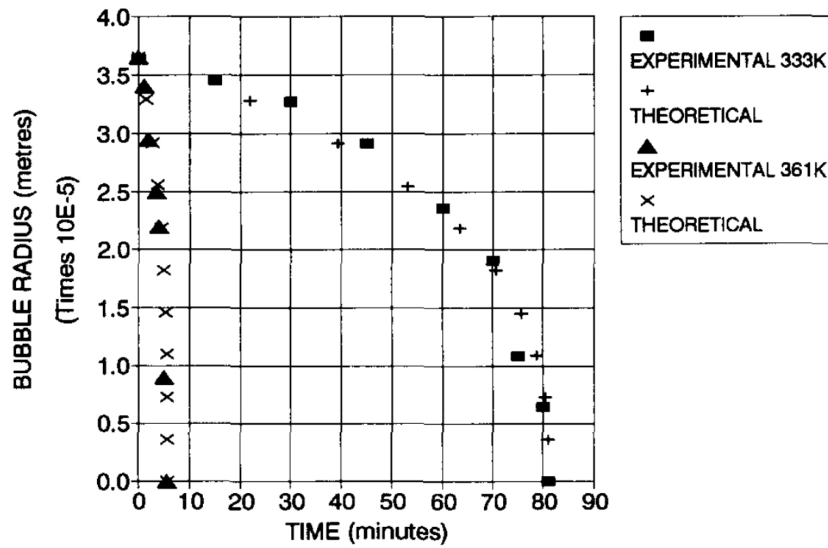


FIGURE 1.12 – Confrontation des résultats théoriques du modèle de Wood avec des mesures expérimentales réalisées lors de la dissolution progressive de bulles à différentes températures [16]

Le modèle de Kardos [12] et le modèle de Wood [16], bien que censés modéliser la croissance de porosités lors de la fabrication de pièces composites à matrice thermodurcissable, négligent l'état rhéologique du milieu entourant la bulle, c'est-à-dire la résine. A l'époque du développement de ces deux modèles, la viscosité des résines utilisées était très faible, ce qui justifiait l'utilisation de cette hypothèse réductrice. Toutefois, aujourd'hui, les résines utilisées sont souvent mélangées avec d'autres constituants comme des nodules de thermoplastique. Ils permettent d'améliorer la résistance aux chocs du matériau, ce qui augmente fortement leur viscosité. De ce fait, il paraît à présent nécessaire de prendre en compte les propriétés rhéologiques de la résine dans le calcul du rayon de la bulle. Ainsi, Ledru propose en 2010 [30] un nouveau modèle couplant le modèle de croissance par diffusion présenté par Epstein [28] avec un modèle visco-mécanique. Pour cela, la modélisation de la viscosité et du taux de polymérisation du matériau en fonction du temps et de la température est tout d'abord proposée. Par la suite, en supposant que la résine est un fluide Newtonien incompressible, Ledru reprend un modèle développé par Amon [31] pour simuler l'expansion d'une mousse polymère. Il établit ainsi l'équation (1.22) qui suit afin de modéliser l'évolution du rayon de la bulle en fonction du temps, de la température, de la pression imposée et de la viscosité de la résine. Cette équation est ensuite couplée avec l'équation (1.14) du modèle de Epstein [28].

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{P_0 \frac{T}{T_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - P_{imp}}{4\eta(T, \alpha)} - \frac{1}{2} \frac{\Gamma}{\eta(T, \alpha) R} \quad (1.22)$$

Avec :

P_0 : Pression imposée à l'état initial

T_0 : Température à l'état initial

R_0 : Rayon initial de la bulle

η : Viscosité dynamique de la résine

Γ : Tension de surface

Les résultats obtenus par ce modèle pour un cycle de cuisson sont représentés sur la figure 1.13 et comparés aux résultats obtenus avec les modèles de Kardos [12] et de Wood [16] pour les mêmes paramètres matériaux.

Le comportement du rayon de la bulle en fonction des paramètres de cuisson est pour les trois modèles en accord avec la phénoménologie décrite par Campbell [13]. Cela signifie qu'une augmentation de la température induit la croissance de la bulle alors qu'une augmentation de la pression imposée provoque une diminution de la taille de la bulle. Toutefois, les effets engendrés par la température sont plus importants pour le modèle de Kardos [12] alors que le modèle de Wood [16] est, quant à lui, beaucoup moins sensible à l'application de la pression. Le modèle de Ledru [30] représente un compromis entre ces deux modèles.

Les valeurs numériques du rayon de la bulle semblent irréalistes pour les trois modèles dans le cas de la croissance de porosités dans un matériau composite. Effectivement, malgré l'application d'une pression de 7 Bars, le modèle de Ledru [30] (qui donne la taille finale la plus faible) prédit un rayon final de porosité proche de 10 mm alors que l'épaisseur théorique d'un pli de préimprégné est approximativement de 0.2 mm. Comme les valeurs sont irréalistes, aucune validation expérimentale n'est possible, ce qui empêche de conclure sur la précision de ces modèles.

Bien que qualitatifs, les résultats obtenus à partir de ces modèles montrent qu'il est possible d'empêcher le développement de porosités lors de la fabrication de pièces composites CFRC, en contrôlant l'humidité contenue dans le matériau, la température et la pression appliquées. Dès lors, pour optimiser les cycles de cuisson actuellement utilisés tout en obtenant des pièces saines, un modèle quantitatif validé expérimentalement est nécessaire.

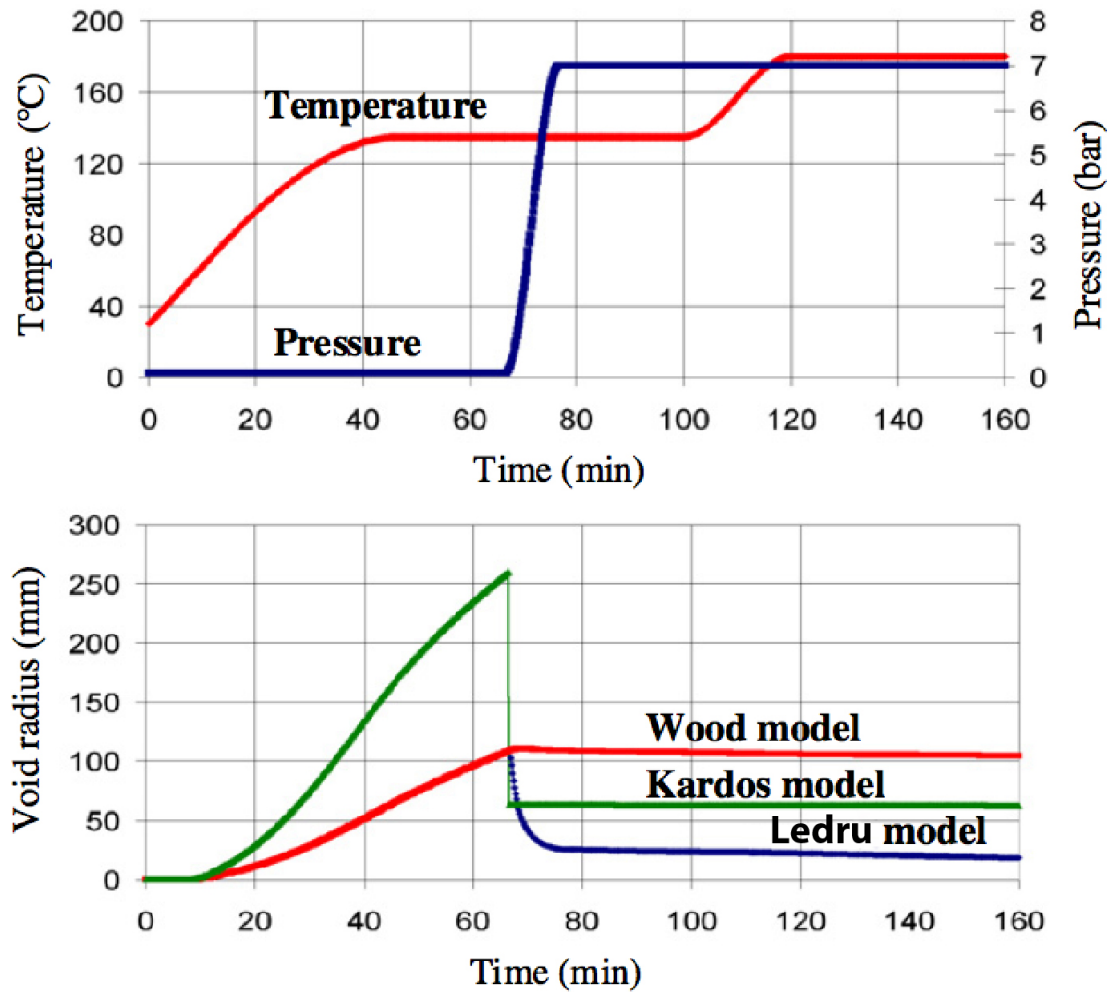


FIGURE 1.13 – Evolution du rayon de la bulle obtenue avec trois modèles différents [30]

1.5 Moyens de quantification de la porosité

Les difficultés d'observation et de quantification des porosités limitent l'étude de leur formation et de leur développement. Néanmoins, l'élaboration d'un outil prédictif de porosité nécessite une compréhension complète des phénomènes de croissance et de décroissance mis en jeu lors de la cuisson ainsi que des mesures expérimentales de validation. C'est pourquoi, une observation fine des porosités est nécessaire. L'état de l'art des méthodes de contrôle qualité utilisées lors de la fabrication de pièces composites aéronautiques qui suit permettra d'identifier les moyens les plus adaptés.

1.5.1 Microscopie

La microscopie est une technique d'analyse visuelle destructrice qui permet de caractériser l'intérieur d'un échantillon. Elle permet d'obtenir des informations sur la

taille, la forme et la distribution des porosités dans une coupe 2D de l'échantillon [18]. Ceci représente un réel avantage car, comme il a été montré précédemment, deux stratifiés ayant le même taux de porosités peuvent avoir des propriétés mécaniques très différentes (du fait des disparités de forme, de taille et de répartition de porosités). Conséquemment, c'est une des méthodes les plus utilisées dans l'industrie.

La préparation des échantillons requise pour cette technique est fastidieuse, longue et parfois difficile à réaliser du fait du caractère hétérogène d'un matériau composite. L'échantillon (qui est une coupe 2D de la pièce composite) doit préalablement être enrobé de résine puis poli successivement avec plusieurs abrasifs avec des tailles de grains de plus en plus petites, de manière à obtenir une surface miroir. La qualité de ce polissage est primordiale et aucune rayure ou défaut ne doit subsister à la surface de l'échantillon, sous peine qu'ils soient mesurés en tant que porosité lors de l'analyse d'image [32]. Les échantillons étant petits, l'échantillonnage doit faire l'objet d'une attention particulière pour valider et généraliser les résultats obtenus à l'intégralité de la pièce analysée [33]. De plus, plusieurs échantillons devront être analysés pour chaque pièce composite afin de s'affranchir des erreurs engendrées par la coupe dans une direction des porosités. Sachant qu'il est préférable d'analyser la totalité de l'épaisseur de l'échantillon [34], plusieurs images se chevauchant sont ensuite réalisées dans l'épaisseur de chaque échantillon afin de réaliser des panoramas complets.

Deux types de microscopie sont généralement utilisés pour l'analyse des porosités dans les composites : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie optique donne un meilleur contraste entre les fibres et la matrice. Elle est utilisée avec des grossissements allant jusqu'à $\times 100$ et nécessite d'avoir des surfaces d'échantillons très plates du fait de la faible résolution en profondeur. La MEB quand à elle donne un meilleur contraste entre les porosités et la matière. Elle permet d'obtenir des grossissements beaucoup plus élevés ($\times 50000$) sans problème de planéité d'échantillon [33]. Néanmoins, la MEB nécessite d'avoir des échantillons conducteurs, ce qui n'est pas forcément le cas des résines époxydes et a un coût d'investissement et de fonctionnement beaucoup plus conséquent que la microscopie optique.

Une fois la micrographie obtenue sous forme numérique, généralement à l'aide d'une caméra CCD et d'un logiciel adapté, l'image est binarisée. Ainsi, le logiciel d'analyse d'images pourra différencier les pixels noirs des pixels blancs qui représentent respectivement les porosités et la matière [35] comme le montre la figure 1.14. L'image est ensuite nettoyée de manière à enlever les possibles artefacts apparaissant en noir. Il est ensuite possible d'utiliser des algorithmes intégrés dans un logiciel d'analyse d'images pour extraire les informations intéressantes de l'image telles que le taux global de porosités, leurs tailles, leurs formes 2D et leurs répartitions.

Cette technique se montre précise et l'écart type sur le taux volumique de porosités,

relevé par Little [32] sur 15 mesures effectuées sur 5 échantillons différents est seulement de 0.07%, ce qui est très faible. La microscopie, bien que destructrice, couplée à des méthodes d'analyses d'images semble donc pertinente pour caractériser les porosités mais de nombreuses mesures longues et fastidieuses sont nécessaires à sa bonne utilisation.

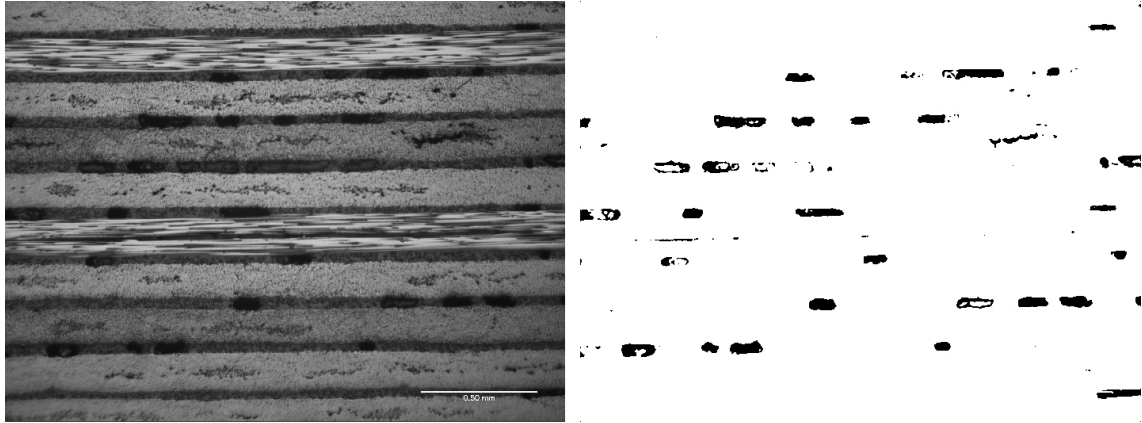


FIGURE 1.14 – Binarisation d'une micrographie optique obtenue sur un matériau CFRC

1.5.2 Mesure de densité

La détermination du taux de porosités par mesure de densité est une méthode non visuelle, destructrice et qui nécessite un bon échantillonnage. Cette méthode consiste à remonter au taux volumique de porosités à partir de la densité théorique et de la densité mesurée du composite. La densité du composite peut être quantifiée à l'aide d'une balance hydrostatique ou bien en utilisant la poussée d'Archimède exercée sur l'échantillon lorsque celui-ci est plongé dans de l'eau distillée. Pour cela, l'échantillon est pesé une première fois dans l'air puis lorsqu'il est submergé d'eau. Sachant que tout corps placé dans un liquide reçoit une poussée verticale dirigée de bas en haut égale au poids du volume déplacé. On peut calculer à partir de l'équation (1.23) le volume de l'échantillon [32].

$$V_{ech} = \frac{W_{air} - W_{eau}}{\rho_{eau}} \quad (1.23)$$

Avec :

V_{ech} : Volume de l'échantillon

W_{air} : Masse de l'échantillon pesée dans l'air

W_{eau} : Masse de l'échantillon pesée dans l'eau distillée

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée

La densité du composite (d_{ech}) peut à présent être déterminée à partir de l'équation (1.24).

$$d_{ech} = \frac{W_{air}}{V_{ech}} \quad (1.24)$$

Le pourcentage massique de fibre du composite peut quand à lui être mesuré en dégradant la résine par calcination ou par attaque chimique. Une fois les fibres séparées de la matrice, on peut facilement déterminer leur pourcentage massique en les pesant. La calcination consiste à chauffer l'échantillon sous air à haute température pour dégrader la matière organique par combustion. Cette technique ne peut cependant pas être utilisée sur les composites à fibres de carbone car celles-ci réagissent avec le dioxygène de l'air pour former du CO ou du CO₂. Les fibres seraient alors détruites en même temps que la résine rendant la méthode superflue [33]. L'attaque chimique, quant à elle, dégrade la matrice polymère à l'aide d'acide sulfurique concentré, d'eau oxygénée et de la température.

Une fois la densité du composite (d_{ech}) ainsi que les pourcentages massiques de fibres et de résine (f et r) déterminés, il est possible si l'on connaît la densité des fibres (d_f) ainsi que celle de la matrice (d_r), de déterminer le taux volumique de porosités (V_p) en utilisant l'équation (1.25) [36].

$$V_p = 100 - d_{ech} \left(\frac{r}{d_r} + \frac{f}{d_f} \right) \quad (1.25)$$

Cette méthode de caractérisation permet d'obtenir le taux volumique de porosités sur des pièces de grandes dimensions, ce qui peut la rendre intéressante pour les contrôles de qualité. Cependant, elle nécessite de connaître précisément la densité des fibres et de la matrice. Une faible erreur sur l'une de ces propriétés entraînera une modification notable du taux de porosités obtenu. Cette méthode s'avère donc peu précise. De plus, elle ne permet pas d'obtenir d'informations concernant la répartition, la forme ou la taille des porosités.

1.5.3 Ultrasons

L'analyse par ultrasons des matériaux composites est largement utilisée [10, 18, 37, 38] aussi bien dans le domaine industriel que dans le domaine de la recherche académique car elle permet d'étudier rapidement la totalité d'une pièce et d'estimer

la quantité de porosité qu'elle contient ainsi que son homogénéité (répartition des porosités et de la matrice) [33].

Cette méthode non-destructrice repose sur la mesure de l'atténuation d'une onde ultrasonore traversant le matériau dans son épaisseur. Pour cela, l'échantillon est immergé dans un milieu couplant et placé entre un émetteur ultrasons et un récepteur (comme représenté sur la figure 1.15 [37]). L'utilisation d'un appareil contrôlé par ordinateur permet d'analyser l'ensemble de la pièce et de réaliser une cartographie représentant l'atténuation ultrasonore en chaque point de la pièce. Les disparités de tailles de défauts présents dans les matériaux composites imposent de travailler à plusieurs fréquences. Ainsi l'observation de délaminages nécessite une fréquence de travail différente de celle utilisée pour l'observation des micro-porosités [37].

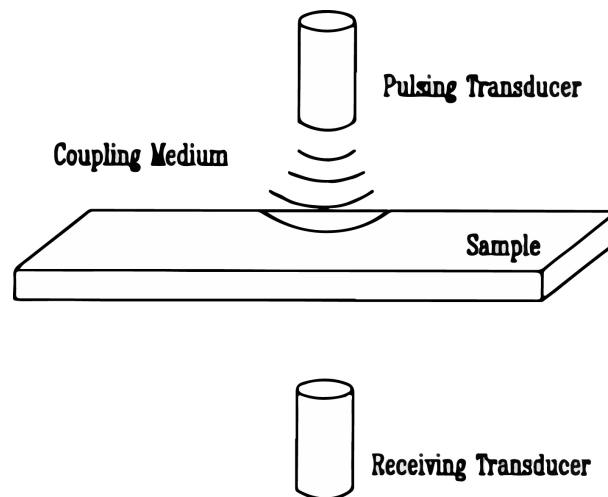


FIGURE 1.15 – Schéma de principe de la mesure de l'atténuation ultrasonore en transmission [37]

Sachant que la présence de porosités perturbe fortement la propagation des ondes ultrasonores, il est possible de corréler le taux de porosités au coefficient d'atténuation représentatif du rapport entre l'amplitude de l'onde émise et celle de l'onde transmise. Pour cela, il est toutefois primordial de mesurer le taux volumique de porosités avec une autre méthode de caractérisation. Ainsi Costa [10] et Liu [18] ont mis en corrélation le taux volumique de porosités quantifié par attaque acide sur un matériaux carbone/époxy au coefficient d'atténuation ultrasonore et observent des relations linéaires.

Cette technique, bien que très utile pour l'inspection rapide des pièces de grandes dimensions, n'est pas évidente à utiliser. Effectivement, les mesures d'atténuation nécessitent d'être corrigées afin de retirer les effets apportés par le procédé d'analyse. De plus, une bonne connaissance du matériau examiné et de ses propriétés est essentielle à la bonne interprétation des résultats obtenus. A la différence de la microscopie, cette technique donne seulement une information globale concernant la porosité et ne permet

pas d'identifier leurs formes. Il est possible de réaliser des analyses fines au niveau du pli (A Scan) afin d'obtenir des informations plus détaillées (répartition, taille). Cependant, ces analyses sont très lourdes et compliquées, ce qui rend l'obtention d'informations sur la taille des défauts difficile. Il existe toutefois des critères d'acceptation des pièces en atténuation qui imposent des limites de détection pour une pièce saine et qui correspondent à des tailles de défauts de quelques microns. Des informations qualitatives concernant la répartition des porosités peuvent également être obtenues en travaillant en réflexion.

1.5.4 Micro-tomographie

La micro-tomographie à rayons X (X-ray computed tomography (CT)) est une technique très performante d'analyse non destructive, mise en œuvre dans les années 1960, qui s'est développée très rapidement au cours de ces dernières années [39]. Cette méthode peut, par exemple, être utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative en trois dimensions (3D) de la structure interne d'un matériau composite.

La micro-tomographie à rayons X repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'atténuation linéaire d'un faisceau de rayons X traversant la matière. Les mesures réalisées à différents angles par le détecteur permettent la reconstruction d'images en "coupes" de l'échantillon [40]. Pour cela, l'échantillon est placé entre le canon à rayons X et le détecteur sur un plateau tournant dont le nombre et le pas de rotations varient en fonction du type d'appareil et de la résolution souhaitée. Les coupes 2D peuvent par la suite être reconstruites mathématiquement afin de représenter une image volumique (3D) de l'échantillon [32]. Cette technique permet donc d'observer l'intérieur d'un échantillon en 3D en appréciant les variations d'absorption radiologiques qui sont liées à la densité du matériau traversé. Il est ainsi possible de remonter aux différences de composition existantes à l'intérieur de l'échantillon et de localiser précisément toute hétérogénéité telle qu'une porosité [40].

Comme la micro-tomographie à rayons X est un procédé non destructif, elle nécessite peu de préparation d'échantillon. Par contre les mesures ainsi que les reconstructions peuvent être très longues et fournir des fichiers numériques extrêmement volumineux principalement en fonction de la taille de l'échantillon et de la résolution désirée. De ce fait, cette technique est actuellement limitée à l'étude de petits échantillons si l'on souhaite avoir une résolution suffisante à l'observation des porosités [32]. Cette limitation est technologique et non propre à la méthode de mesure ce qui est prometteur pour l'avenir de ce procédé.

A ce jour, plusieurs travaux ont utilisé la micro-tomographie à rayons X pour caractériser les porosités présentes dans des matériaux composites [41, 42, 43, 44, 45]. Ils

montrent des résultats intéressants puisqu'ils permettent d'observer la répartition et la forme des porosités en 3D. De plus, contrairement à la microscopie, les mesures de taux de porosités prennent en compte l'ensemble des porosités présentes dans l'échantillon. Deux études montrent les avantages qu'apporte cette technologie sur la compréhension des phénomènes :

Les travaux menés par Centea [44] utilisent la micro-tomographie à rayons X pour suivre l'imprégnation d'un stratifié composé de préimprégné OOA(Out Of Autoclave) lors de sa cuisson. Pour cela, différents échantillons sont placés dans une étuve et soumis à un cycle de cuisson allant de 25°C à 85°C à 2°C/min suivi d'un palier de 90 min. Différents échantillons sont retirés de l'étuve à plusieurs moments et analysés par micro-tomographie afin d'observer l'écoulement de la résine au sein du stratifié et le compactage de ce dernier comme on peut le voir sur la figure 1.16.

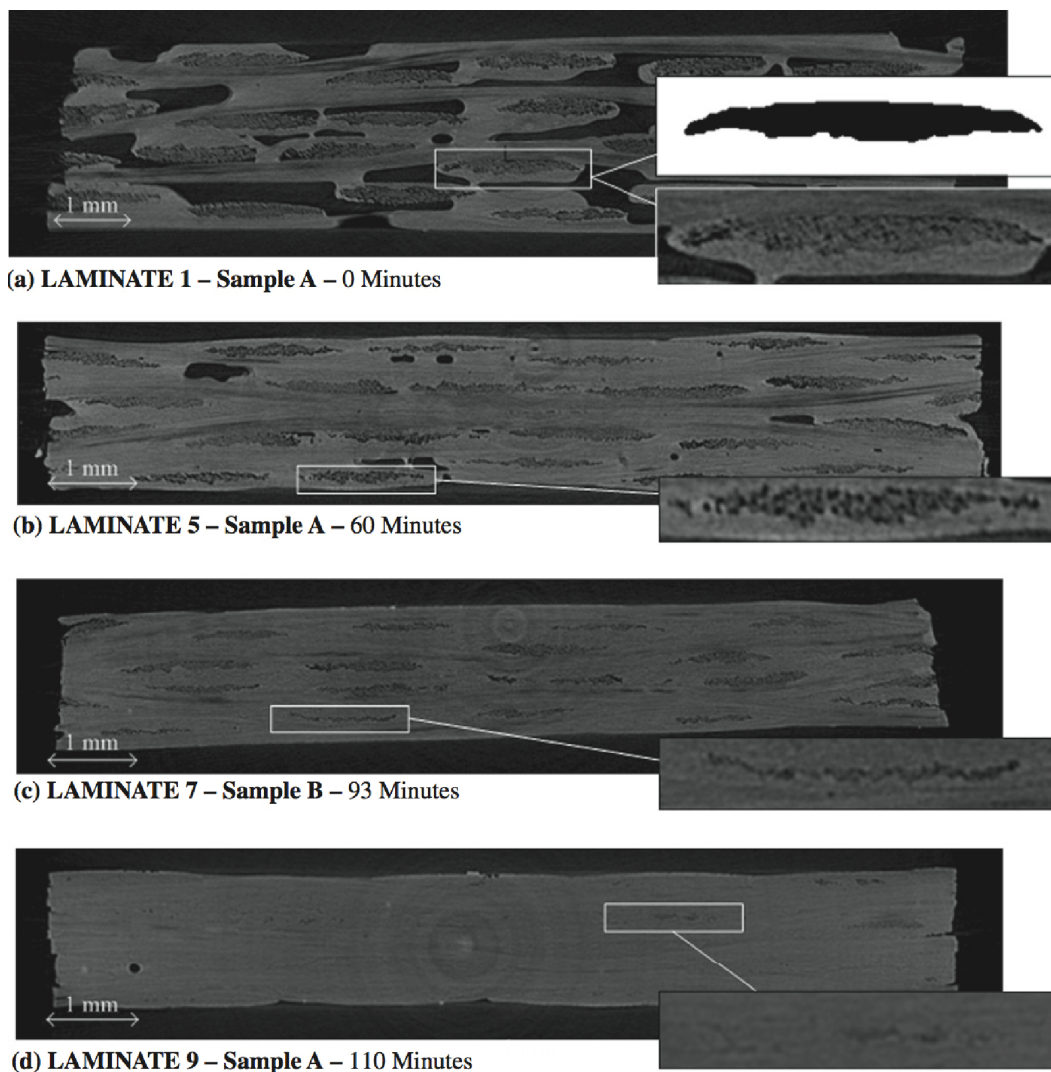


FIGURE 1.16 – Images obtenues par micro-tomographie à rayons X sur des stratifiés à différents instants d'un cycle de cuisson [44]

Lambert [45], quant à lui, identifie les dommages apparaissant progressivement à

l'intérieur d'un matériau composite soumis à un chargement en fatigue, en réalisant des images à différents instants de la sollicitation. Ainsi, il observe que des fissures provenant des bords libres apparaissent dans la résine en surface de l'échantillon en premier lieu suivi de délaminages qui interviennent principalement entre les plis à $\pm 45^\circ$. Ces dommages mènent enfin à la rupture de l'échantillon.

Cette technique semble actuellement la plus adaptée pour l'étude des porosités dans les matériaux composites CFRC puisqu'elle permet d'obtenir une observation et une quantification 3D de ces défauts de manière non destructrice. Mais les dimensions réduites de l'échantillon, les temps de mesures, la taille des fichiers numériques à analyser, ainsi que les coûts d'investissement et de fonctionnement de ce type d'appareil, font que cette méthode est encore peu utilisée dans le domaine industriel. Enfin, pour valider le taux de porosités mesuré avec cette méthode et pour palier à la taille réduite de l'échantillon, il est important de mettre en relation les taux de porosités obtenus par analyse d'images et par densitométrie.

1.6 Conclusion

Cette étude bibliographique a présenté le procédé de fabrication en autoclave de pièces composites aéronautiques hautes performances, constituées de matériaux préimprégnés à matrice thermodurcissable et à fibres de carbone. La problématique d'apparition des porosités qui lui est associée a ainsi été exposée.

Il a été montré que la présence de ces défauts dégrade de manière importante les propriétés mécaniques de la pièce les contenant. C'est pourquoi, dans le milieu aéronautique, une pièce structurale contenant un taux de porosités supérieur ou égal à 1% doit être rebutée. Lors de la cuisson de la pièce, l'autoclave applique une pression de 7 bars qui correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à 180°C pour empêcher le développement de ces défauts. Or, les coûts d'investissement et de fonctionnement d'un tel équipement sont très importants. On comprend dès lors la criticité de l'aspect économique lié à cette problématique.

Actuellement, les phénomènes de création et de développement des porosités sont insuffisamment modélisés. En effet, les modèles physiques de croissance de bulles qui existent donnent des résultats irréalistes, avec des tailles de bulles prédites largement supérieures à l'épaisseur du pli lui-même. Par conséquent, l'objectif de cette thèse est de réaliser un outil robuste, fiable et quantitatif de porosités.

Afin d'être capable de modéliser correctement la croissance et le développement de porosités lors de la cuisson de pièces composites, il est nécessaire de pouvoir observer les phénomènes mis en jeu. Cependant, il est actuellement impossible d'observer en

temps réel les porosités pendant la cuisson. Seuls des moyens d'observation post mortem existent tels que la microscopie ou la micro-tomographie. Toutefois, les développements apportés à cette dernière technique au cours de ces dernières années laissent entrevoir de nouvelles perspectives d'observations. Par conséquent, un des buts de cette thèse est de développer une nouvelle méthode d'observation in-situ des porosités. Ceci afin de poser correctement le problème de croissance de bulle et in fine d'être capable de le modéliser au mieux.

En conclusion de ces travaux de thèse, une compréhension fine des phénomènes intervenant lors de la création et du développement des porosités devra être acquise. Cette dernière devra, par la suite, permettre l'élaboration d'un nouveau modèle physique de croissance de bulle qui se voudra quantitatif et fiable afin d'être intégré dans un outil prédictif de porosité.

Celui-ci, une fois développé permettra d'optimiser les étapes de stockage et les cycles de cuisson pour diminuer les rebuts provoqués par la porosité. Ce modèle pourra, par la suite, être appliqué à la détermination potentielle de cycles de cuisson sous vide. Ils pourraient ainsi être envisagés de manière plus scientifique et constructive.

Chapitre 2

Caractérisation du matériau composite de l'étude

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les équations qui régissent la croissance et le développement des porosités lors de la cuisson de pièces composites à matrice thermoset dépendent des propriétés diffusives du matériau, de sa teneur en eau à l'état initial ainsi que de sa viscosité. Or, la viscosité dépend directement du taux de polymérisation et de la température de transition vitreuse de la résine. Par conséquent, le calcul des porosités nécessite au préalable la caractérisation et la modélisation de toutes ces propriétés matériaux.

Dans un premier temps, ce chapitre se concentre sur la modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine qui est dépendante du temps et de la température. Un modèle ayant déjà été développé par Airbus Group Innovations (AGI) pour la résine étudiée, l'objectif est alors de valider, au-travers d'une campagne expérimentale, la validité de ce dernier sur la plage de température concernée par la problématique de croissance de porosités. Une fois validé, ce modèle pourra être utilisé dans la suite de ces travaux de thèse. Au préalable, une présentation bibliographique des différents modèles de cinétique de polymérisation existants permet d'introduire le modèle développé par AGI.

Dans un second temps, une équation représentant l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation de la résine est proposée. Les paramètres de cette équation sont ensuite identifiés à partir de mesures expérimentales.

Une fois les modèles de cinétique de polymérisation et de température de transition vitreuse établis, il est possible de procéder à la modélisation de la viscosité de la résine. Comme pour la cinétique de polymérisation, une étude bibliographique des différents modèles de viscosité existants permet d'introduire le modèle établi. Des mesures rhéologiques permettent enfin d'identifier les différents coefficients de ce modèle.

Comme la présence d'eau dissoute dans la résine à l'état initial est la cause principale de création et de développement des porosités lors de la cuisson, il apparaît impératif d'étudier le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à un environnement humide. Pour cela, des essais de vieillissement sont réalisés à différentes températures et à différentes humidités relatives sur le matériau cru et partiellement polymérisé. Ces essais permettent enfin de prévoir la teneur en eau initiale du matériau en fonction des conditions de stockage et de modéliser les propriétés diffusives du matériau qui régissent le déplacement des molécules d'eau dans la résine lors de la cuisson.

2.1 Caractérisation et modélisation de la cinétique de polymérisation

2.1.1 Modélisation de la cinétique de polymérisation

État de l'art des modèles cinétiques

Le taux de polymérisation ou degré d'avancement (α) se définit comme étant le rapport entre l'enthalpie de réaction déjà engagée (ΔH) et l'enthalpie totale de réaction (ΔH_{tot}) [46] :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad (2.1)$$

Ce paramètre est, pour un système donné, dépendant du temps et de la température et varie entre 0 et 1. Un matériau cru, c'est-à-dire non polymérisé, a un taux de polymérisation de 0 alors que celui d'un matériau totalement réticulé est de 1.

La cinétique de polymérisation est définie comme la vitesse de polymérisation et s'exprime par la dérivée temporelle du degré d'avancement :

$$\alpha(t) = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (2.2)$$

Le degré d'avancement et la cinétique associée sont déterminés en mesurant la quantité de chaleur dégagée $\phi(t)$ pendant la réaction exothermique de polymérisation :

$$\phi(t) = m\Delta H_{tot} \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (2.3)$$

Un modèle de cinétique de réaction a pour but de déterminer la vitesse de réaction ($d\alpha/dt$) du matériau considéré en fonction du temps et de la température. Deux

catégories de modèles existent : les modèles mécanistiques qui s'appuient sur une compréhension fine des mécanismes réactionnels et les modèles phénoménologiques qui reposent sur une considération globale du système et sur des mesures expérimentales. Ces derniers, plus facile à mettre en œuvre et plus proches des résultats expérimentaux, sont les plus couramment utilisés.

Les modèles mécanistiques, comme le modèle de Horie [47], nécessitent une connaissance approfondie du système étudié et des différents composants le constituant. Ces modèles ne pourront donc pas être appliqués pour la résine utilisée dans cette thèse, car très peu de données ont été fournies par le fabricant. Dans cette partie, seule une liste non-exhaustive des modèles phénoménologiques sera donc détaillée.

Parmi les modèles phénoménologiques, on retrouve le modèle développé par Prime en 1973 [48]. Il corrèle la cinétique de réticulation au taux de polymérisation par une relation d'ordre n selon l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

avec K un paramètre dépendant de la température par une loi d'Arrhenius :

$$K = k.exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.5)$$

où k est une constante, E_a ($J.mol^{-1}$) est l'énergie d'activation, R ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et T (K) est la température.

Il existe aussi le modèle de Kamal et Sourour [49] qui est le plus couramment utilisé. Ce modèle, décrit par l'équation (2.6), apporte plus de souplesse à l'ajustement des courbes expérimentales en ajoutant des paramètres supplémentaires par rapport au modèle précédent.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

Ici m et n sont deux constantes indépendantes de la température représentant l'ordre total de la réaction, k_1 et k_2 sont deux paramètres caractéristiques de la cinétique de réaction et sont dépendants de la température par une loi d'Arrhenius.

Afin de représenter les réactions de polymérisation incomplètes, plusieurs auteurs [50, 51, 52, 24] ont remplacé l'unité qui correspond à une réticulation complète du polymère dans le modèle de Kamal et Sourour (cf. équation (2.6)) par un terme α_{max} qui dépend de la température. L'équation (2.6) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad (2.7)$$

avec :

$$\alpha_{max} = \alpha_0 + B.T \quad (2.8)$$

où α_0 et B sont des constantes à déterminer.

D'autres modèles existent comme celui de Bailleul [53, 54] développé pour modéliser la cinétique de polymérisation d'une résine époxy. Ce modèle propose une approche plus généraliste que celle de Kamal et Sourour [49], en découplant les phénomènes liés à la température de ceux liés à l'avancement de la réticulation. Pour cela, le produit d'une fonction $K(T)$, dépendante de la température par une loi Arrhénienne, et d'une fonction polynomiale $G(\alpha)$, dépendante du taux de polymérisation, est proposé dans l'équation (2.9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T).G(\alpha) \quad (2.9)$$

Avec :

$$K(T) = k_{ref}.exp \left[-A \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.10)$$

$$G(\alpha) = \int_{i=0}^n a_i \alpha^i \quad (2.11)$$

où T_{ref} est la température de référence, A , K_{ref} et a_i sont des coefficients à déterminer.

En général, les modèles cinétiques présentés donnent de relativement bons résultats pour les résines époxy tant que la phase de diffusion des espèces réactives à des taux de polymérisation élevés n'intervient pas [55]. Lorsqu'elle intervient, il arrive que la modélisation s'écarte des mesures expérimentales. Ces modèles peuvent alors être modifiés en faisant intervenir un facteur de diffusion (DF) de la manière présentée par l'équation (2.12).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{expérimental}} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{modèle}} \times DF(T, \alpha) \quad (2.12)$$

Différents facteurs de diffusion apparaissent dans la littérature. En particulier, on retrouve l'équation proposée par Chern et Poehlein [56] (cf. équation (2.13)) et celle

présentée par Fournier [57] (cf. équation (2.14)), où C et b sont des paramètres à déterminer et α_{max} est le degré d'avancement final.

$$DF = \frac{1}{1 + \exp(C(\alpha - \alpha_{max}))} \quad (2.13)$$

$$DF = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_{max}}{b}\right)} - 1 \quad (2.14)$$

Pour conclure sur cet état de l'art, il existe de nombreux modèles permettant de modéliser la cinétique de polymérisation d'un système polymère, chacun pouvant être le plus pertinent pour un matériau donné. Il est donc important de choisir le modèle le plus en adéquation avec le comportement cinétique du polymère étudié.

Modèle développé par Airbus Group Innovations

Un modèle de cinétique de polymérisation de la résine [REDACTED] a été développé par Airbus Group Innovations. Pour cela, un modèle de [REDACTED] et couplé au facteur de diffusion de [REDACTED] a été utilisé (cf. équation (2.15)). Les paramètres de ce modèle ont été identifiés par DSC (Differential Scanning Calorimétrie) pour des isothermes comprises entre [REDACTED] et [REDACTED] avec la méthode présentée par Ledru dans sa thèse [24].

$$[REDACTED] \quad (2.15)$$

Afin de modéliser le développement des porosités lors de la cuisson, le modèle de cinétique de polymérisation doit être valable sur la plus grande plage de température possible. Or, les temps nécessaires à l'avancement de la réaction de polymérisation deviennent de plus en plus longs quand on baisse la température. Ils deviennent extrêmement longs pour des températures inférieures à [REDACTED]. Par conséquent, à ces basses températures, le pic de chaleur dégagée par la réaction de polymérisation observé lors d'essais DSC isothermes est faible et très étalé dans le temps. Cela rend la mesure de l'enthalpie impossible. La procédure classique d'identification des paramètres devient donc inutilisable. Ainsi, les paramètres du modèle n'ont pas été identifiés pour des températures inférieures à [REDACTED]. Il est donc impératif de valider ce modèle pour des températures comprises entre [REDACTED] et [REDACTED]. Cela fera l'objet de la suite de ce chapitre.

2.1.2 Validation du modèle aux basses températures

Méthode de mesure

L'étude de la cinétique de polymérisation de la résine est réalisée par calorimétrie à l'aide d'une DSC TA instrument Q20 (cf. figure 2.1) pouvant imposer une température allant de -180°C à 725°C sous gaz inerte (diazote). L'appareil est régulièrement calibré à partir d'Indium pur, dont la température de fusion est de 156°C . Cet appareil apporte et enregistre la quantité de chaleur nécessaire à maintenir un échantillon et une référence à la même température lorsque un phénomène de transition thermique survient au sein de l'échantillon.



FIGURE 2.1 – Equipement utilisé pour faire les analyses DSC

Les essais DSC sont réalisés sur des échantillons de préimprégné de masse variant entre ■ et ■ mg et prélevés à l'emporte pièce à différents emplacements du rouleau de préimprégné préalablement décongelé. Il a été choisi de travailler sur le préimprégné plutôt que sur la résine pure car les étapes d'imprégnation, nécessaires à la fabrication de ce semi-produit, peuvent modifier l'état de la résine. Par conséquent, pour obtenir une quantité de résine suffisante à la mesure calorifique, les échantillons ont une masse plus importante que lors d'essais réalisés sur de la résine pure. Les échantillons sont disposés dans des creusets en aluminium scellés mécaniquement de manière à être hermétiques.

Essais dynamiques

La méthode de caractérisation par DSC conventionnelle consiste à déterminer en premier lieu l'enthalpie totale de réaction (H_{tot}) avec un balayage dynamique en température par intégration du pic de flux de chaleur dégagé lors de la réaction de polymérisation.

La figure 2.2 présente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. Ces résultats ont été obtenus sur le préimprégné lors d'un balayage dynamique en

température de [REDACTED] à [REDACTED], à une vitesse de [REDACTED]. Ce graphique permet d'observer deux transitions. Un large pic exothermique est observé entre [REDACTED] et [REDACTED] : il correspond à la réaction de polymérisation de la résine. Un autre pic, cette fois-ci endothermique, correspondant à la fusion des [REDACTED] présents dans la résine, se superpose au pic exothermique à [REDACTED]. Sur cette figure, l'évolution du flux de chaleur typique du passage de la température de transition vitreuse (T_g) n'est pas présente, laissant supposer que la T_g du matériau cru est inférieure à [REDACTED].

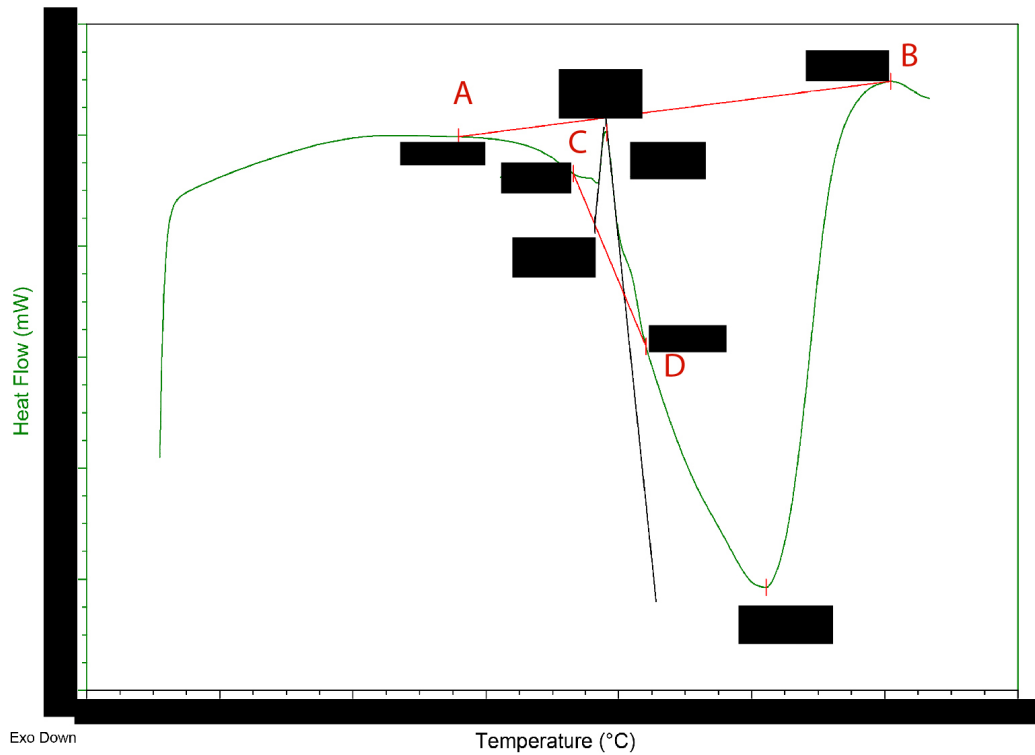


FIGURE 2.2 – Balayage dynamique à [REDACTED]

L'enthalpie de réaction ΔH_{exo} est déterminée en intégrant l'aire du pic exothermique à l'aide d'une méthode classique telle que la méthode des trapèzes. L'intégration se fait par rapport à une ligne de base passant par les points A et B (cf. figure 2.2). Comme le pic endothermique masque une partie de l'énergie dégagée au début de la réticulation, l'enthalpie totale de réaction ΔH_{tot} est corrigée en ajoutant l'enthalpie de réaction et l'enthalpie de fusion ΔH_{endo} mesurée entre les points C et D (cf. figure 2.2).

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_{exo} + \Delta H_{endo} \quad (2.16)$$

Les résultats obtenus sur cinq échantillons sont présentés dans le tableau 2.1 et moyennés afin de déterminer une enthalpie totale de réaction représentative de la glo-

bilité du rouleau de préimprégné. La valeur moyenne de l'enthalpie totale de réaction est de ■■■■■.

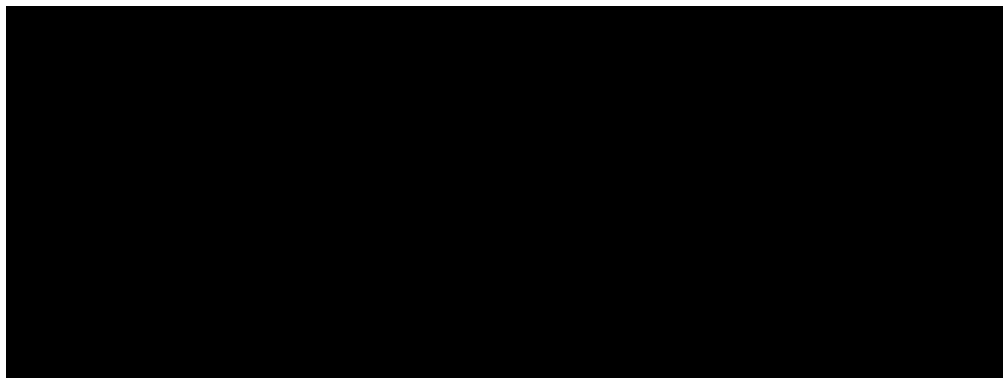


Tableau 2.1 – Enthalpies mesurées lors de balayages dynamiques en température à ■■■■■

Essais résiduels

Comme indiqué précédemment, pour des températures inférieures à ■■■■■, la méthode conventionnelle qui consiste à réaliser des essais DSC isothermes sur le matériau n'est pas applicable. Afin de valider le modèle à ■■■■■ et à ■■■■■, des essais résiduels ont donc été réalisés. Ces essais consistent à réaliser tout d'abord un chauffage isotherme sur l'échantillon pendant une durée t . Une fois l'isotherme terminée, l'échantillon est refroidi rapidement jusqu'à température ambiante puis soumis à un chauffage dynamique à ■■■■■ jusqu'à ■■■■■. Cette nouvelle rampe de température a pour objectif de déterminer l'enthalpie résiduelle de réaction. L'enthalpie résiduelle mesurée est alors comparée à l'enthalpie totale de réaction (selon l'équation (2.1)) pour obtenir le taux de polymérisation de l'échantillon à la fin du chauffage isotherme. Plusieurs essais de différentes durées sont réalisés pour chaque isotherme. Les taux de polymérisation mesurés sont ensuite comparés aux taux théoriques donnés par le modèle cinétique.

La figure 2.3 présente les résultats obtenus lors d'essais DSC résiduels réalisés après un chauffage isotherme à ■■■■■ de ■■■ min (a) et de ■■■ min (b). On observe pour l'échantillon de l'essai (b) : une augmentation de la température de transition vitreuse T_g , une augmentation de la température de début de pic exothermique et enfin une diminution de la quantité d'énergie dégagée lors du chauffage résiduel. Ces observations sont toutes représentatives d'une augmentation du taux de polymérisation du matériau. Le tableau 2.2 répertorie l'ensemble des résultats obtenus lors des essais résiduels réalisés après différentes durées à ■■■■■ et à ■■■■■ ainsi que les taux de polymérisation qui leurs sont associés.

Une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et résultats théoriques est constatée sur la figure 2.4 pour les deux températures considérées. Il est ainsi possible

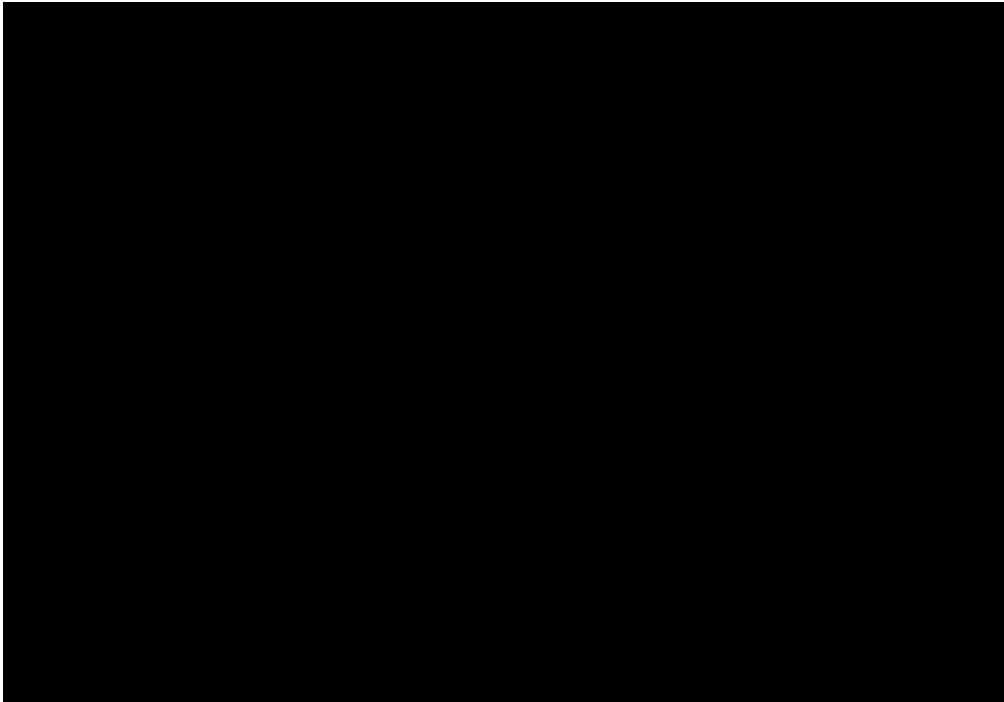


Tableau 2.2 – Enthalpies résiduelles (ΔH) mesurées et taux de polymérisation associés après différents chauffages isothermes

d'étendre le domaine de validité du modèle de cinétique de polymérisation développé par Airbus Group Innovations jusqu'à [REDACTED]. Ce modèle peut donc être appliqué pour la modélisation du développement de porosités lors de la cuisson de la résine [REDACTED].

2.2 Modélisation de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est une propriété importante des polymères. Elle caractérise le passage d'un état caoutchoutique à un état vitreux lors d'un refroidissement et inversement lors d'un chauffage. À l'état caoutchoutique, les chaînes moléculaires du réseau polymère ont une grande mobilité. En refroidissant, cette mobilité diminue et au passage de la transition vitreuse elle devient extrêmement faible. Cette baisse de mobilité moléculaire ralentie considérablement la réaction de polymérisation qui devient contrôlée par la diffusion. Pour continuer la réticulation, il est alors nécessaire d'augmenter la température et de la maintenir supérieure à la T_g pour atteindre le degré d'avancement maximal. Le passage de cette transition entraîne donc la modification de plusieurs propriétés du polymère telles que la viscosité, la chaleur spécifique, les propriétés mécaniques, etc. Cette température n'est pas constante mais évolue avec l'avancement de la réaction de polymérisation. On comprend dès lors l'intérêt de modéliser cette propriété.

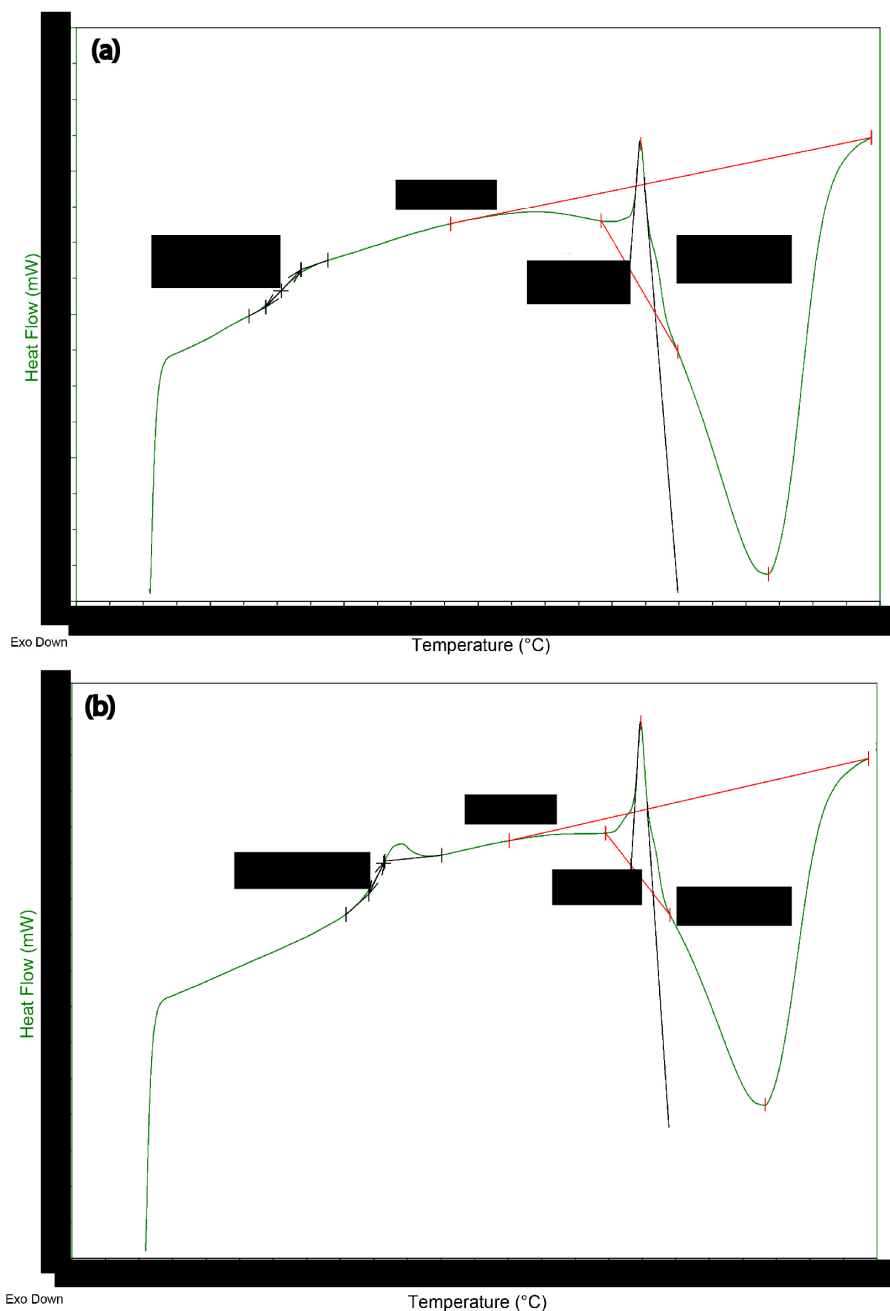


FIGURE 2.3 – Essais DSC résiduels obtenus après un chauffage isotherme à 150°C de (a) 10 min et (b) 30 min

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation peut être exprimée avec l'équation (2.17) proposée par [58] qui est une version évoluée du modèle de Dibenedetto [58] :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_g - T_{g\infty}} = \frac{K}{1 + K}$$

(2.17)

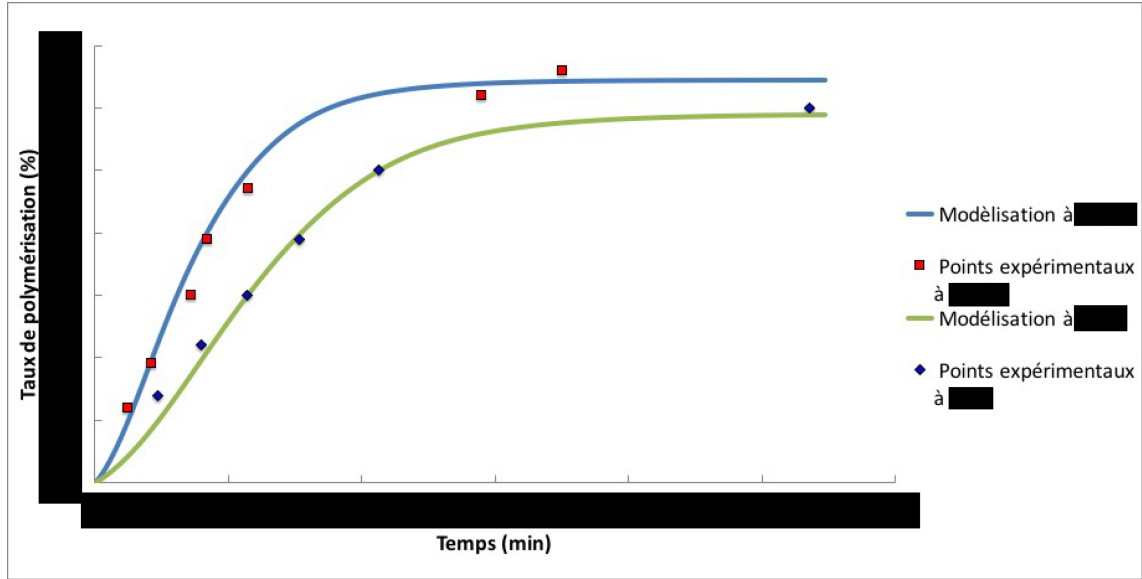


FIGURE 2.4 – Evolution du taux de polymérisation aux basses températures de cuisson et comparaison entre les résultats numériques et les mesures expérimentales

où T_{g0} est la température de transition vitreuse du matériau à l'état cru et $T_{g\infty}$ celle du matériau totalement réticulé. Pour notre résine Epoxy et Hardener , λ quant à lui est un paramètre que l'on identifie par la méthode des moindres carrés. Pour cela, un processus itératif utilise l'équation (2.18), où N est le nombre de points expérimentaux. Ce processus cherche à minimiser la somme des écarts quadratiques existants entre les températures de transition vitreuse données par l'équation (2.17) et les valeurs expérimentales déterminées par DSC.

$$J = \sum_N \left(T_{g(exp)} - T_{g(calculé)} \right)^2 \quad (2.18)$$

Ainsi, la valeur du paramètre λ obtenue est 0.001 . La figure 2.5 représente l'évolution théorique et expérimentale de la température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation. Une très bonne corrélation est observée entre ces résultats.

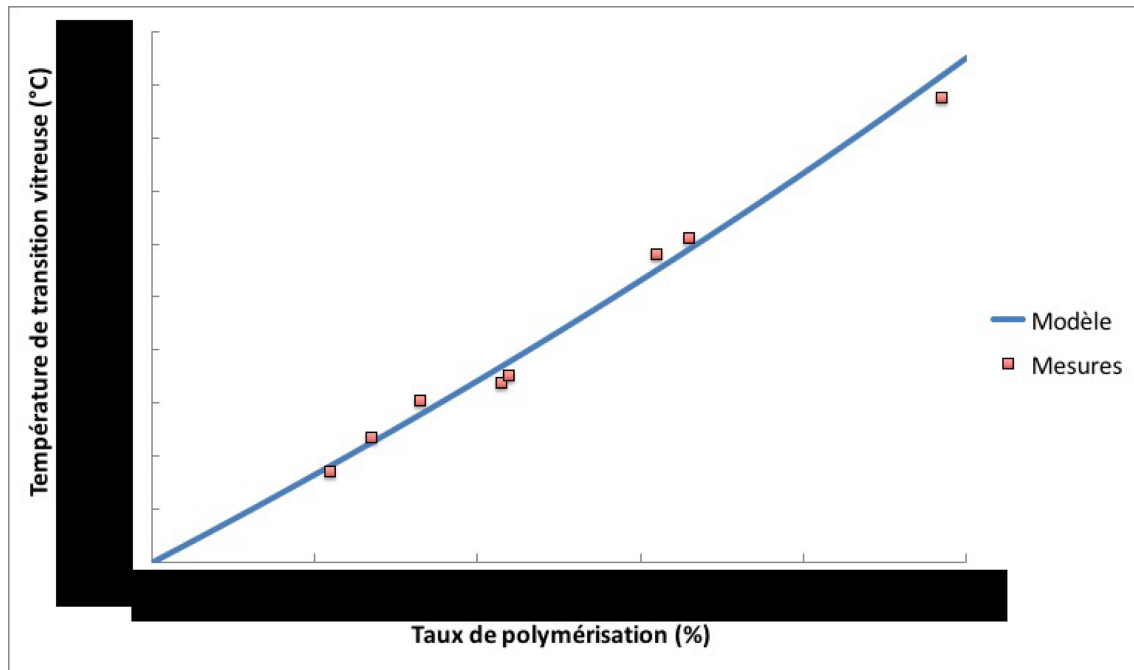


FIGURE 2.5 – Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation

2.3 Caractérisation et modélisation de la viscosité de la résine

La viscosité est la propriété d'un fluide qui peut être définie comme la résistance à l'écoulement. Cette propriété implique une relation entre les contraintes et les vitesses de déformation. En accord avec l'équation de Newton, pour un fluide Newtonien, la contrainte est directement proportionnelle à la vitesse de déformation mais indépendante de la déformation elle-même [59]. Le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité du fluide.

Lors de la cuisson de résines thermodurcissables, de nombreux phénomènes interviennent au niveau moléculaire. Lorsque la température augmente, la résine voit sa viscosité baisser puis se stabiliser avant d'augmenter de manière brutale. Ce comportement est la cause de deux phénomènes rivalisant entre eux. L'augmentation de température provoque une élévation de la mobilité moléculaire du polymère, ce qui entraîne une baisse de la viscosité. En parallèle, l'augmentation de la température déclenche la réaction de polymérisation. Les monomères, constituant la résine, initialement à l'état amorphe (figure 2.6 (a)) vont progressivement se lier entre eux pour créer des chaînes moléculaires (figure 2.6 (b)). Ce phénomène provoque une baisse de la mobilité moléculaire et donc une augmentation progressive de la viscosité. Soudainement, la viscosité augmente de manière brutale. C'est ce qu'on appelle le gel de la résine. À cet instant (t_c), on voit l'apparition de longues chaînes moléculaires dans le matériau ((figure 2.6

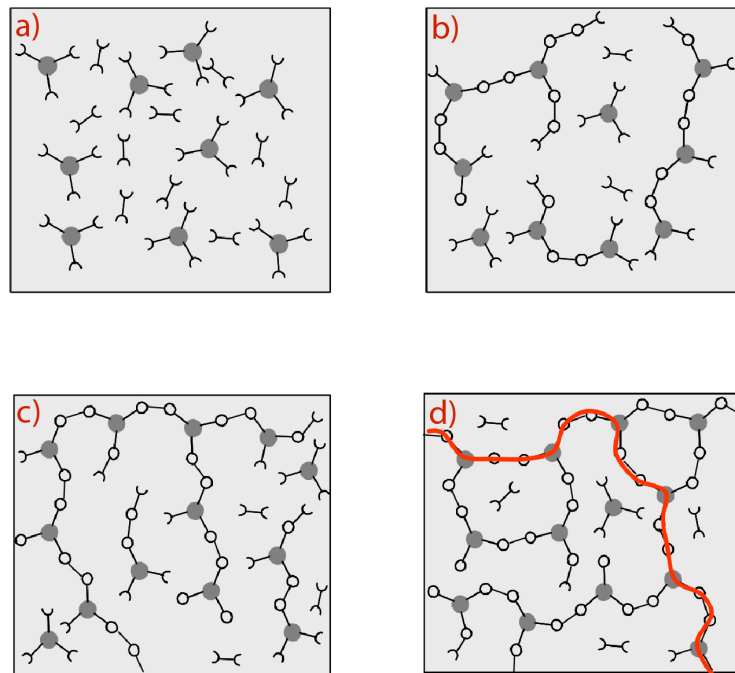


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la réticulation d'un polymère thermodurcissable [3]

(c)). La résine passe alors d'un état liquide visqueux à un état liquide viscoélastique et enfin à un état solide élastique. On ne peut alors plus parler de viscosité mais de rigidité G (cf. figure 2.7). Par la suite, si la température le permet, la résine continue de polymériser de manière à créer un réseau moléculaire tridimensionnel (figure 2.6 (d)) et ainsi à atteindre ses propriétés mécaniques optimales.

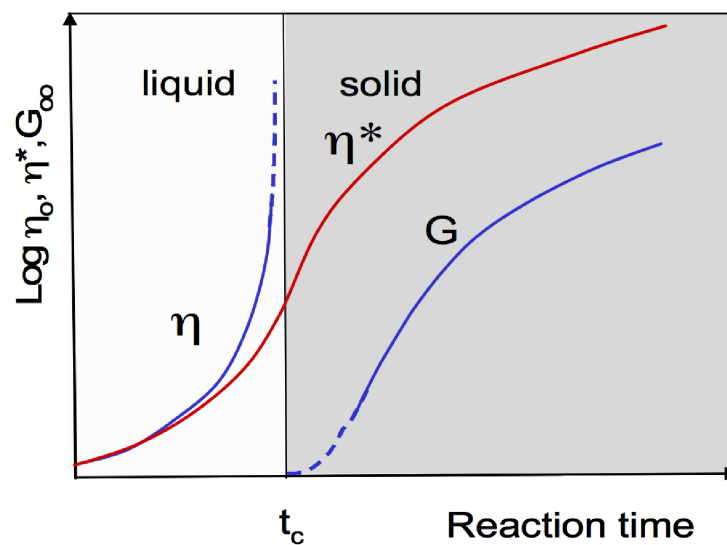


FIGURE 2.7 – Evolution des propriétés rhéologiques d'une résine thermodurcissable lors du gel [3]

La complexité de ces phénomènes et leur influence, quant aux propriétés finales de

la pièce composite, montrent l'importance de caractériser et de modéliser les propriétés rhéologiques de la résine.

2.3.1 Analyses rhéologiques

L'analyse des propriétés rhéologiques des polymères se fait le plus souvent à l'aide d'un rhéomètre rotatif. Cet appareil est constitué de deux pièces coaxiales (le rotor et le stator) entre lesquelles l'échantillon est disposé. Il applique une déformation en cisaillement à l'échantillon et mesure le couple de rotation transmis d'une pièce à l'autre par la matière cisailée. La contrainte (σ) et la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) permettent ensuite de déterminer les propriétés rhéologiques de l'échantillon telles que la viscosité complexe (η^*) (cf. équation (2.19)). Les essais peuvent être réalisés en sollicitation continue ou fréquentielle et permettent, en appliquant une sollicitation sinusoïdale de fréquence ω , d'avoir accès à la composante élastique G' et visqueuse G'' de la viscosité complexe d'une matière viscoélastique (cf. équation (2.20)) [60]. Le module de conservation G' traduit la capacité du matériau à conserver et à restituer de l'énergie après déformation alors que le module de perte G'' est une mesure de l'énergie dissipée. Le rapport entre ces deux propriétés (cf. équation (2.10)), appelé facteur d'amortissement, est égal à la tangente du déphasage (δ) mesuré entre la contrainte et la déformation et représente la fraction d'énergie mécanique dissipée par l'échantillon lors d'un cycle de charge [59].

$$\sigma = \eta^* \dot{\gamma} \quad (2.19)$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G'^2 + G''^2)}}{\omega} \quad (2.20)$$

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.21)$$

Les mesures rhéologiques de la résine sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre AR2000 de la marque TA instruments en mode plan/plan avec des plateaux de diamètre ■ mm. Des essais fréquentsiels, à une fréquence de ■ Hz et à une déformation imposée de ■, sont effectués sur des empilements de ■ de préimprégné compactés sous vide. Tout au long des essais, une force normale est appliquée afin d'assurer le contact entre l'échantillon et les deux plateaux rotatifs et d'atteindre un gap visé de ■ mm. Dans le but de modéliser le comportement rhéologique du matériau, des essais isothermes à différentes températures (■)

et des essais dynamiques à plusieurs vitesses de chauffe (■■■■■) sont achevés.

La figure 2.8 (a) présente l'évolution des modules de cisaillement en fonction du temps pour une isotherme (■■■■■). Dans un premier temps, le module visqueux (G'') est supérieur au module élastique (G'), ce qui est caractéristique d'un état liquide visqueux. Dans ce dernier, l'énergie mécanique apportée par la sollicitation fréquentielle du rhéomètre est en majeure partie dissipée par l'échantillon sous forme de chaleur par les frottements visqueux. La viscosité complexe (η^*) a alors la même allure que G'' . Après un certain temps, G' devient supérieur à G'' ce qui représente le passage à un état viscoélastique. A partir de cet instant, l'énergie mécanique devient en grande partie stockée par l'échantillon pour être libérée par retour élastique quand la sollicitation s'arrêtera. La viscosité complexe suit alors le module élastique. Etant donné qu'il n'est pas possible de mesurer les propriétés rhéologiques à des degrés d'avancement élevés, à cause de la limitation des capacités de chargement du rhéomètre, on observe la saturation des mesures à la fin des courbes. Cela caractérise le passage d'un état viscoélastique à un état solide élastique. Le niveau de saturation est dépendant du diamètre des plateaux utilisés.

La figure 2.8 (b) montre la variation de la viscosité complexe en fonction du temps pour différentes isothermes. On constate que son évolution dépend de la température. Plus la température est élevée et plus l'évolution est rapide. Cette observation est directement liée à la cinétique de polymérisation qui est dépendante de la température (comme cela a été démontré dans la première partie de ce chapitre).

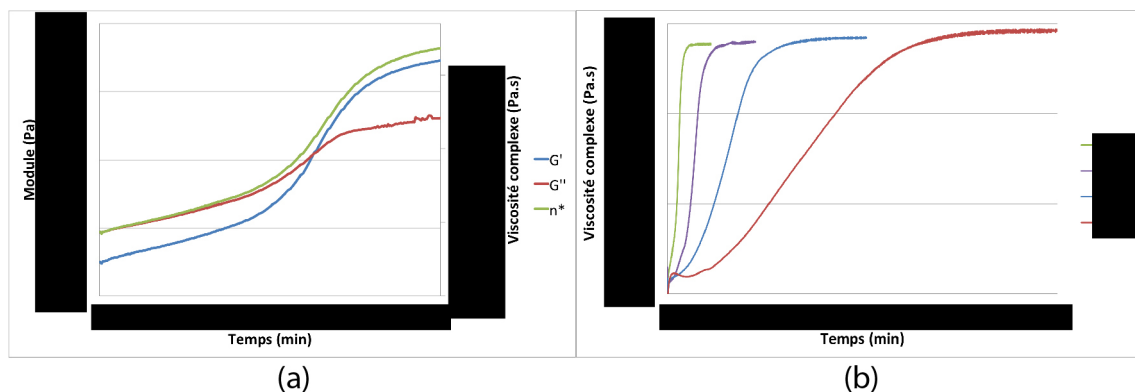


FIGURE 2.8 – Evolution des propriétés rhéologiques du préimprégné pour une isotherme de ■■■■■ (a). Evolution de η^* pour différentes isothermes (b).

L'évolution de la viscosité complexe en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe est présentée sur la figure 2.9. On observe sur ces courbes qu'une augmentation de la température provoque une diminution de la viscosité complexe. Comme évoqué précédemment, cette décroissance est liée à l'augmentation de la mobilité moléculaire.

Cette diminution est suivie par l'apparition d'une "bosse". Ce phénomène est pour l'instant peu documenté, mais certains travaux [61, 62, 55] l'évoquent tout de même. Ils l'attribuent à la séparation de phase du thermoplastique contenu dans la résine sous l'effet de la réticulation des époxy et à l'augmentation du poids moléculaire. La phase ainsi enrichie en thermodurcissable voit alors sa vitesse de réaction augmenter, ce qui provoque une augmentation de la viscosité. Une fois cette quantité consommée, le système revient à l'équilibre et la viscosité peut se remettre à descendre sous l'effet de la température jusqu'à son minimum qui est proche de [REDACTED].

La température déclenchant la réaction de polymérisation, on observe au bout d'un certain temps la même augmentation brutale de la viscosité complexe que celle observée lors des essais isothermes. L'augmentation de la vitesse de chauffe décale les phénomènes vers les hautes températures du fait de l'inertie moléculaire. Plus la vitesse de chauffe est élevée, moins la matière a le temps de s'organiser à la température à laquelle elle est soumise. Pour des vitesses de chauffe assez élevées, on observe une diminution de la viscosité complexe à [REDACTED]. Cette dernière est causée par la fusion des [REDACTED] présents dans le matériau. Leur fusion fluidifie la matière, ce qui induit une baisse de sa viscosité.

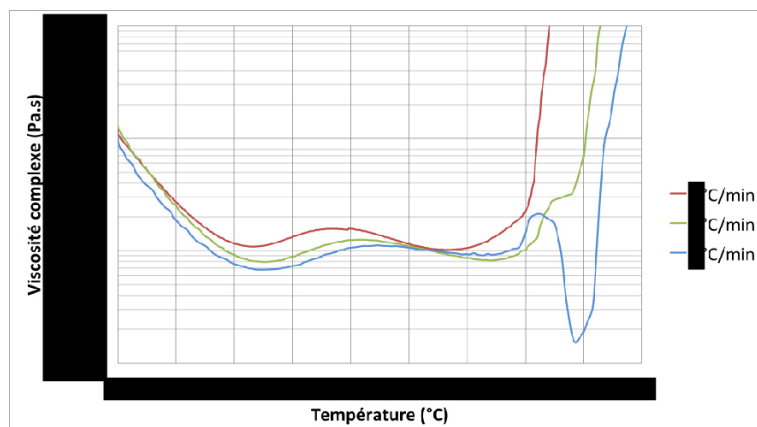


FIGURE 2.9 – Evolution de la viscosité complexe en fonction de la température pour plusieurs vitesses de chauffe

2.3.2 Détermination du point de gel

La gélification est définie par Barrère [63] comme la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Avant gélification, le système est fusible et soluble. Après, une fraction insoluble coexiste avec une fraction soluble. Cette transformation est caractérisée par l'apparition d'un réseau macromoléculaire infini. Dès lors, le polymère ne peut plus être mis en forme. Le point de gel (α_{gel}) apparaît à un taux de polymérisation propre à chaque matériau et à un temps critique (t_c) qui dépend de la température.

Dans la littérature, on retrouve plusieurs critères qui permettent d'identifier expérimentalement cette transition. La méthode la plus communément utilisée est de définir le temps critique comme l'instant où la viscosité en cisaillement diverge vers l'infini. Cette technique simple d'utilisation n'est cependant pas précise car t_c est déterminé par extrapolation et la valeur "infinie" de la viscosité est difficile à déterminer. De plus, cette dernière n'indique pas seulement le gel de la résine, elle peut tout aussi bien être représentative de la vitrification [64].

Un autre critère a été mis en place par Tung [65] et utilisé par plusieurs auteurs [24, 55]. Au début d'essais fréquentiels, G'' est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs à G' . A la fin de la réaction cela s'inverse. Il a alors été suggéré que l'intersection de G' et de G'' correspond au point de gel. Cependant, Winter et Chambon [66] ont montré que pour certains polymères, ce point d'intersection était dépendant de la fréquence de sollicitation. Sachant que le point de gel est une propriété intrinsèque au matériau, celui-ci ne peut dépendre de la sollicitation. Ces travaux remettent ainsi en cause la validité de ce critère. Une autre étude réalisée par Winter [64] a permis de conclure que ce dernier n'est valable que pour certains polymères stœchiométriquement équilibrés. Pour ces systèmes, le temps correspondant à l'intersection de G' et de G'' est indépendant de la fréquence de sollicitation. Pour d'autres matériaux stœchiométriquement déséquilibrés, le point de gel semble intervenir avant l'intersection des deux modules.

Enfin, la solution qui semble avoir la meilleure notoriété [66, 64, 67, 46, 3] est de réaliser un balayage en fréquence pour chaque isotherme donnée et de déterminer l'instant où le facteur de perte ($\tan(\delta)$) devient indépendant de la fréquence. Le point d'intersection des différentes courbes obtenues correspond alors au temps de gel.

Ivankovic [52] énonce aussi que le point d'inflexion de la courbe G'' ou le pic de la dérivée seconde de la viscosité complexe sont représentatifs du gel de la résine.

Une fois le temps critique déterminé, il est possible d'obtenir le point de gel (α_{gel}) à partir du modèle de cinétique de polymérisation présenté dans le chapitre précédent.

La figure 2.10 représente l'évolution du facteur de perte ($\tan(\delta)$) en fonction du temps pour une isotherme de  et pour différentes fréquences de sollicitation. Le point d'intersection de ces courbes donne le temps de gel (t_c). Le tableau 2.3 présente les résultats obtenus pour plusieurs isothermes et les taux de polymérisation correspondants. En accord avec la théorie, le taux de polymérisation correspondant au gel est indépendant de la température, à l'inverse du temps de gel.

La figure 2.11 montre que le temps de gel dépend de la température selon une loi de type Arrhenius :

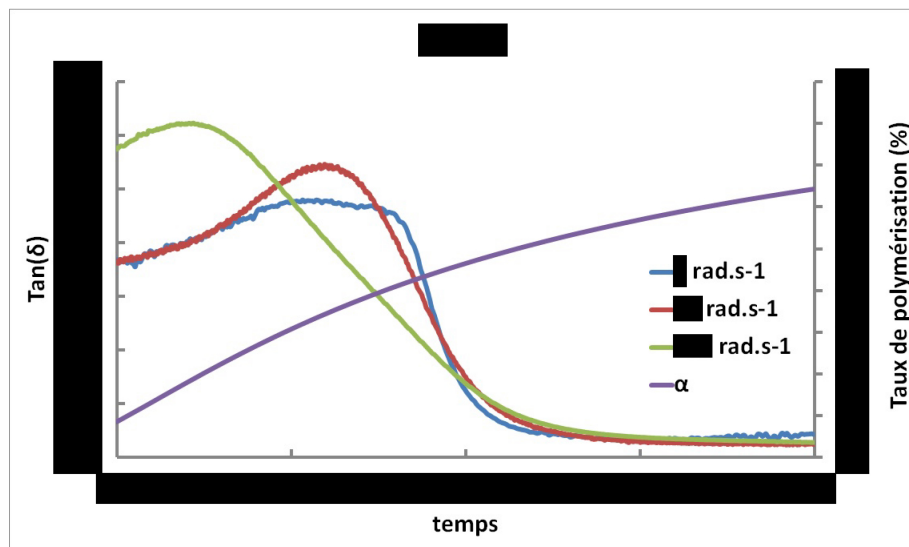


FIGURE 2.10 – Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction du temps pour une isotherme de ■ et différentes fréquences de sollicitation

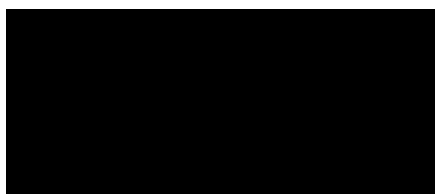


Tableau 2.3 – Point de gel pour différentes isothermes

$$\ln(t_c) = \ln(A) + \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.22)$$

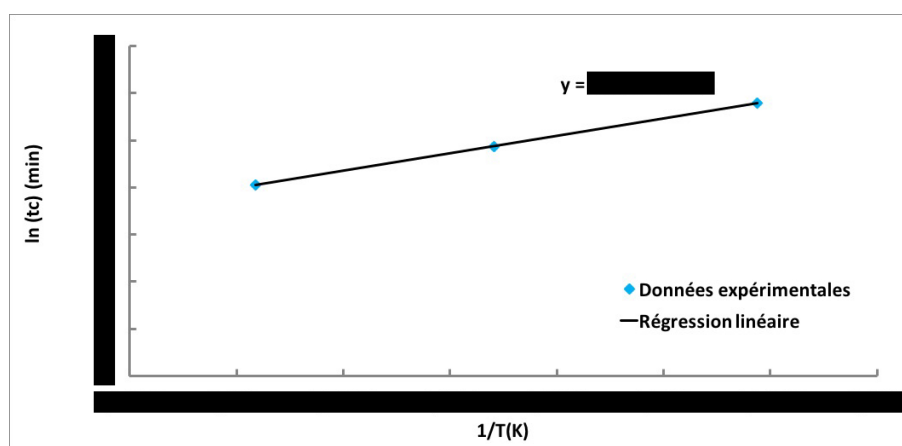


FIGURE 2.11 – Régression linéaire de l'évolution du temps de gel en fonction de la température

où R ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) est la constante de gaz parfaits, E l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) et A la constante pré-exponentielle (min). La régression linéaire de ces paramètres donne :

$$t_c = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (2.23)$$

Il est alors possible de tracer l'évolution de temps de gel pour l'ensemble des températures (Figure 2.12).

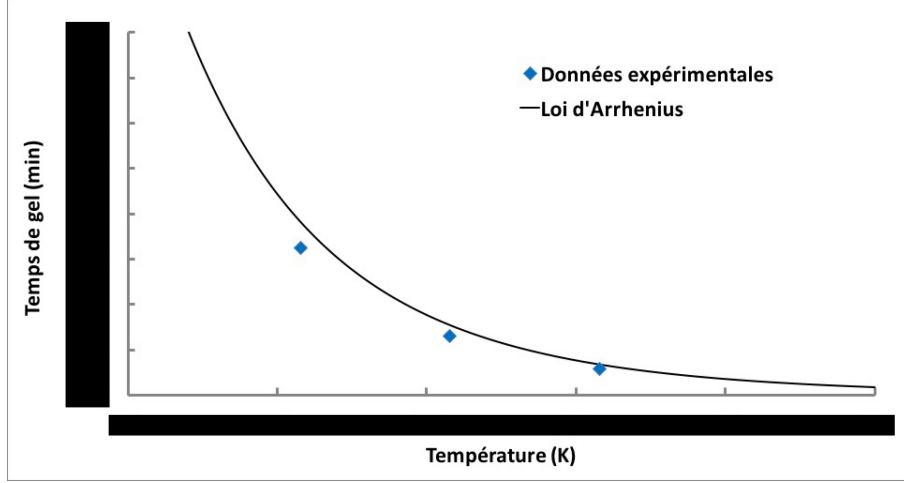


FIGURE 2.12 – Evolution du temps de gel en fonction de la température

2.3.3 Modélisation de la viscosité complexe

Un modèle de viscosité décrit l'évolution de la viscosité du matériau en fonction du temps et de la température. L'équation de viscosité la plus connue est celle de Williams-Landel-Ferry (WLF) exprimée par l'équation (2.24) [68].

$$\eta(T) = \eta_g \exp \left[-\frac{C_1(T - T_{g0})}{C_2 + T - T_{g0}} \right] \quad (2.24)$$

Avec :

T_{g0} : Température de transition vitreuse du monomère (K)

η_g : Constante représentant la viscosité du matériau à la transition vitreuse (assignée à 10^{12} Pa.s par Leilli dans ses travaux [69])

C_1 et C_2 : Deux constantes à déterminer

Comme la viscosité est aussi dépendante du taux de polymérisation pour les résines thermodurcissables, l'équation de WLF a été modifiée par plusieurs auteurs [52, 69] en découplant l'effet de la température de celui du taux de polymérisation. Cela a permis de combiner le modèle de WLF avec l'équation (2.25) de Castro et Macosko [70] pour obtenir l'équation (2.26).

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \left[\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right]^{A+B\alpha} \quad (2.25)$$

$$\eta(T, \alpha) = \eta_g \exp\left[-\frac{C_1(T - T_g(\alpha))}{C_2 + T - T_g(\alpha)}\right] \left[\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right]^{\eta_{rheo}} \quad (2.26)$$

Avec :

η_0 , E_a , A , B et η_{rheo} : Paramètres à déterminer

R : Constante des gaz parfaits

$T_g(\alpha)$: Température de transition vitreuse en fonction du taux de polymérisation (cf. équation (2.17))

L'équation (2.26) a été choisie dans ces travaux de thèse pour modéliser la viscosité en fonction du temps, de la température et du taux de polymérisation. L'identification des paramètres C_1 , C_2 et η_{rheo} est faite à l'aide d'un processus itératif utilisant la méthode des moindres carrés. À la différence des travaux de Lelli [69], le paramètre η_g est fixé à 10^5 Pa.s qui est la valeur à laquelle la viscosité complexe sature lors des essais rhéologiques présentés précédemment.

Pour faciliter l'identification des paramètres, il est utile de modifier l'équation (2.26) en (2.27).

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = \eta_{rheo} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right) - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2.27)$$

La détermination des constantes se fait ensuite en deux temps. Premièrement on identifie les coefficients C_1 et C_2 à partir des viscosités initiales mesurées lors d'essais rhéologiques à 100°C , 120°C et 140°C . Ces températures ont été choisies afin de ne pas faire évoluer la réaction de polymérisation lors de la mise à l'équilibre initiale du rhéomètre. On peut ainsi considérer que le taux de polymérisation est nul et que la température de transition vitreuse est égale à celle du préimprégné cru (140°C). Ainsi l'équation (2.27) devient (2.28).

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = -\frac{C_1(T - T_{g0})}{C_2 + T - T_{g0}} \quad (2.28)$$

Dans un second temps, l'équation (2.27) et l'évolution de la viscosité en fonction du temps lors de l'isotherme à 140°C sont utilisées pour déterminer, par la méthode des moindres carrés, le paramètre η_{rheo} .

Les coefficients obtenus lors de cette identification sont répertoriés dans le tableau 2.4. Des essais rhéologiques sont effectués lors de deux cycles thermiques (différentes vitesses de chauffe et températures de palier) et comparés au modèle obtenu sur les figures 2.13 et 2.14, en vue de le valider.

Tableau 2.4 – Coefficients du modèle de viscosité

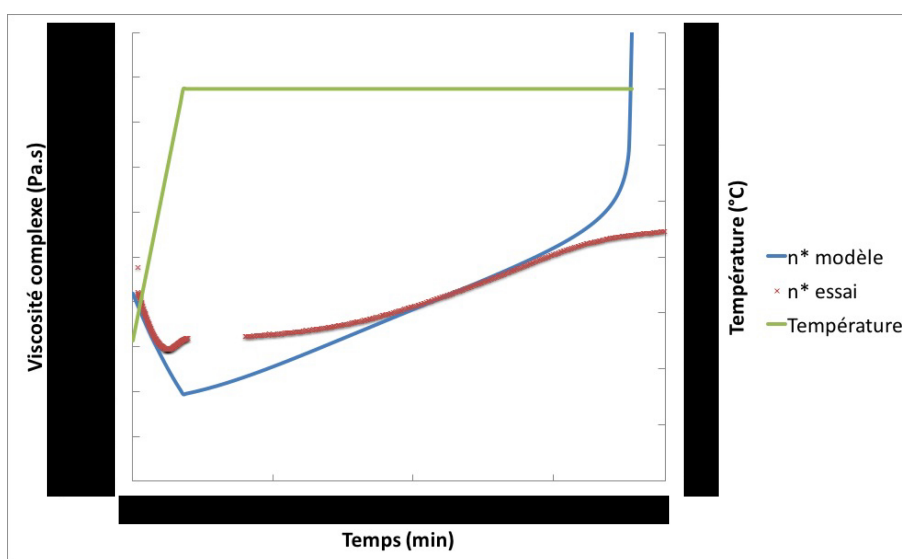


FIGURE 2.13 – Comparaison entre les mesures de viscosité complexe et le modèle développé pour un premier cycle

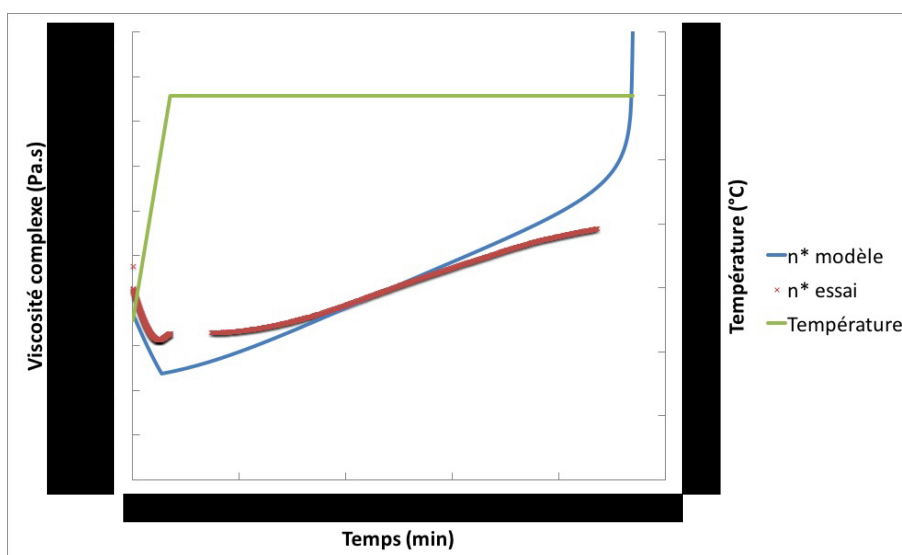


FIGURE 2.14 – Comparaison entre les mesures de viscosité complexe et le modèle développé pour un second cycle

On observe sur ces figures une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques au début et au milieu des deux cycles. Cela signifie que l'effet de la

température et du taux de polymérisation sur la viscosité sont correctement représentés. On observe, toutefois, des écarts significatifs peu après la décroissance de la viscosité et à la fin des deux cycles. Le premier écart est causé par la séparation de phase du thermoplastique qui n'est pas prise en compte par le modèle. Le second, quant à lui, est lié au gel de la résine qui provoque la saturation des mesures expérimentales alors que le modèle prédit une viscosité infinie. De manière à limiter l'erreur provoquée par le gel de la résine, le paramètre α_{gel} a été fixé à ∞ au lieu de la valeur de α_{gel} identifiée au préalable. Il faut savoir qu'un taux de polymérisation de 100% correspond à la saturation des mesures rhéologiques liée à l'atteinte d'un état solide viscoélastique par le matériau. On peut tout de même conclure, à partir de ces résultats, que le modèle développé propose une représentation satisfaisante de la réalité.

Le couplage au-travers de l'équation (2.26) des modèles développés de cinétique de polymérisation, de température de transition vitreuse et de viscosité permet d'avoir un modèle chimio-rhéologique décrivant complètement le comportement du matériau d'étude lors de sa cuisson.

2.4 Diffusion de l'humidité dans le matériau

Comme il a déjà été montré dans le premier chapitre, il semble que la présence d'eau dissoute dans le matériau soit la cause prédominante de création de porosité lors de la cuisson de pièces composites. De ce fait, il paraît important d'étudier le comportement du matériau lorsque celui-ci est exposé à un environnement humide. Cela peut permettre de prédire la quantité d'eau contenue dans le matériau avant sa cuisson. De nouvelles normes concernant le stockage et les conditions environnementales des salles de drapage pourraient ainsi être établies. De plus, l'élaboration d'un modèle de croissance de bulle nécessite la connaissance des propriétés diffusives du matériau. Dès lors, la suite de ce chapitre se concentre sur la caractérisation et la modélisation de ces propriétés à l'aide d'essais de vieillissement humide.

De nombreux travaux se sont déjà intéressés à la caractérisation de l'absorption d'humidité par un matériau composite CFRC [19, 20, 21] mais toutes ces études se sont uniquement concentrées sur les matériaux supposés totalement réticulés. Très peu de recherches [24] concernent le comportement du matériau à l'état cru et aucune ne s'intéresse au matériau à l'état partiellement polymérisé. Or, pour améliorer le procédé de fabrication et pour réduire les coûts, il faut modéliser le comportement des porosités tout au long de la cuisson. Pour cela, les propriétés du matériau devront être calculées à chaque instant du procédé. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés diffusives du matériau à l'état cru mais aussi à différents états de polymérisation. De ce fait, l'originalité des travaux qui vont suivre est la caractérisation et la modélisation

de l'absorption d'humidité du matériau pour différentes conditions environnementales et surtout pour différents taux de polymérisation. Ainsi, une loi de diffusion est proposée et permet d'établir un modèle de prédiction de la teneur en eau à l'intérieur du matériau en fonction du temps, de la température, de l'humidité relative et du taux de polymérisation.

2.4.1 Essais de vieillissement humide

Les essais de vieillissement humide ont été réalisés dans une enceinte climatique dans les locaux du GeM. Pour obtenir les mêmes conditions initiales, les échantillons sont séchés préalablement dans une étuve à ■ pendant ■. Il n'est pas possible d'appliquer une température de séchage supérieure pour ne pas faire avancer la réaction de polymérisation du matériau. À cette température, la plus grande partie de l'eau contenue dans le matériau est enlevée au bout d'une heure comme le montre la figure 2.15 obtenue sur cinq différents plis de préimprégné. Les échantillons sont ensuite placés dans l'enceinte climatique et leurs variations de masse sont mesurées périodiquement avec une balance Radwag XA 100/2X de précision 0.1 mg.

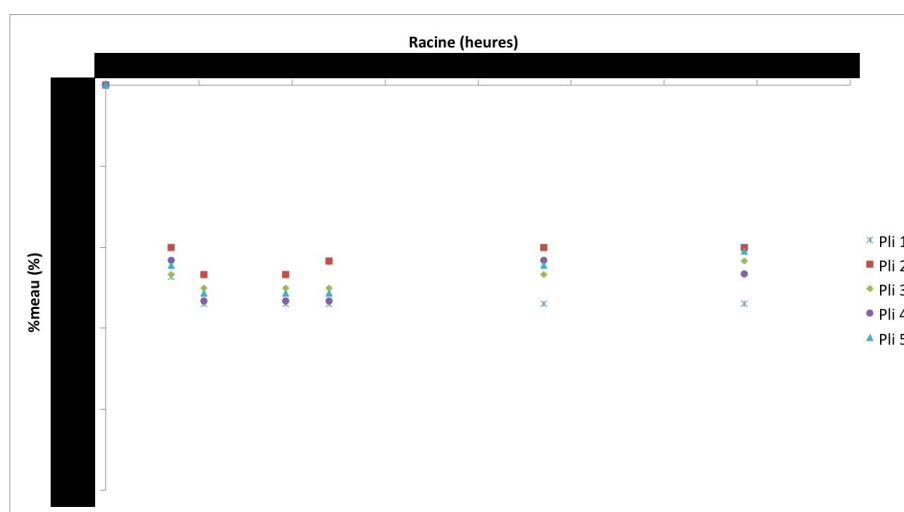


FIGURE 2.15 – Séchage à ■ du préimprégné

Les essais sont réalisés sur des échantillons de préimprégné à l'état cru et à différents états de polymérisation. Ces derniers sont composés de ■ plis unidirectionnels compactés sous vide et à température ambiante pendant au moins ■. Le volume élémentaire représentatif (VER) de ■ plis a été déterminé à l'aide d'un essai d'absorption d'humidité à ■ et ■ RH sur des échantillons composés d'un nombre de plis différent. Les résultats obtenus, représentatifs de la moyenne de mesures réalisées sur trois échantillons identiques, sont montrés sur la figure 2.16. Il est facile de constater que les phénomènes d'absorption et de désorption sont tellement rapides sur les échantillons composés de ■ ou ■ plis qu'ils entravent la bonne acquisition des

mesures. A contrario, bien que plus rapide, l'essai effectué sur l'échantillon composé de $\blacksquare$ plis donne des résultats similaires à ceux obtenus sur l'échantillon composé de $\blacksquare$ plis. On observe cependant une différence au bout d'un certain temps. Ainsi, les dimensions des échantillons utilisés dans la suite de cette étude sont les suivantes : épaisseur $\blacksquare$ mm, largeur $\blacksquare$ mm et longueur $\blacksquare$ mm. La longueur et la largeur ont été choisies afin de placer les échantillons dans une géométrie de type plaque et ainsi de pouvoir supposer que l'absorption d'eau est unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur.

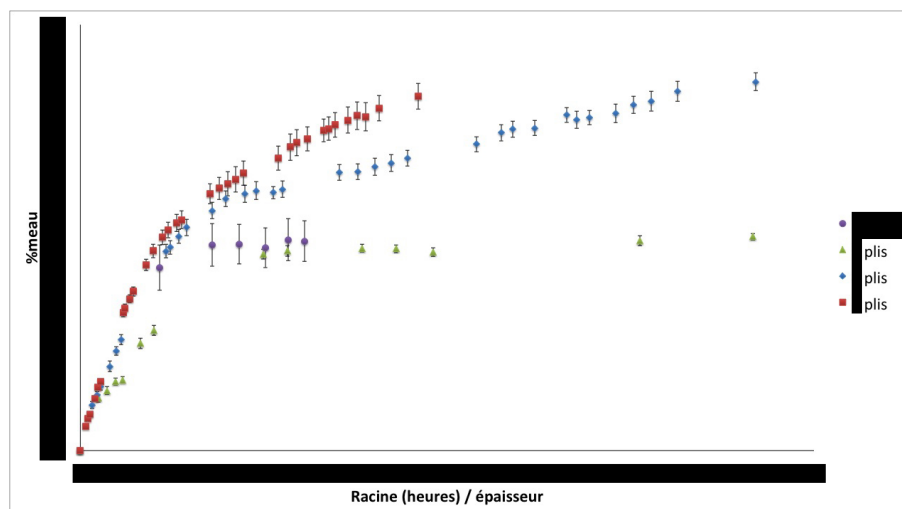


FIGURE 2.16 – Étude du VER pour les essais de vieillissement humide

Les échantillons de préimprégné ont directement été prélevés dans le rouleau tandis que les échantillons partiellement polymérisés ont été découpés dans des plaques de $\blacksquare$ mm par $\blacksquare$ mm. Ces dernières ont été préalablement cuites de manière à obtenir différents taux de polymérisation ($\blacksquare$). Pour cela, les plaques ont été cuites en étuve sous vide pendant différentes durées à la température de $\blacksquare$. Les durées permettant d'obtenir les taux de polymérisation souhaités ont été identifiées à partir du modèle de cinétique présenté dans la section précédente. Les taux de polymérisation des plaques partiellement polymérisées ont été contrôlés par des essais de DSC résiduels.

Tous les vieillissements ont été réalisés sous air humide pendant une durée de $\blacksquare$. Cette durée correspond au temps de péremption du préimprégné une fois qu'il est sorti du congélateur. Ainsi, dans des conditions industrielles, l'exposition du matériau à un environnement humide ne peut dépasser cette période. C'est pourquoi, les mesures d'absorption présentées dans la suite de ce chapitre ne dépassent pas $\blacksquare$. Les conditions environnementales utilisées pour les essais de vieillissement effectués sur les échantillons crus sont résumées dans le tableau 2.5 alors que celles utilisées pour les échantillons partiellement polymérisés sont de $\blacksquare$ d'humidité relative et de trois températures différentes ($\blacksquare$).

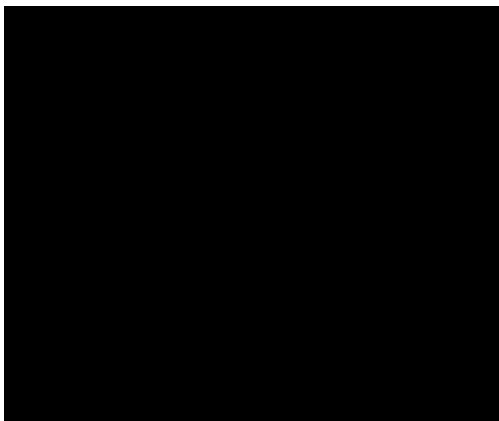


Tableau 2.5 – Conditions environnementales utilisées pour les essais de vieillissement sur les échantillons crus

Les points présentés sur les figures (2.18, 2.19, 2.20, 2.23, 2.24 et 2.25) dans la suite de ce chapitre sont représentatifs de la moyenne obtenue sur trois mesures. Le pourcentage massique d'eau contenue dans le matériau est calculé à partir de l'équation (2.29) où $M(t)$ représente la masse de l'échantillon au temps t et M_d la masse de l'échantillon sec.

$$\%M(t) = \frac{(M(t) - M_d)}{M_d} \times 100 \quad (2.29)$$

2.4.2 Cinétique d'absorption

Grâce à Weitsman [71] qui a rassemblé une large quantité de données, il est possible de catégoriser la sorption des polymères en six courbes schématiques. Ces dernières représentent l'évolution du pourcentage massique d'eau absorbé en fonction de la racine du temps comme représenté sur la figure 2.17. La courbe (0) représente la diffusion classique Fickienne. La courbe (1) correspond au cas d'une diffusion qui n'atteint jamais l'équilibre comme pour la diffusion à deux phases alors que la courbe (2) représente une diffusion à deux étages. Enfin les courbes (3) et (4) sont typiques de la dégradation du matériau. Une rapide augmentation de la quantité d'eau dans le matériau comme représenté par la courbe (3) signifie qu'un endommagement mécanique irréversible est présent. La courbe (4), quant à elle, représente une rapide décroissance de la quantité d'eau dans le matériau, ce qui peut être assimilé à la dégradation chimique ou physique du matériau (comme le phénomène d'hydrolyse). Ces considérations générales sont détaillées dans la suite de ce chapitre au vu des résultats expérimentaux.

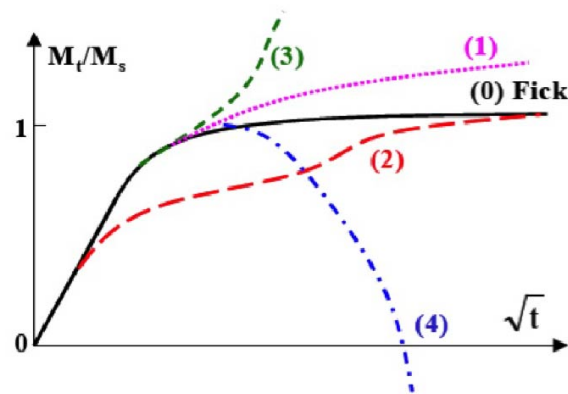


FIGURE 2.17 – Courbes schématiques représentatives de la sorption des polymères [71]

Résultats obtenus sur le matériau à l'état cru

Les mesures obtenues sur le matériau cru à différentes humidités relatives et températures, sont présentées respectivement sur les figures 2.18, 2.19 et 2.20. La tendance générale observée indique que le comportement diffusif du matériau correspond à une diffusion en deux phases (cf. figure 2.17 (1)). Effectivement, le matériau présente un comportement non-Fickien car il est possible d'observer un changement de pente avec une absorption d'eau continue qui n'atteint pas la saturation au bout des trois semaines d'essai.

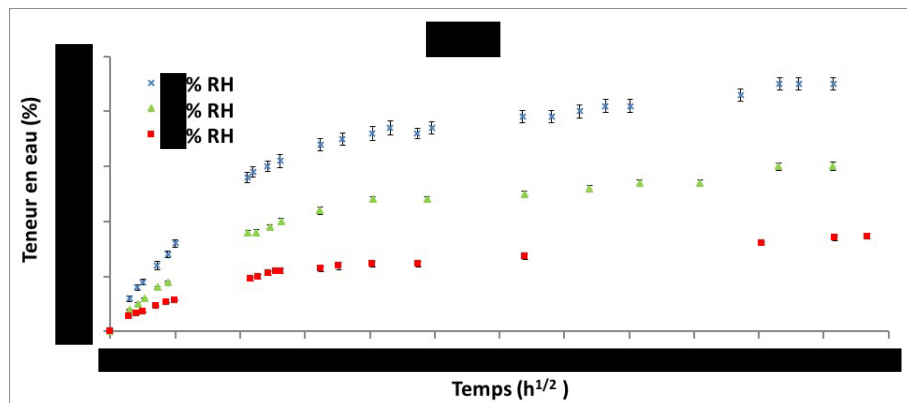


FIGURE 2.18 – Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à ■ et à différentes humidités relatives

Le comportement diffusif observé peut être assimilé à un mécanisme de type Langmuir [72]. Ce dernier propose un scénario de diffusion pour deux types de molécules d'eau : l'eau "liée" et l'eau "libre". Ainsi, le transport des molécules d'eau dans le matériau peut intervenir de deux manières différentes [73, 74, 75].

Premièrement, les molécules d'eau peuvent remplir les volumes libres présents à l'intérieur du matériau. Ceci est représentatif de la diffusion de la phase "libre" et ce mécanisme peut être décrit par un comportement Fickien.

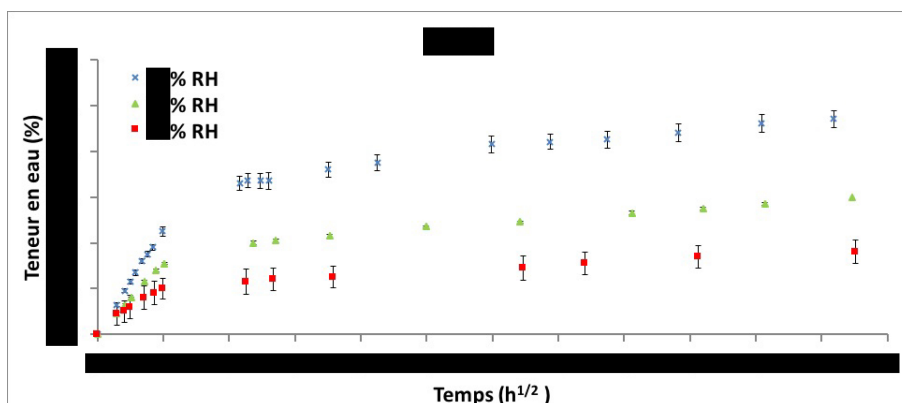


FIGURE 2.19 – Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à 100% et à différentes humidités relatives

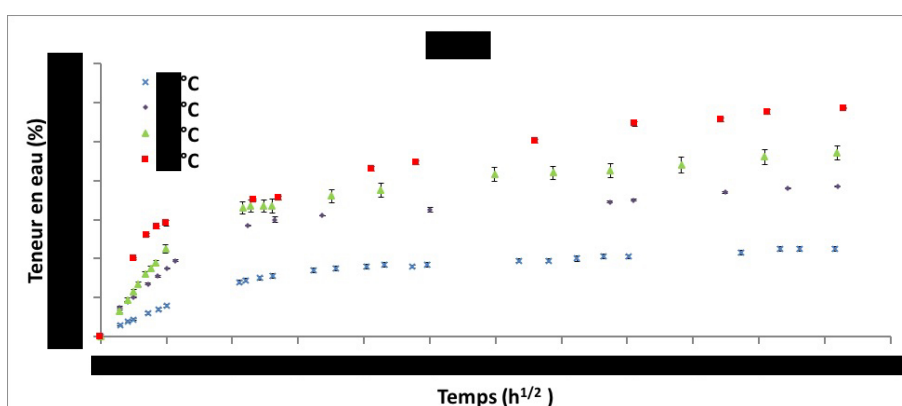


FIGURE 2.20 – Mesures de sorption obtenues sur le matériau cru à 100% d'humidité relative et à différentes températures

Deuxièmement, des molécules "libres" peuvent être piégées temporairement par des interactions fortes avec des sites particuliers comme les groupements époxydes qui sont capables de fixer l'eau de manière réversible. Les molécules "libres" deviennent alors "liées". Dès qu'une molécule devient "liée", le volume qu'elle libère se retrouve immédiatement rempli par une nouvelle molécule "libre".

En suivant cette théorie, les courbes d'absorption peuvent être divisées en trois parties :

- Pendant la première étape, qui se réfère à la première partie linéaire des courbes, le matériau prend de l'eau avec un comportement Fickien et la majorité des molécules d'eau absorbées sont "libres". Par conséquent, l'eau diffuse au-travers du matériau en remplissant les volumes libres.
- Une seconde étape peut être définie par l'inflexion des courbes. Dans cette zone, le remplissage des volumes libres atteint son équilibre tandis que le second mécanisme d'absorption devient significatif et induit une nouvelle modification de

la masse. De ce fait, l'absorption des molécules "libres" ralentit progressivement pendant que la formation de molécules "liées" devient prédominante.

- Enfin, pendant la troisième étape qui correspond à la deuxième partie linéaire des courbes, la plupart des volumes libres sont remplis. Par conséquent, l'absorption de molécules "libres" sature. Après quoi, la plupart de l'eau absorbée se fait par la formation de liaisons réversibles entre les sites du polymère et les molécules d'eau.

Le processus d'absorption d'eau est régi par la masse d'eau à saturation et par le coefficient de diffusion qui est caractéristique de la vitesse de diffusion. Ce dernier peut être exprimé en fonction de la masse d'eau à saturation (M_∞), de la première pente des courbes (S_l) et de l'épaisseur de l'échantillon (h) comme indiqué par l'équation (2.30) [20]. Pour ce matériau, comme l'absorption d'eau n'atteint jamais l'équilibre au cours des trois semaines d'essai, il n'est pas possible de tirer de conclusion à propos de la masse d'eau à saturation. Cependant, il est possible de raisonner à partir du point d'inflexion des courbes noté $M_{\infty,1}$ (figure 2.21) qui peut être considéré comme le moment où la quantité maximale de molécules d'eau "libres" est atteinte.

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_\infty} \right)^2 (S_l)^2 \quad (2.30)$$

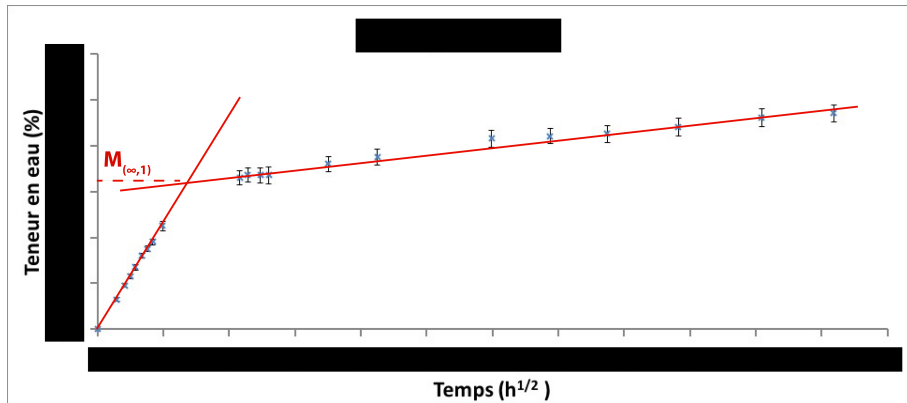


FIGURE 2.21 – Point d'inflexion $M_{\infty,1}$ de la courbe obtenue sur le matériau cru à ■ et ■ d'humidité relative

Comme on peut le voir sur les figures 2.18 et 2.19, l'humidité relative impacte fortement la quantité d'eau absorbée. Plus précisément, une plus forte humidité relative induit une plus forte teneur en eau ($M_{\infty,1}$). Cette observation est en accord avec la théorie classique de la diffusion. Néanmoins, comme le montre la figure 2.20, $M_{\infty,1}$ est approximativement la même à ■, ■ et ■ mais est beaucoup plus faible à ■. Une transition semble alors exister entre ■ et ■. Cette dernière peut

être attribuée à la température de transition vitreuse T_g des [REDACTED] contenus dans le matériau qui est approximativement de [REDACTED] à l'état sec. Dans le cas d'absorption d'humidité, elle peut diminuer [76] jusqu'à une valeur proche de [REDACTED] [77] et provoquer la transition observée. En effet, un matériau est connu pour absorber plus d'eau lorsque la température est supérieure ou proche de sa température de transition vitreuse [78].

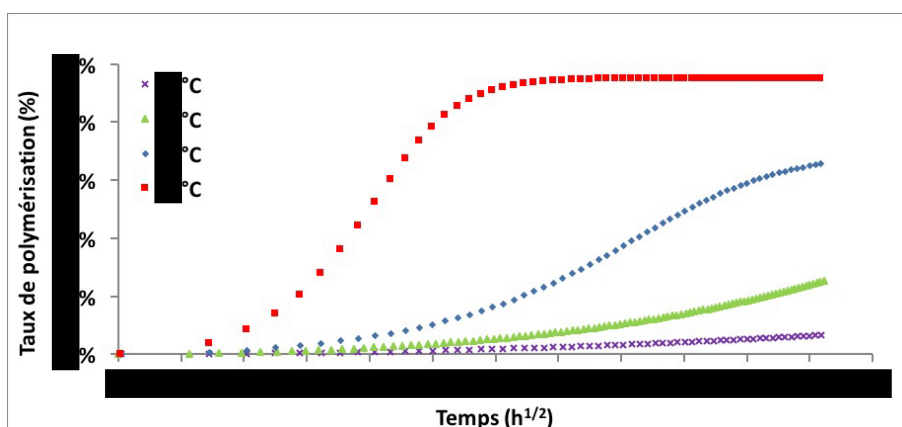


FIGURE 2.22 – Prédiction de l'évolution du taux de polymérisation d'échantillons crus à différentes températures donnée par le modèle de cinétique développé par Airbus Group Innovations

Le coefficient de diffusion semble quant à lui affecté par la température (figure 2.20) car le point d'inflexion des courbes est atteint plus rapidement quand la température augmente. En accord avec la théorie Fickienne, la température affecte directement la mobilité moléculaire et donc le coefficient de diffusion. À l'inverse, l'humidité relative ne semble pas avoir d'effets sur ce coefficient. Toutefois, le taux de polymérisation de la résine évolue lors des essais de vieillissement, en particulier après [REDACTED] à [REDACTED] et [REDACTED] comme on peut le constater sur la figure 2.22 établie à partir du modèle cinétique développé par Airbus Group Innovations et présenté dans la première partie de ce chapitre. Afin d'identifier les effets apportés par le taux de polymérisation au comportement diffusif du matériau, la suite de ce chapitre présente l'étude de l'absorption d'humidité d'échantillons polymérisés à différents taux.

Résultats obtenus sur le matériau partiellement polymérisé

Les courbes de sorption obtenues pour chaque échantillon partiellement polymérisé à [REDACTED] d'humidité relative, [REDACTED], [REDACTED] et [REDACTED] sont présentées sur les figures 2.23, 2.24 et 2.25. Comme pour les échantillons crus, ces courbes peuvent être divisées en trois parties. La première correspond à la pente linéaire initiale, la deuxième à l'inflexion des courbes et la troisième à la seconde pente linéaire.

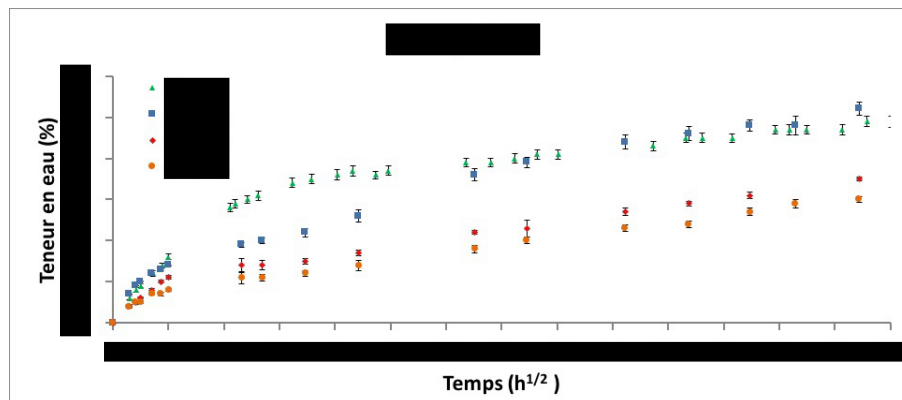


FIGURE 2.23 – Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux

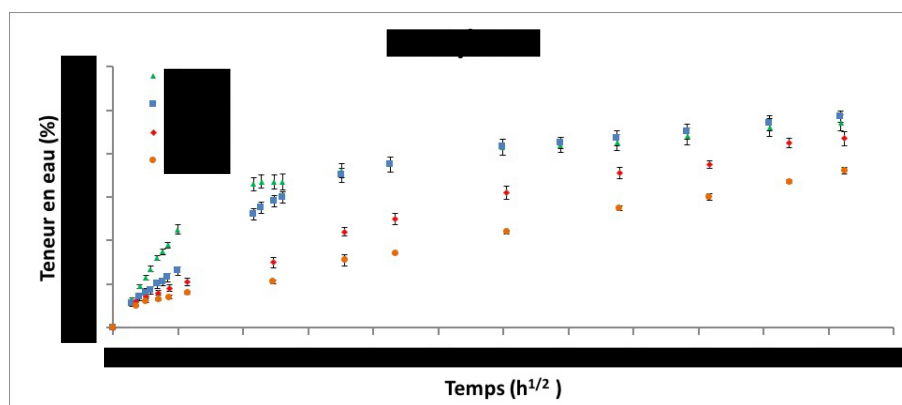


FIGURE 2.24 – Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux

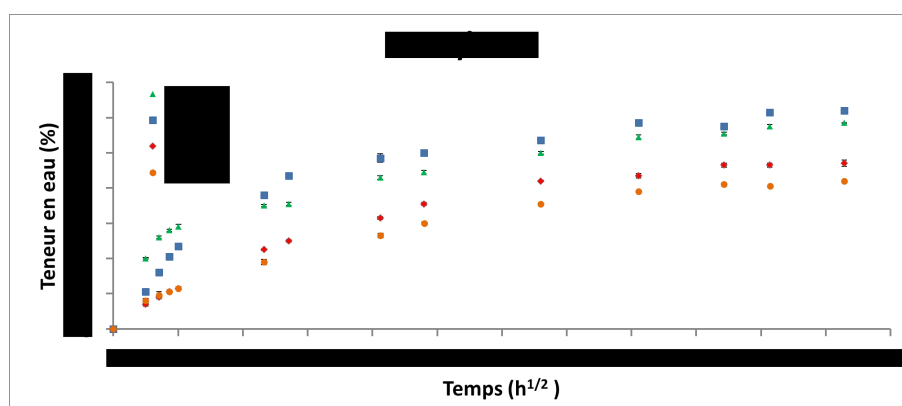


FIGURE 2.25 – Mesures de sorption obtenues à ■ d'humidité relative et ■ sur le matériau partiellement polymérisé à différents taux

Comme l'inflexion des courbes est atteinte plus tard pour une même température quand le taux de polymérisation augmente, il est possible de supposer que ce dernier affecte directement le coefficient de diffusion. Cela est en accord avec les travaux de Chatterjee et Gillespie [79] qui montrent que les molécules d'eau nécessitent plus d'énergie pour pénétrer au-travers d'un polymère quand son taux de réticulation augmente.

Ces résultats laissent alors suggérer que la réaction de polymérisation, entraînant une augmentation de la densité du réseau, provoque une diminution de la mobilité moléculaire. Il est alors possible de conclure que les molécules d'eau "libres" ont besoin de plus d'énergie pour diffuser au-travers du matériau et pour remplir les volumes libres quand le taux de polymérisation est élevé.

Cependant, la teneur en eau, atteinte après quelques minutes et correspondante aux premiers points des différentes courbes, semble être la même quel que soit le taux de polymérisation. Ce comportement peut être provoqué par l'état de surface des échantillons partiellement polymérisés qui peut induire une absorption d'eau faible mais très rapide lors des premiers instants de vieillissement. L'état de surface des échantillons partiellement polymérisés est différent de celui des échantillons crus à cause du tissu d'arrachage utilisé lors de la cuisson qui permet de texturer la surface du composite. Par contre, la quantité d'eau absorbée dans un second temps ne semble pas être affectée par le taux de polymérisation car $M_{\infty,1}$ est approximativement le même pour tous les échantillons.

Pour résumer, ces résultats confirment que l'absorption d'humidité par le matériau se produit en deux phases, quel que soit son taux de polymérisation. D'autre part, le coefficient de diffusion semble être affecté par la réticulation. À partir de ces constatations, la partie suivante se concentre sur la modélisation de ce comportement particulier.

2.4.3 Modélisation du comportement diffusif du matériau

2.4.3.1 Modèles diffusifs

Modèle de Fick

Le modèle de Fick est le modèle traditionnel de diffusion utilisé pour prédire les phénomènes de transport dans de nombreux environnements. C'est le modèle classiquement utilisé pour décrire la diffusion de l'humidité dans les résines polymères. De plus, ce modèle est en accord avec la théorie des "volumes libres". Pour un cas unidimensionnel avec un coefficient de diffusion D ($m^2.s^{-1}$) constant, la seconde loi de Fick est donnée par l'équation (2.31) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.31)$$

où C ($kg.m^{-3}$) est fonction de l'espace et du temps et représente la concentration en espèces diffusantes. Si l'échantillon est une plaque infinie d'épaisseur $2l$, les conditions limites et initiales s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned} C &= C_0, \quad 0 < x < 2l, \quad t = 0 \\ C &= C_b, \quad x = 0, \quad x = 2l, \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

avec C_0 la concentration en eau initiale et C_b la concentration en eau aux limites.

Une solution analytique à l'équation (2.31) est donnée par Crank [80] pour la diffusion Fickienne au-travers d'une plaque infinie :

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_b - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \cos \left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right) \quad (2.33)$$

Si la plaque est initialement supposée ne pas contenir d'eau ($C_0 = 0$) et que la concentration en eau aux limites est à saturation ($C_b = C_\infty$), on obtient, en intégrant l'équation (2.33) par rapport à l'épaisseur, l'équation (2.34) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (2.34)$$

où M_t est la masse totale d'eau contenue dans l'échantillon à l'instant t et M_∞ est la masse d'eau à saturation.

Ce modèle, bien que très utilisé, ne peut représenter que les absorptions classiques constituées d'une augmentation linéaire de la concentration suivie d'un palier de saturation. Ce modèle ne pourra donc pas être utilisé pour représenter le comportement du matériau d'étude.

Modèle "Dual-stage"

Ce modèle, décrit par l'équation (2.35), est basé sur l'hypothèse que deux mécanismes différents d'absorption d'eau agissent simultanément. Ce modèle a été utilisé avec succès pour prédire des essais de vieillissement humide dans le cas d'absorptions d'eau non-conventionnelles [81, 82]. Dans notre cas, il est supposé que deux absorptions Fickiennes agissent en même temps [13] avec différents coefficients de diffusion (D_1, D_2) et différentes concentrations (C_1, C_2).

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (2.35)$$

En considérant la solution analytique donnée par Crank [80] pour une diffusion Fickienne au-travers d'une plaque infinie d'épaisseur $2l$, la solution de l'équation (2.35) est :

$$M_t = M_{\infty,1} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_1 t}{4l^2} \right] \right\} + M_{\infty,2} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_2 t}{4l^2} \right] \right\} \quad (2.36)$$

où $M_{\infty,1}$ et $M_{\infty,2}$ représentent deux niveaux de saturation correspondants à la teneur en eau "libre" et "liée". La somme de ces deux valeurs donne la quantité d'eau totale absorbée par l'échantillon. Malheureusement, dans le cas d'une dépendance au taux de polymérisation, les coefficients de diffusion ne sont pas constants et la solution analytique (équation (2.36)) n'est pas applicable. C'est pourquoi, le problème général défini par l'équation (2.35) est résolu par une méthode éléments finis en couplant l'évolution du taux de polymérisation à l'absorption d'humidité. Pour cela, les conditions limites qui suivent sont considérées :

$$C_1(0, t) = \frac{M_{\infty,1} \rho_r}{100 W_r} \quad ; \quad C_2(0, t) = \frac{M_{\infty,2} \rho_r}{100 W_r} \quad ; \quad \frac{\partial C}{\partial x}(l, t) = 0 \quad (2.37)$$

où ρ_r est la masse volumique de la résine et W_r est la fraction massique de résine du préimprégné. La condition limite de flux nul en l représente simplement une condition de symétrie, naturellement obtenue pour des échantillons d'épaisseur $2l$ soumis aux mêmes conditions limites sur leurs deux faces ($x = 0$ et $x = 2l$).

2.4.3.2 Modélisation et identification des paramètres diffusifs

Coefficient de diffusion

Comme les résultats expérimentaux montrent que le coefficient de diffusion est indépendant de l'humidité relative mais affecté par le taux de polymérisation, de nouvelles expressions de D_1 et de D_2 sont proposées dans ce chapitre. Le coefficient de diffusion est classiquement exprimé comme suit [19] :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{R_b T} \right), \quad (2.38)$$

où D_0 est une constante, E_a est une énergie d'activation, R_b est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. Cette équation d'Arrhénius est très utile pour décrire l'effet de la température sur le coefficient de diffusion mais ne tient pas compte du taux de polymérisation α . Par conséquent, les modifications suivantes sont proposées pour les coefficients D_1 et D_2 [83] :

$$D_1 = D_{0,1} \exp \left(-\frac{E_{a,1}}{R_b T} \right) \exp(-X_1 \alpha) \quad (2.39)$$

$$\begin{cases} D_2 = D_{0,2} \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R_b T}\right) \left(\frac{\alpha_{rig} - \alpha}{\alpha_{rig}}\right) & \text{si } (\alpha \leq \alpha_{rig}) \\ D_2 = 0 & \text{si } (\alpha > \alpha_{rig}) \end{cases} \quad (2.40)$$

où X_1 et α_{rig} sont deux constantes. Ces deux équations sont établies en découplant les effets apportés par la température des effets apportés par le taux de polymérisation de la résine. Pour les deux équations, les effets de la température sont décrits par des équations d'Arrhénius alors que les effets du taux de polymérisation sont représentés par un terme exponentiel pour D_1 et un terme linéaire pour D_2 . Ce dernier devient nul quand $\alpha = \alpha_{rig}$. Ces deux expressions ont été choisies car il est expérimentalement observé (figure 2.26) qu'une augmentation du taux de polymérisation entraîne une décroissance exponentielle de D_1 et une décroissance linéaire de D_2 . De plus, il est constaté que la seconde pente des courbes de sorption devient nulle quand le taux de polymérisation du matériau atteint une valeur critique α_{rig} .

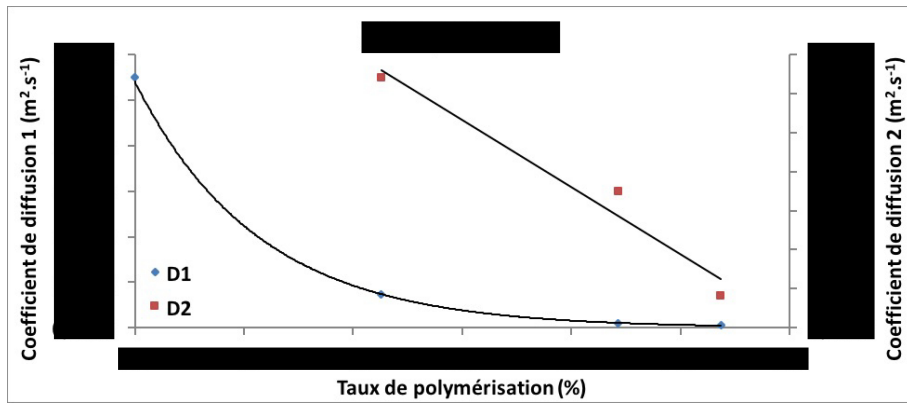


FIGURE 2.26 – Evolution des coefficients de diffusion identifiés par fitting mathématique en fonction du taux de polymérisation à ■ et ■ d'humidité relative

Masse d'eau à saturation

Les résultats présentés précédemment suggèrent que la masse d'eau à saturation dépend de l'humidité relative et que deux lois doivent être considérées pour tenir compte de la transition observée à ■. Pour un matériau exposé à un air humide, la masse d'eau à saturation peut être exprimée en fonction de l'humidité relative par les équations suivantes [20] :

$$\begin{cases} M_{\infty,1} = a_{1,1}(RH)^{b_{1,1}} & \text{si } T < \blacksquare \\ M_{\infty,1} = a_{1,2}(RH)^{b_{1,2}} & \text{si } T \geq \blacksquare \end{cases} \quad (2.41)$$

$$\begin{cases} M_{\infty,2} = a_{2,1}(RH)^{b_{2,1}} & \text{si } T < \blacksquare \\ M_{\infty,2} = a_{2,2}(RH)^{b_{2,2}} & \text{si } T \geq \blacksquare \end{cases} \quad (2.42)$$

où $a_{i,j}$ et $b_{i,j}$ sont des constantes alors que RH est l'humidité relative (%).

Identification des paramètres

Les inconnues du problème sont respectivement $D_{0,1}$, $E_{a,1}$, X_1 , $D_{0,2}$, $E_{a,2}$, α_{rig} , $a_{1,1}$, $b_{1,1}$, $a_{1,2}$, $b_{1,2}$, $a_{2,1}$, $b_{2,1}$, $a_{2,2}$ et $b_{2,2}$. L'identification de ces paramètres est basée sur la comparaison entre les résultats donnés par le modèle Dual-Stage et les mesures expérimentales. La méthode consiste à identifier les inconnues du problème en minimisant l'équation (2.43), où d_i représente les écarts entre les points numériques et expérimentaux. Cela est réalisé à partir de la fonction `fminsearch` de Scilab qui utilise l'algorithme d'optimisation non-linéaire de Nelder-Mead.

$$\phi(x) = \sum_{Exp} \left(\sqrt{\sum_{i=1}^n d_i^2} \right) \quad (2.43)$$

Pour une identification plus efficace, le processus est réalisé en trois étapes successives :

- En accord avec les courbes présentées sur les figures (2.18, 2.19, 2.20, 2.24 et 2.25) où une première absorption d'eau est suivie de l'atteinte d'un plateau caractérisé par l'inflexion des courbes, les coefficients $M_{\infty,1}$ et D_1 peuvent être directement identifiés à partir de la première partie linéaire des différentes courbes. Par conséquent, $D_{0,1}$, $E_{a,1}$, X_1 , $a_{1,1}$, $b_{1,1}$, $a_{1,2}$ et $b_{1,2}$ sont identifiés dans une première étape afin de réduire le nombre d'inconnues à identifier et d'améliorer la précision des identifications.
- Dans une seconde étape, comme $M_{\infty,1}$ et D_1 sont connus, les valeurs de $M_{\infty,2}$ et D_2 peuvent être identifiées à partir de l'ensemble des courbes, ce qui permet d'identifier facilement les paramètres $a_{2,1}$, $b_{2,1}$, $a_{2,2}$ et $b_{2,2}$. Par contre, $D_{0,2}$, $E_{a,2}$, α_{rig} sont plus compliqués à déterminer car le taux de polymérisation évolue parfois de manière significative lors de la seconde pente des courbes (comme mentionné auparavant). C'est pourquoi, une dernière étape est nécessaire à l'identification de ces derniers coefficients.
- Lors de la dernière étape, $D_{0,2}$ et $E_{a,2}$ sont déterminés à partir des courbes obtenues à différentes températures sur les échantillons crus à ██████ d'humidité relative, de manière à isoler les effets de la température. Enfin α_{rig} est identifié à partir de toutes les courbes obtenues sur les échantillons partiellement polymérisés et crus.

Les coefficients ainsi obtenus sont présentés dans les tableaux (2.6) et (2.7).



Tableau 2.6 – Paramètres identifiés pour les coefficients de diffusion

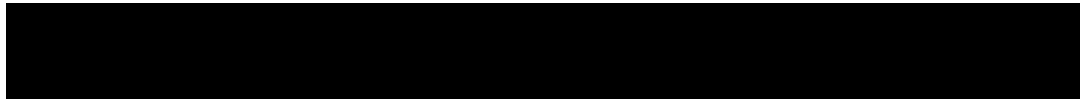


Tableau 2.7 – Paramètres identifiés pour les masses d'eau à saturation

Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques

Les résultats obtenus avec le modèle Dual-Stage sont présentés et comparés aux mesures expérimentales sur les figures (2.27, 2.28, 2.29, 2.30, 2.31 et 2.32). Les figures (2.27, 2.28 et 2.29) présentent une très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques ; ce qui prouve que les effets de la température et de l'humidité relative sont correctement considérés. En ce qui concerne l'effet du taux de polymérisation, on peut voir sur les figures (2.30, 2.31) et (2.32) qu'il est supposé, dans le cas d'un matériau partiellement polymérisé, que la teneur en eau est initialement de . Cette hypothèse permet de tenir compte de l'absorption initiale d'eau provoquée par l'état de surface du matériau (comme évoqué précédemment). Ainsi, une très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques est de nouveau obtenue. Ces résultats valident le modèle de sorption proposé et supportent l'hypothèse selon laquelle le coefficient de diffusion est affecté par le taux de polymérisation selon les équations (2.39 et 2.40).

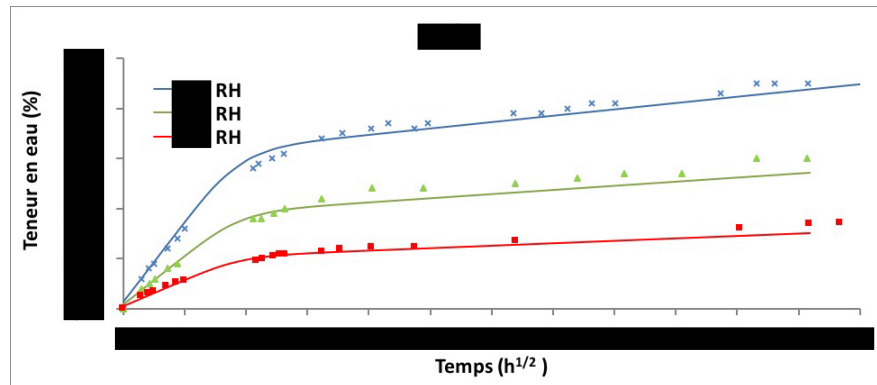


FIGURE 2.27 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ et différentes humidités relatives

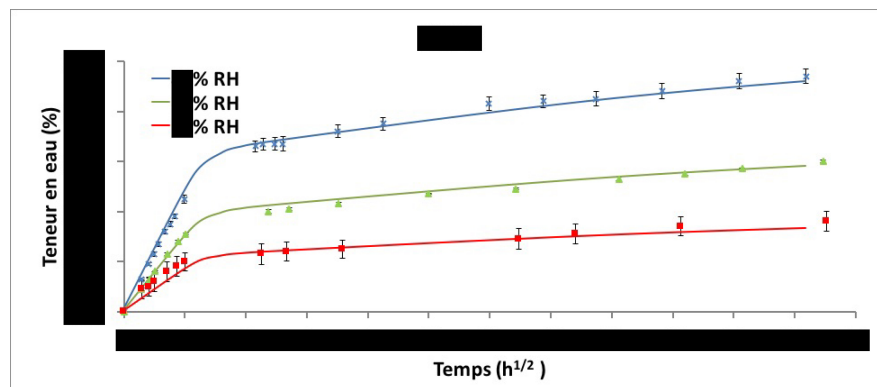


FIGURE 2.28 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ et différentes humidités relatives

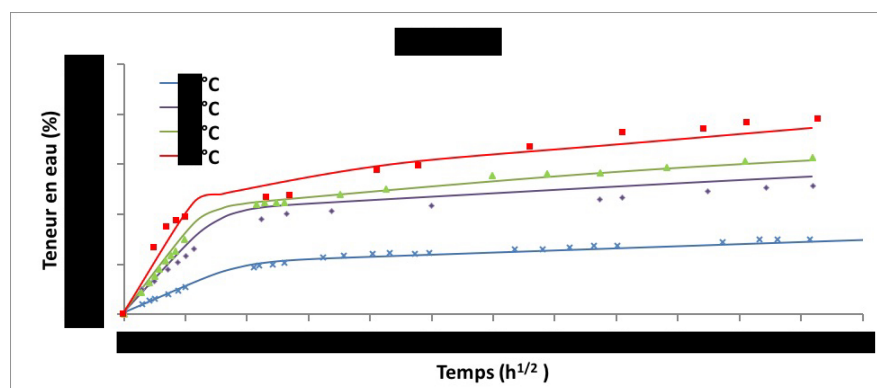


FIGURE 2.29 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons crus à ■ d'humidité relative et différentes températures

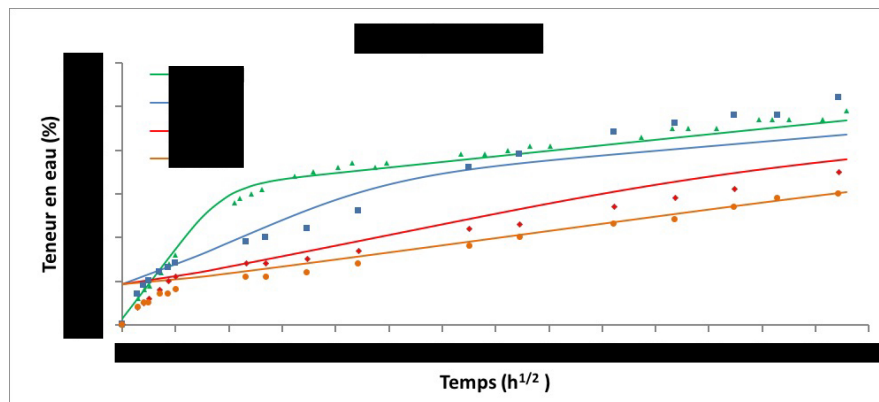


FIGURE 2.30 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à 50 et 70 d'humidité relative

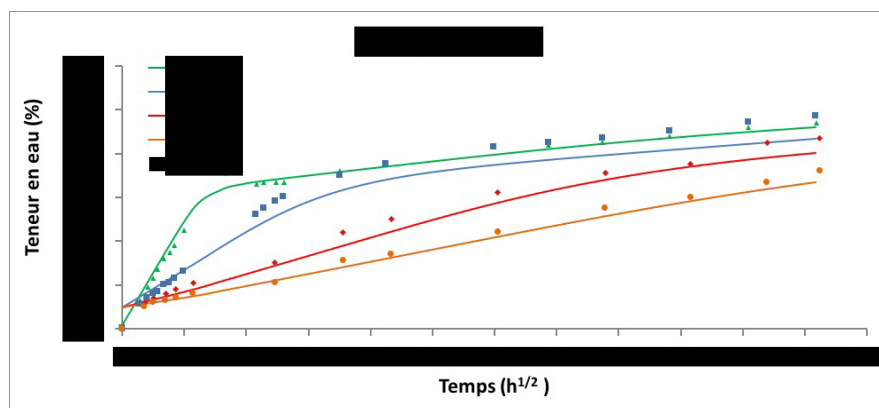


FIGURE 2.31 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à 50 et 70 d'humidité relative

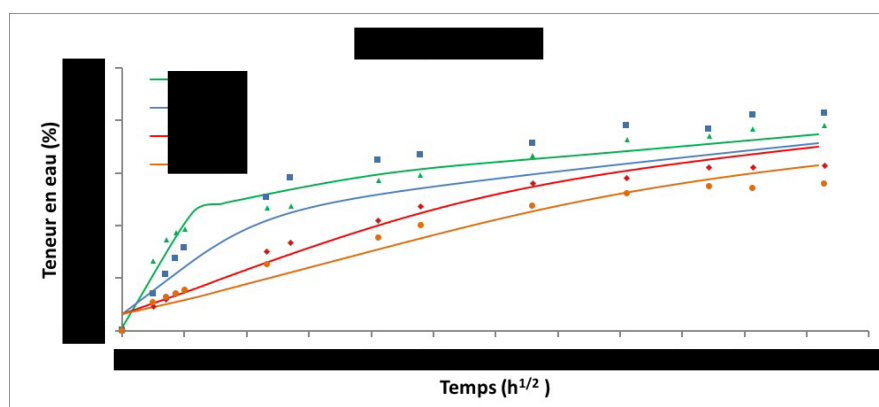


FIGURE 2.32 – Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux dans le cas d'échantillons partiellement polymérisés à 50 et 70 d'humidité relative

2.5 Conclusion

En vue de prédire la création et le développement de porosités au cours de la cuisson, les propriétés chimio-rhéologiques du matériau ont été caractérisées et modélisées.

Dans un premier temps, un modèle de cinétique de polymérisation développé par AGI a été validé aux températures d'intérêts. Celui-ci s'est montré précis pour modéliser l'évolution du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps et de la température. Il a donc été admis que ce modèle pouvait être utilisé dans la suite de ces travaux.

Dans un second temps, la température de transition vitreuse du matériau a été modélisée à partir de données expérimentales obtenues par DSC. Ce modèle est ainsi capable de prévoir l'évolution de cette propriété en fonction du taux de polymérisation de la résine.

Ensuite, les propriétés rhéologiques du matériau ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre. Cela a permis de mettre en place un modèle de viscosité couplé avec le modèle de cinétique de polymérisation et le modèle de température de transition vitreuse. Ce modèle permet ainsi de prédire l'évolution des propriétés chimio-rhéologiques du matériau en fonction du temps et de la température de cuisson. Ce dernier représente un outil indispensable pour le développement d'un modèle de croissance de cavités.

Comme la création et le développement de porosités lors de la cuisson sont en grande partie causés par la présence et la diffusion d'humidité au sein de la pièce composite, les propriétés diffusives du matériau ont été caractérisées et modélisées. Pour cela, des essais de vieillissement humide à différentes températures et humidités relatives ont été réalisés. Pour la première fois, ces essais ont été effectués sur le matériau cru et partiellement polymérisé. Il a alors été constaté, que quel que soit le taux de polymérisation du matériau, celui-ci absorbait l'humidité selon un mécanisme en deux phases. Une dépendance du coefficient de diffusion au taux de polymérisation a été identifiée. Un modèle de sorption d'humidité couplé au modèle de cinétique de polymérisation a ainsi été proposé. Ce dernier reproduit de manière satisfaisante les résultats obtenus expérimentalement. En particulier en intégrant deux nouvelles relations qui couplent l'effet de la température et du taux de polymérisation aux coefficients de diffusion. Par conséquent, ces travaux donnent une meilleure compréhension des phénomènes physiques d'absorption d'humidité pour un matériau CFRC et conduisent à proposer un modèle phénoménologique capable de prévoir la cinétique de diffusion de l'humidité. Enfin, les lois diffusives identifiées génèrent des données essentielles à l'élaboration d'un modèle prédictif de croissance de bulle lors de la cuisson de pièces composites. Dans le but de développer ce modèle, le chapitre qui suit se consacre à l'étude expérimentale des phénomènes qui régissent la création et le développement de porosités lors de la cuisson en autoclave de stratifiés réalisés à partir de préimprégné CFRC.

Chapitre 3

Analyse du développement des porosités lors de la cuisson de CFRC

Pour parvenir à développer un outil prédictif de développement de cavités, il est nécessaire d'acquérir une compréhension complète des phénomènes agissant lors de la cuisson en autoclave de stratifiés composés de préimprégnés. Cette compréhension, une fois acquise, permettra d'établir les hypothèses constitutives du modèle. C'est pourquoi, ce chapitre présente au-travers d'approches expérimentales, un scénario de croissance et décroissance de porosités en fonction des paramètres de cuisson notamment la température, la pression appliquée et les conditions initiales telles que la teneur en eau.

Concernant l'origine des porosités, il est montré dans le chapitre "État de l'art" que l'humidité en est la cause principale. En théorie, sous l'effet de la chaleur, les molécules d'eau dissoutes dans la résine diffusent et se regroupent sous la forme de clusters. A partir d'une taille critique, ces clusters alimentés par diffusion, grandissent pour former des cavités gazeuses remplies d'eau en phase vapeur. C'est pourquoi, les modèles de porosité existants dans la littérature sont basés sur la théorie de la diffusion. Dans le but de valider l'impact de l'humidité sur le développement des porosités et l'utilisation de la théorie de la diffusion, une comparaison entre les taux volumiques de porosités mesurés par microscopie sur deux plaques composites est réalisée dans la première partie de ce chapitre. Ces deux plaques sont fabriquées selon le même cycle de cuisson mais leurs plis de préimprégnés ont préalablement été stockés en atmosphère sèche pour l'une et humide pour l'autre, leur teneur en eau est donc différente.

Pour comprendre comment les porosités se développent durant la cuisson, il est indispensable de pouvoir les observer au cours de la transformation du matériau. Actuellement, l'analyse des porosités dans les matériaux composites est surtout réalisée

Les analyses actuelles des porosités, qu'elles soient réalisées par microscopie ou micro-tomographie, sont seulement réalisées après polymérisation de l'échantillon, du fait des difficultés drastiques existantes pour réaliser des échantillons non réticulés. De ce fait, ces analyses ne donnent pas d'informations sur l'évolution des cavités pendant la cuisson. Cette dernière est donc seulement supposée à partir des modèles présentés dans le chapitre "état de l'art". Ces modèles, basés sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, considèrent l'évolution d'une unique bulle sphérique entourée seulement de résine [28, 29, 12, 16, 22, 24]. Cependant des observations réalisées sur des échantillons réticulés montrent la présence de porosités de formes complexes, de tailles et de répartitions hétérogènes. La question de la validité de ces modèles se pose alors. C'est pourquoi, ce chapitre propose dans sa dernière partie une solution innovante pour observer et caractériser en 3D et en temps réel l'évolution des porosités dans un matériau composite pendant sa cuisson. La micro-tomographie rapide à rayons X proposée en synchrotron permet d'observer et de caractériser l'influence des paramètres de cuisson sur le développement des cavités. Les résultats ainsi obtenus donnent des informations novatrices sur le comportement de ces défauts et permettent d'établir les hypothèses constitutives du modèle de croissance de bulles développé dans le chapitre 4.

Afin de valider l'impact de l'humidité sur la création et le développement de porosités, deux plaques composites CFRC ont été réalisées. Les deux plaques sont composées de 10 plis et drapées selon la séquence suivante : [REDACTED]. Toutes deux ont été cuites uniquement sous vide à [REDACTED] pendant [REDACTED] de manière à passer le gel de la résine. La seule différence dans la réalisation de ces plaques réside dans leur teneur en eau initiale. Les plis de préimprégné de la plaque 1 ont été stockés pendant [REDACTED], par empilements de 10 plis compactés, dans une enceinte climatique à [REDACTED] et [REDACTED] d'humidité relative afin que le matériau absorbe de l'humidité. A contrario,

pour que la matière constituant la plaque 2 absorbe le moins possible d'humidité, cette dernière a été cuite directement après le nappage et le drapage du préimprégné qui ont été effectués le plus rapidement possible (8h) dans une salle dont l'atmosphère est contrôlée en humidité et en température.

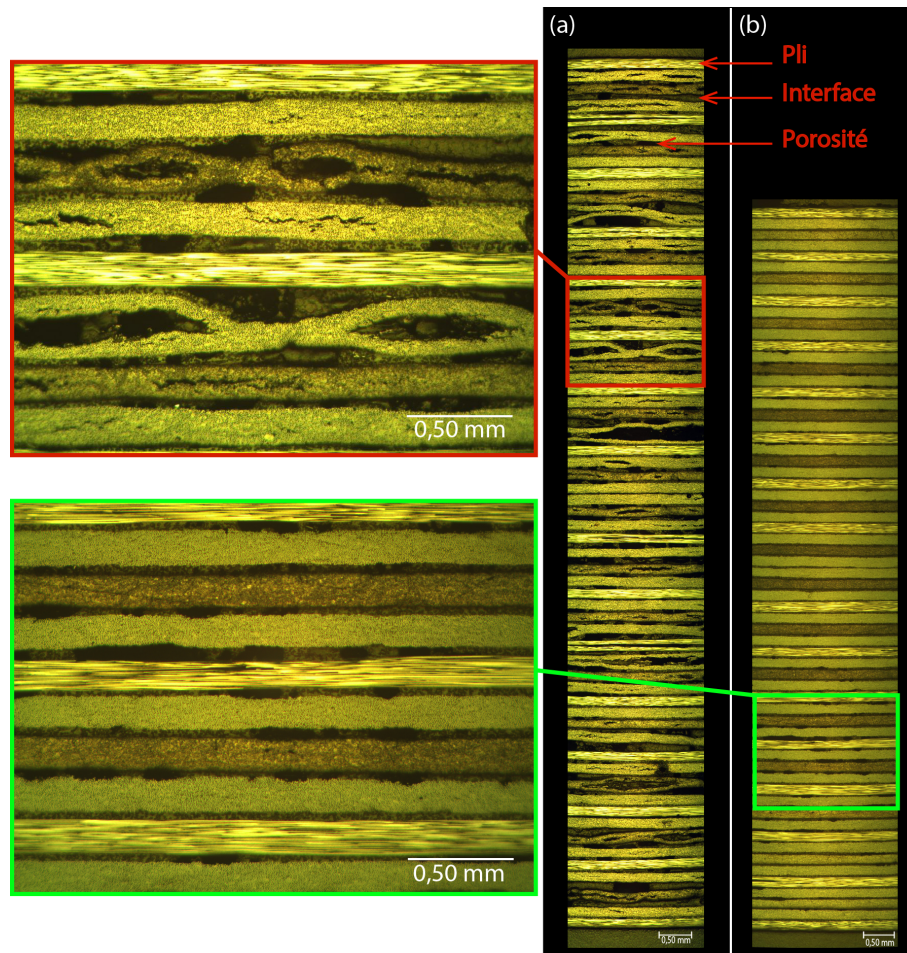


FIGURE 3.1 – Micrographies obtenues sur les plaques 1 (a) et 2 (b)

Les micrographies obtenues sur deux coupes prélevées dans les deux plaques sont présentées sur la figure 3.1. Sur ces images, on distingue nettement les différents plis, qui sont séparés par des interfaces riches en résine et leurs différentes orientations. Les porosités quant à elles apparaissent en noir.

Cette figure met en avant une très nette différence d'épaisseur de l'ordre de 2.5 mm entre les deux plaques alors que celles-ci sont composées du même nombre de plis. Comme il est possible de le constater, cette différence est directement liée à la présence de porosités. En effet, leur nombre et leurs tailles sont largement supérieurs pour la plaque 1. D'après les mesures effectuées par analyse d'image, le taux volumique de porosités de la première plaque est de 12.6% alors que celui de la deuxième est de 2.2%. Cette dernière, n'ayant pas subi de vieillissement humide, contient quand même des porosités. Sachant qu'elle n'a pas été séchée et que seule la pression de vide a été

appliquée lors de la cuisson, une quantité d'eau peut subsister dans le matériau et entraîner la création de porosités. Les porosités observées peuvent aussi être dues à un compactage imparfait, comme on pourra le voir par la suite (microtomographie X in-situ). Ces observations permettent de confirmer l'impact évident de l'humidité sur la création et le développement des porosités.

A la différence de la plaque 1, dans laquelle les porosités sont réparties dans la globalité de l'épaisseur du stratifié, les porosités contenues dans la plaque 2 semblent localisées dans les interfaces de résine alors qu'aucune cavité n'apparaît dans le milieu fibreux. Il est alors possible que de l'air ait été piégé lors du drapage ou qu'à faible reprise d'humidité, l'eau absorbée se concentre en majorité dans les interfaces riches en résine dont le caractère est beaucoup plus hydrophile que celui des fibres de carbone. De plus, ces interfaces contiennent des  qui permettent d'améliorer . Ces  sont réalisés à partir de  qui est connu pour son caractère très hydrophile. Par conséquent, ces  sont des sites privilégiés pour l'absorption d'humidité et donc pour la nucléation des porosités. Pour les plus fortes teneurs en eau, comme pour la plaque 1, l'eau ayant saturé dans un premier temps tous les sites disponibles dans les interfaces se répartit ensuite dans la résine présente au sein du milieu fibreux, ce qui entraîne la croissance de porosités dans les deux milieux (fibres et interfaces).

Contrairement à ce qui avait été supposé par les modèles, la forme des porosités n'est pas sphérique. Les bulles présentes dans les interfaces de résine ont plutôt une forme tubulaire alors que les bulles apparaissant dans le milieu fibreux sont ovales et situées à chaque fois au milieu du pli. En théorie, la croissance des bulles est sphérique à cause de la tension de surface. Cependant, dans notre cas, la croissance des bulles semble modifiée par la présence des fibres. En effet, pour grossir, les bulles doivent déplacer les fibres environnantes, ce qui induit des résistances mécaniques locales. De ce fait, la croissance des bulles aux interfaces est sphérique jusqu'à ce que les bulles touchent les fibres. Dès lors, la croissance devient favorisée dans le plan horizontal (ne contenant pas de fibres) et est fortement ralentie dans la direction de l'épaisseur, entraînant les formes allongées observées. Au contraire, la distribution isotrope transverse des fibres dans le milieu fibreux provoque des formes de bulles dont le rapport d'allongement est moins important que celles situées aux interfaces. Il faut toutefois rester prudent avec ces déductions car les microscopies résultent de coupes. Les bulles sont donc observées en deux dimensions. Il est alors possible, que les bulles apparaissant sous forme tubulaire soient finalement des nappes étendues dans les deux directions du plan horizontal. Pour répondre à cette question, des observations en trois dimensions ont été réalisées par micro-tomographie à rayons X dans la 2^{ème} partie de ce chapitre.

3.2 Observations en trois dimensions des porosités par micro-tomographie à rayons X

Afin d'observer en trois dimensions les porosités dans un stratifié, un échantillon poreux a été analysé par micro-tomographie à rayons X. Cet échantillon de dimensions [REDACTED] a été découpé dans une plaque polymérisée, composée de [REDACTED] plis drapés de la manière suivante : [REDACTED]. Les plis de préimprégnés constituant cette plaque ont préalablement été stockés dans une enceinte climatique pendant [REDACTED] à [REDACTED] et [REDACTED] d'humidité relative afin que le matériau absorbe de l'humidité. Ces conditions sont moins drastiques que celles utilisées dans la première partie de ce chapitre pour ne pas engendrer trop de porosités. Les plis de préimprégnés ont ensuite été drapés et compactés sous vide. Après quoi, l'empilement a été cuit uniquement sous vide (c'est-à-dire sans pression supplémentaire) à [REDACTED] pendant [REDACTED] de manière à passer le gel de la résine.

Les mesures ont été réalisées grâce au micro-tomographe du GeM situé dans les locaux de l'Ecole Centrale de Nantes. L'acquisition a été faite sur une zone de [REDACTED] à une résolution de [REDACTED]. Pour cette configuration, le temps d'acquisition est approximativement de 20 heures. Les reconstructions 2D obtenues ont ensuite été assemblées avec le logiciel Aviso Fire de manière à obtenir une représentation 3D de l'échantillon comme montré sur la figure 3.2. Puis, des coupes ont été réalisées dans ce volume pour observer les porosités et sont représentées sur la figure 3.3 où les cavités apparaissent en noir, les fibres et la résine en gris clair et les nodules de thermoplastique en gris foncé. Sur cette figure, l'image (a) représente une coupe effectuée dans le plan d'une interface de résine, tandis que l'image (b) affiche une coupe réalisée dans l'épaisseur de l'échantillon. L'image (c) quant à elle montre la superposition de coupes dans les trois dimensions et permet de positionner les images (a) et (b) dans le volume.

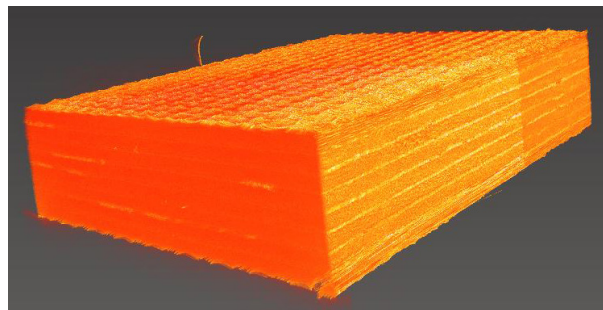


FIGURE 3.2 – Reconstruction 3D de l'échantillon à partir des tomographies

L'image (b) montre les mêmes résultats que ceux observés par microscopie optique. Pour cette reprise d'humidité, on constate de nouveau que les porosités sont localisées dans les interfaces de résine et d'après cette coupe qu'elles ont une forme tubulaire. A

contrario, quand on observe l'image (a) obtenue dans le plan de l'interface, on constate que les porosités n'ont pas cette forme mais qu'elles s'étalent dans le plan. De plus, certaines porosités qui semblent séparées sur l'image (b) se révèlent parfois n'être qu'une seule et même bulle de forme complexe. À la vue de l'image (a), on constate que les porosités apparaissent de manière hétérogène dans les interfaces de résine et qu'elles semblent croître majoritairement dans ce plan et coalescer entre elles. Cependant, ces hypothèses ne peuvent être confirmées tant que l'on n'observe pas les cavités avant et pendant la cuisson. Il aurait été intéressant de comparer le taux de porosités de cet échantillon à celui de la plaque 1 mesuré par microscopie optique. Toutefois, des soucis techniques sur le format des fichiers exportés ont empêché l'analyse quantitative des images tomographiques.

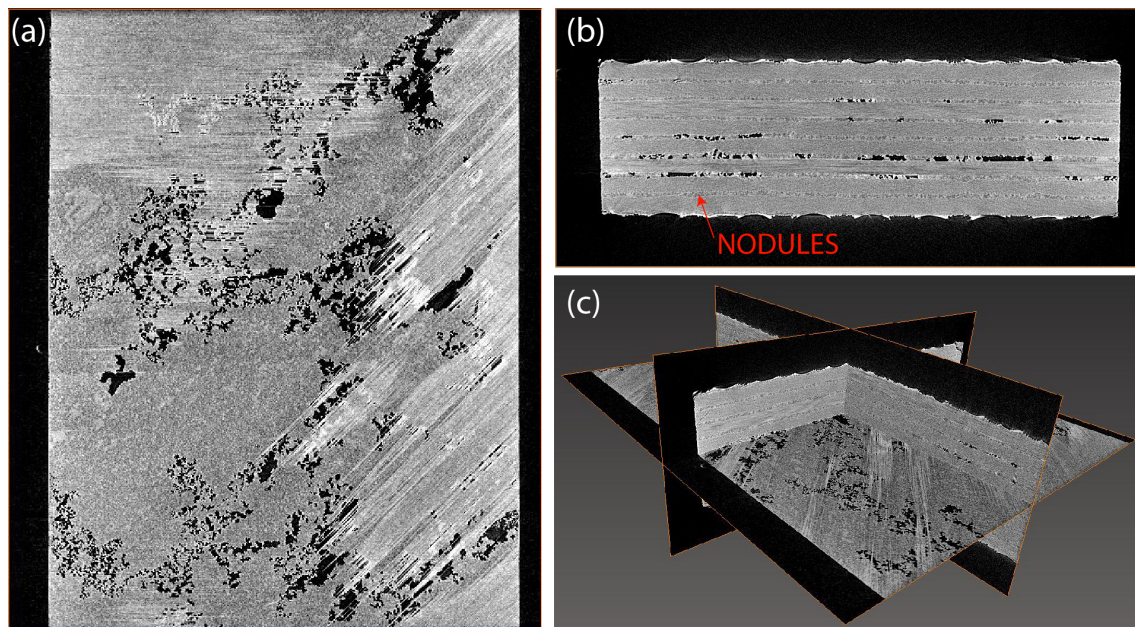


FIGURE 3.3 – Images obtenues par micro-tomographie à rayons X : (a) coupe dans le plan des plis, (b) coupe dans l'épaisseur de l'échantillon et (c) superposition des coupes dans les trois dimensions

Afin d'observer l'état avant cuisson du stratifié, la même procédure a été réalisée sur un échantillon cru. Cependant la durée trop importante de l'acquisition induit un fluage de l'échantillon pendant la mesure, rendant tout traitement des images impossible. Il ne semble donc pas possible d'utiliser un micro-tomographe de laboratoire pour observer l'état initial des cavités tant que les temps de mesure ne diminuent pas. Il en est de même pour l'observation du développement des porosités au cours de la cuisson, où leur évolution est très rapide. Toutefois, la micro-tomographie se montre très utile pour la caractérisation de la forme, de la taille et de la répartition des porosités, là où la microscopie optique aurait pu induire l'utilisateur en erreur.

Afin d'utiliser les avantages de la micro-tomographie à rayons X, tout en rédui-

sant de manière significative les temps d'acquisition, une méthode originale utilisant l'énergie synchrotron est présentée dans la suite de ce chapitre.

3.3 Suivi in-situ de la croissance de porosité par micro-tomographie rapide à rayons X pendant la cuisson

En micro-tomographie à rayons X, l'utilisation du rayonnement synchrotron, de par sa très haute énergie, son caractère monochromatique et cohérent, a permis de produire des rayons X d'une intensité supérieure de six décades à celle des générateurs classiques. Il a ainsi été possible de réduire les temps d'acquisition jusqu'à une seconde et d'obtenir une résolution inférieure à $1\ \mu m$ [84]. On a alors pu voir récemment l'apparition de nombreuses expériences in-situ effectuées par micro-tomographie à rayons X. Parmi ces travaux, Latil et Orgéas [85] ont utilisé le micro-tomographe de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) pour caractériser in-situ la déformation d'une mèche de fibres soumise à une compression. Limodin et Salvo [86] quant à eux, ont utilisé cet appareil pendant le refroidissement d'un alliage pour observer in-situ le processus de solidification et la formation de dendrites. Dans le même esprit, une expérience innovante a été menée dans le cadre de cette thèse à l'ESRF pour observer et quantifier in-situ la création et le développement des porosités au cours de la cuisson en autoclave de matériaux composites CFRC. Cette dernière permet d'étudier à chaque instant de la cuisson par micro-tomographie à rayons X, l'évolution en 3D des cavités au sein du matériau en fonction de la température et de la pression appliquée. Pour cela, un montage original a été développé au LTN et le rayonnement X de la ligne ID19 du synchrotron de l'ESRF a permis d'effectuer des essais de micro-tomographie à acquisition rapide.

3.3.1 Matériaux et Méthodes

3.3.1.1 Échantillons

Lors de cette étude, les échantillons utilisés sont de forme cylindrique avec un diamètre de [REDACTED] et une épaisseur de [REDACTED]. Cette géométrie ainsi que les dimensions choisies doivent permettre d'obtenir une bonne résolution lors des essais de micro-tomographie X, tout en gardant un échantillon de taille relativement significative. Ces échantillons sont composés de [REDACTED] orientés de la manière suivante : [REDACTED].

Des échantillons crus et partiellement polymérisés notés mi-cuits dans la suite de ce rapport ont été réalisés. Les premiers ont été drapés à partir de rondelles de pré-imprégnés coupées à l'emporte pièce dans le rouleau. Ces rondelles ont été compactées successivement tous les [REDACTED] pendant [REDACTED] sous vide à température ambiante. Les échantillons mi-cuits quant à eux ont été prélevés par carottage dans une plaque de 300 × 200 mm polymérisée partiellement en étuve à [REDACTED] et sous vide de manière à obtenir un degré d'avancement de [REDACTED].

Les échantillons ont ensuite été séchés en étuve à [REDACTED] pendant [REDACTED] puis placés dans une enceinte climatique pendant [REDACTED] à [REDACTED] et [REDACTED] d'humidité relative. Après cette durée, le pourcentage massique d'eau absorbée est de [REDACTED] pour les échantillons mi-cuits et de [REDACTED] pour les crus. Pour le transport jusqu'au synchrotron, les échantillons ont été emballés dans un tissu démoulant étanche puis dans un chiffon humide et enfin placés dans des sachets sous vide pour conserver leur teneur en eau.

Avancer la réaction de polymérisation du matériau permet d'apporter une cohésion aux interplis des laminés qui n'est pas sensible aux phénomènes de gonflement. L'intérêt des échantillons mi-cuits par rapport aux crus est donc de s'assurer que les plis restent bien compactés entre eux pendant le vieillissement humide et le transport. De plus, comme il a été vu dans le chapitre précédent, les processus de diffusion ralentissent avec l'augmentation du taux de polymérisation : il est donc moins aisé pour ces échantillons de désorber pendant le transport.

3.3.1.2 Montage développé

De manière à reproduire les conditions de l'autoclave, un système a été développé pour appliquer in-situ, lors des essais de micro-tomographie, une pression et un cycle thermique à l'échantillon. Ce montage doit impérativement permettre le passage des rayons X sans détériorer le signal transmis. Ce dernier point, est une contrainte forte pour la conception du montage. En effet, les matériaux entourant l'échantillon doivent être transparents aux rayons X et le plus fin possible. Le PEEK (polyether ether ketone) est un matériau absorbant relativement peu ces rayons, nous l'avons donc choisi pour la réalisation du montage expérimental. Ce dernier développé par le LTN est constitué d'un vérin en PEEK (figure 3.4) dans lequel se positionne l'échantillon et se fixe sur un système chauffant comme détaillé sur la figure 3.5.

Le chauffage est effectué par le dessous de l'échantillon à partir d'une platine Linkam à conduction sur laquelle un porte échantillon en cuivre a été adapté de manière à assurer une bonne conduction thermique entre la platine et l'échantillon. La régulation thermique est réalisée via un régulateur PID (Eurotherm) à partir d'une mesure de température fournie par une sonde de platine insérée dans le plateau chauffant de la

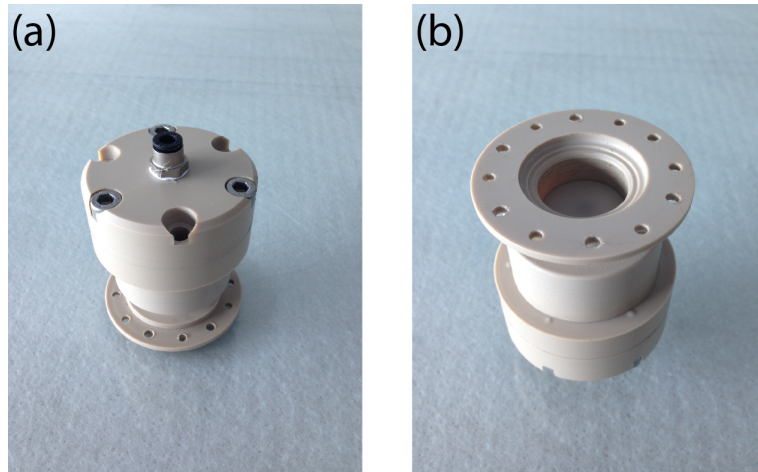


FIGURE 3.4 – Verin en PEEK : (a) vue de dessus et (b) vue de dessous

Linkam. Un thermocouple de mesure positionné dans le porte échantillon en cuivre au plus près possible de l'échantillon permet, via une centrale d'acquisition Agilent, d'enregistrer la température imposée aux échantillons lors des essais.

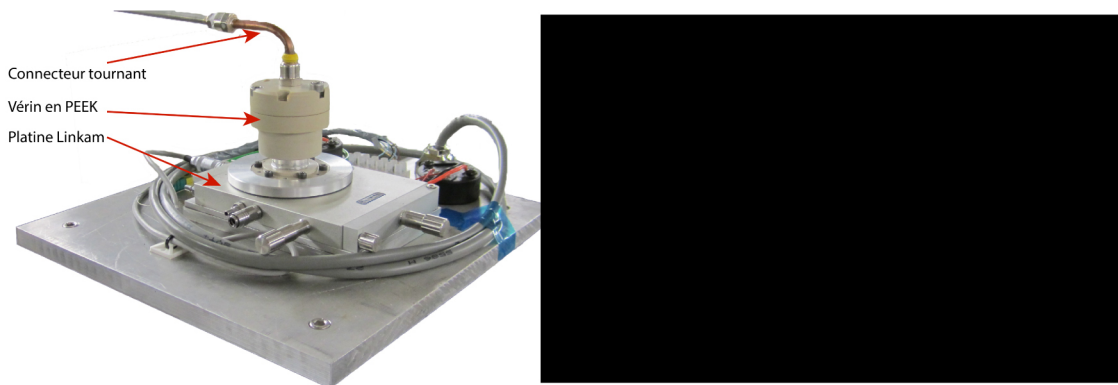


FIGURE 3.5 – Montage développé pour le suivi in-situ des cavités lors de la cuisson de composites CFRC

Comme il n'est pas possible de placer un thermocouple sur le dessus ou dans l'échantillon lors des essais pour ne pas entraver le passage des rayons X, des mesures thermiques de faisabilité ont été réalisées au préalable afin de déterminer le gradient thermique existant dans l'épaisseur de l'échantillon pour les cycles de température réalisés à l'ESRF. Ces mesures sont représentées sur la figure 3.6 et montrent l'existence d'un écart important qui peut atteindre les [redacted] d'écart entre la surface supérieure et inférieure de l'échantillon lors d'une montée à [redacted] à [redacted]. Une simulation sous Comsol® a montré que ce gradient est provoqué par l'existence de pertes thermiques autour de l'échantillon et par le bas de la platine positionnée sur un marbre. Les pertes thermiques situées sur les côtés de l'échantillon sont causées par l'épaisseur trop mince des parois en PEEK ([redacted]). Cependant, il n'est pas possible d'augmenter cette dimension sous peine de dégrader la qualité des tomographies. Pour remédier à

ce problème, il serait nécessaire de chauffer l'échantillon par toutes ses surfaces, mais les délais n'ont pas permis de mettre en place une telle solution.

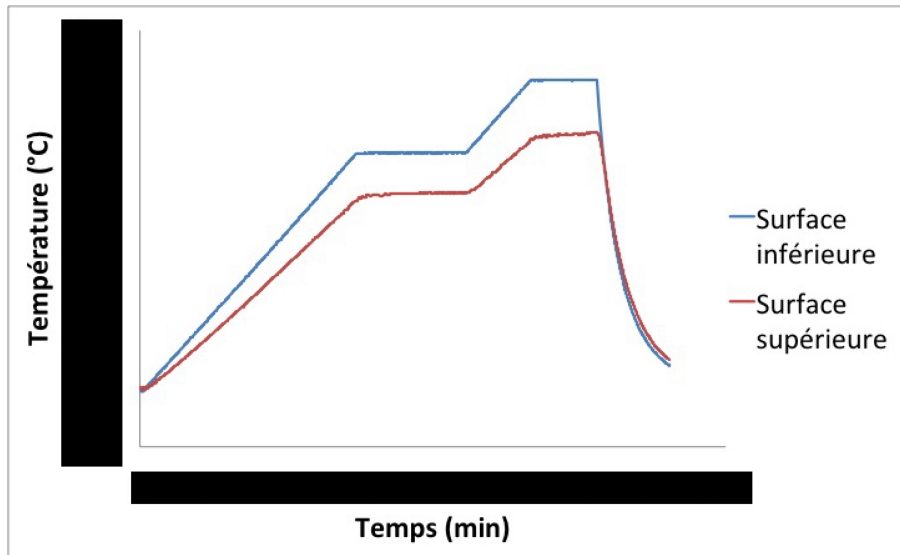


FIGURE 3.6 – Mesure du gradient thermique dans l'épaisseur de l'échantillon

La pression quant à elle, est appliquée par le vérin. Celui-ci est relié à de l'air comprimé par un connecteur tournant afin de permettre la rotation continue du tomographe qui est nécessaire à l'obtention d'une acquisition rapide. La pression appliquée est régulée à partir d'un détendeur.

La pression exercée à la surface des échantillons a été vérifiée à l'aide de films "Fujifilm ultra superlow prescale". Ces derniers sont constitués d'une couche contenant des micro billes de peinture et d'une couche réceptrice. Ils libèrent ainsi une quantité de peinture proportionnelle à la pression ressentie. Cela a permis, en les plaçant entre le piston et un échantillon, de mesurer la pression appliquée en fonction de la pression d'entrée et de vérifier qu'elle est appliquée de manière homogène. Les résultats obtenus sont probants puisqu'une pression d'entrée de 4 Bars a donné une mesure identique (précise à 10% près) et homogène sur toute la surface de l'échantillon.

Il est à noter que les câbles d'alimentation et les thermocouples passent dans un connecteur tournant de type "slip ring" situé autour du plateau rotatif du tomographe, pour assurer les mesures en rotation continue. Pour éviter que ce connecteur ne perturbe les signaux fournis par les thermocouples, ces derniers ont été amplifiés à l'aide d'un transmetteur de thermocouple K (██████████). Ce dernier converti la valeur de la tension générée par le thermocouple (signal très faible) en un signal linéaire de courant compris dans la plage ██████████. L'emploi de ce dispositif permet alors d'obtenir une très bonne précision et une stabilité dans le temps.

3.3.1.3 Acquisition des images par micro-tomographie rapide à rayons X

De manière à réaliser des images à haute résolution et à acquisition rapide, c'est-à-dire pour une taille de voxel de [REDACTED] et un temps d'acquisition de 30 secondes, le tomographe MR (Moyenne Résolution) placé sur la ligne de lumière ID19 de l'ESRF a été utilisé avec une distance échantillon-détecteur [REDACTED]. Ces réglages devraient permettre en théorie de maximiser le contraste de phase afin de mettre en évidence les porosités. Comme les dimensions des échantillons sont trop importantes pour obtenir une haute résolution, seule la partie centrale des échantillons a pu être analysée. Cela représente une zone de hauteur 5.5 mm et de diamètre 5.5 mm. Chaque acquisition est réalisée à une énergie de [REDACTED] et est constituée de 2016 radiographies 2D obtenues par rotation incrémentale de l'échantillon. Afin d'observer en temps réel l'évolution des cavités, il est nécessaire de réduire les temps d'acquisition. Les essais ont donc été réalisés en mode rotation continue. La reconstruction de phase uni-distance avec la méthode Paganin [87] a ensuite été utilisée de manière à obtenir le meilleur contraste possible entre les porosités et le matériau. Cette méthode permet l'estimation de la phase induite par l'objet à partir d'une seule image de contraste de phase. A partir d'une seule acquisition, il est alors possible d'obtenir une image en absorption avec une reconstruction classique et une image en contraste de phase avec la méthode Paganin [88]. Après reconstruction, le logiciel Avizo Fire a permis d'obtenir les images présentées dans la suite de ce chapitre sur les figures (3.8, 3.10 et 3.12).

3.3.2 Résultats et discussions

3.3.2.1 Dissolution de l'air piégé mécaniquement

De manière à observer les effets apportés par la température sur le développement de cavités, des tomographies ont été réalisées sur un échantillon cru lors d'une montée en température de l'ambiante à [REDACTED], à [REDACTED], sous une pression absolue de [REDACTED] bars toutes les [REDACTED] jusqu'à [REDACTED] puis toutes les [REDACTED] minutes jusqu'à [REDACTED]. L'évolution de la température a été mesurée sur la partie inférieure de l'échantillon. De manière à remonter à la température en chaque point de son épaisseur, l'équation de la chaleur avec terme source, définie par l'équation (3.1) [46], est résolue à partir d'une méthode différence finie avec un schéma d'intégration temporel implicite.

$$\rho_c(T, \alpha) C p_c(T, \alpha) \frac{dT}{dt} = \nabla(\lambda_c(T, \alpha) \Delta T) + \rho_c(T, \alpha) w_m \Delta H_m \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.1)$$

Ici T représente la température (K), α est le taux de polymérisation de la résine, λ_c ($W.m^{-1}.K^{-1}$) est la conductivité thermique du composite, $C p_c$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) sa

capacité calorifique du composite, ρ_c ($kg.m^{-3}$) sa masse volumique, w_m est la fraction massique de résine et ΔH_m ($J.kg^{-1}$) est la chaleur totale dégagée par la résine.

En première approche, il a été choisi de supposer les propriétés du matériau constantes (Cp_c , λ_c et ρ_c) et de ne considérer que les transferts thermiques dans l'épaisseur de l'échantillon, puisque les déperditions dans le plan sont moins importantes que celles dans l'épaisseur.

On obtient ainsi l'évolution de la température et du taux de polymérisation dans l'épaisseur de l'échantillon présentées sur la figure (3.7). Sur ces graphiques, le pli 1 représente le pli inférieur de l'échantillon qui est en contact avec la platine chauffante. Comme on peut le constater, l'écart thermique et par conséquent l'écart de taux de polymérisation sont très importants lors de cet essai. L'écart thermique atteint les $100^\circ C$ sur le palier tandis que l'écart de taux de polymérisation atteint les 10% à la fin de l'essai.

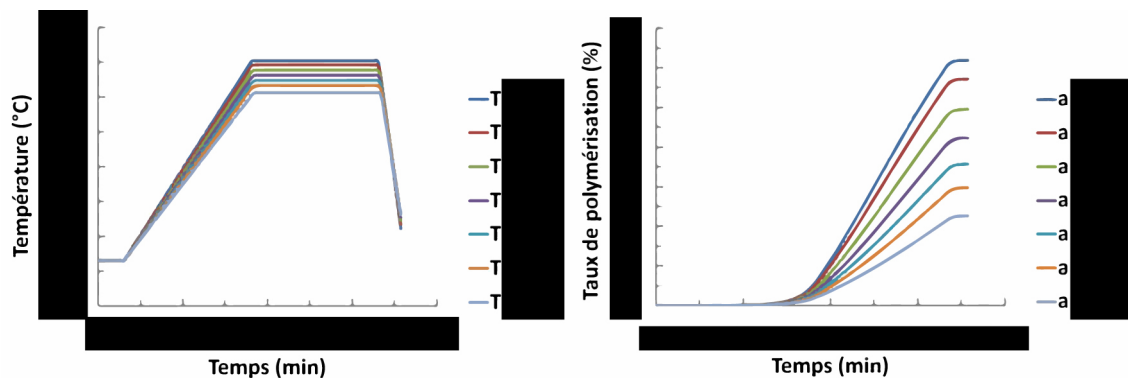


FIGURE 3.7 – Évolution de la température et du taux de polymérisation dans l'épaisseur d'un échantillon cru lors d'une cuisson

Les tomographies obtenues à l'état initial, à 10 minutes et à 20 minutes, sont quant à elles représentées sur la figure (3.8) : il a été choisi de suivre l'évolution des porosités dans une interface située au centre de l'épaisseur des échantillons de manière à limiter les effets de bords. Toutefois, à température et taux de polymérisation égaux, une évolution similaire est observée dans les autres interfaces. Comme on peut le constater, la qualité des images obtenues n'est pas optimale. En effet, on peut observer un manque de résolution évident dans l'épaisseur de l'échantillon et des niveaux de gris hétérogènes dans le plan horizontal empêchant toute segmentation et donc toute analyse quantitative. Plusieurs explications sont alors possibles : premièrement, la réalisation d'images à chaud avec un temps d'acquisition de 30 secondes et en tomographie locale est très compliquée. En effet, ces paramètres sont très éloignés d'une configuration idéale à l'obtention d'images de bonne qualité. Deuxièmement, les images manquent de résolution car l'échantillon a perturbé la cohérence des rayons X, ce qui a pour effet de "flouter" les images. Il aurait alors fallu réduire la distance échantillon-détecteur.

Cependant, lors des essais il est seulement possible de reconstruire des coupes horizontales de l'échantillon. Il n'a donc pas été possible de juger de la qualité des données obtenues lors des temps de faisceau alloués par l'ESRF et donc de régler le problème. Enfin, les défauts d'homogénéité de niveaux de gris sont liés à la présence de "slip rings" et de "cupping" [89]. Les premiers défauts sont des artefacts liés à des différences de sensibilité des pixels de la caméra CCD ou à la présence de défauts sur cette dernière (poussière, pixels morts, ...) qui se répercutent sur chaque image obtenue et qui entraînent la formation de cercles lors de la reconstruction 3D. Les seconds défauts, quant à eux, sont des artefacts liés à la tomographie locale où l'échantillon est plus grand que le champ de vue de la caméra et sont caractérisés par l'apparition de zones sombres sur le bord des reconstructions. Les artefacts de type "slip ring" ont été réduits dans la limite du possible en post-traitement par l'ESRF. Par contre, il n'existe pas encore d'outils pour corriger l'effet de "cupping".

Des observations qualitatives peuvent malgré tout être tirées de cet essai. Premièrement, on observe à l'état initial la présence de porosités dans les interfaces de résine de l'échantillon. Ces dernières sont certainement liées à des défauts de compactage entre les plis. Ceux-ci peuvent être liés à des temps de compactage insuffisants ou à la décohérence des plis lors du vieillissement humide et lors du transport des échantillons. Ces observations montrent que même si ces travaux de thèse se concentrent sur les porosités engendrées par la reprise d'humidité, la problématique de l'air piégé mécaniquement est importante. Deuxièmement, lors de la montée en température, on observe non pas la croissance de cavités mais la décroissance de celles déjà existantes. Cette décroissance prend effet à partir de  et continue jusqu'à la disparition totale des bulles. Comme l'augmentation de la température accroît la solubilité des espèces volatiles, cela peut provoquer la diffusion des molécules présentes dans les bulles vers la résine si cette dernière n'est pas déjà saturée et ainsi provoquer la dissolution progressive des bulles dans la résine. Cette dernière remarque associée au fait qu'aucune croissance de porosité n'est observée laisse penser que l'eau absorbée lors du vieillissement humide n'est plus présente dans l'échantillon. Celui-ci a donc dû sécher lors de son transport ou lors du début de la chauffe du fait des dimensions trop petites de l'échantillon et des coefficients de diffusion trop grands à l'état cru. Le même essai a été reproduit sur un autre échantillon donnant les mêmes résultats.

Cet essai ne permet donc pas de tirer de conclusion quant à la croissance par diffusion des cavités mais permet de mettre en avant la problématique de l'air piégé mécaniquement et montre l'importance d'effectuer un palier de compactage optimal. Enfin, cet essai remet en cause l'échantillonnage de cette expérience. Si cette dernière était amenée à être faite de nouveau dans d'autres travaux, il faudra revoir les dimensions des échantillons ainsi que la méthode de transport pour ne pas les sécher.

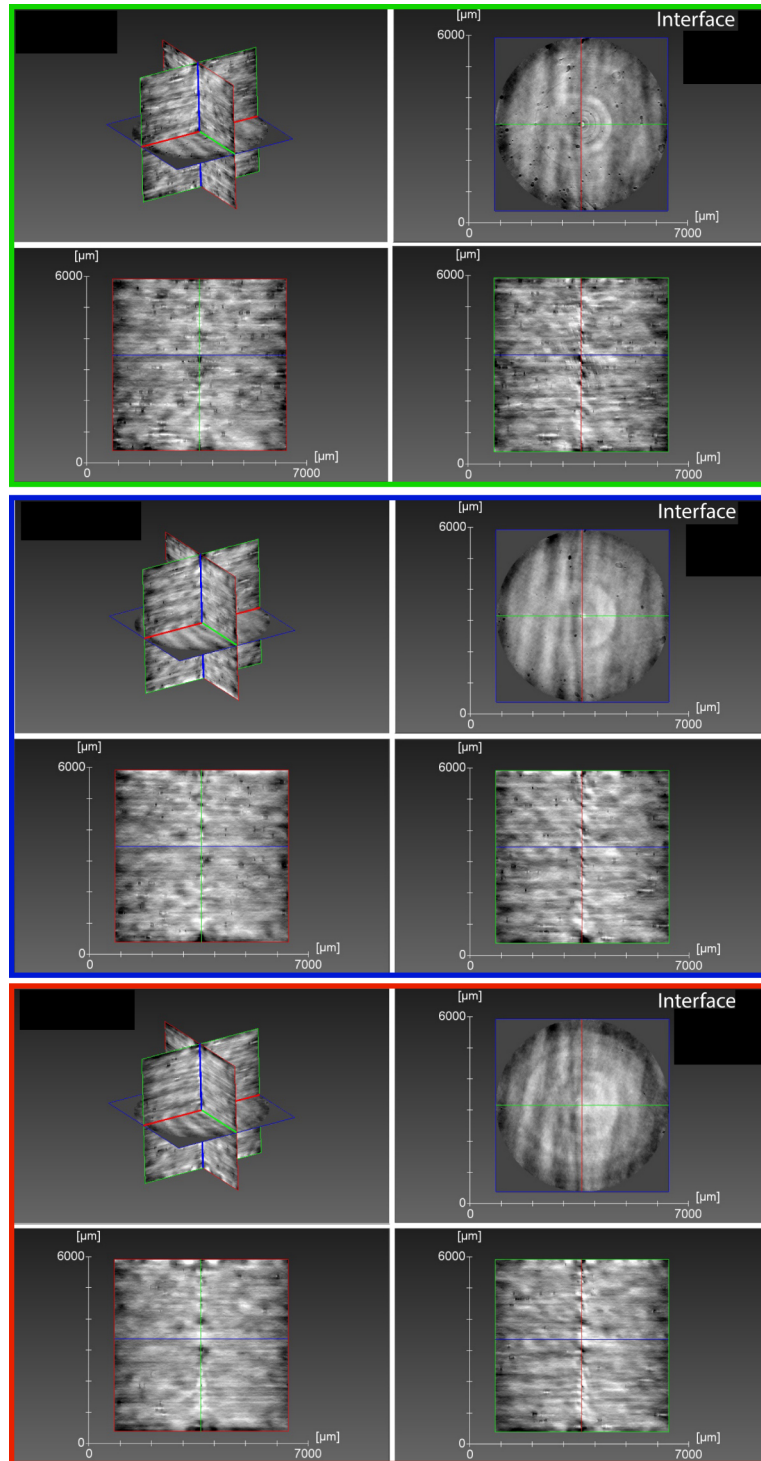


FIGURE 3.8 – Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon cru lors d’une montée en température sous une pression absolue de ■ Bar

3.3.2.2 Croissance de porosités par diffusion

De manière à pouvoir observer la croissance des porosités par diffusion, un autre essai a été réalisé sur un échantillon partiellement polymérisé à ■■■■. Les résultats obtenus lors de sa post-cuisson (figure (3.9)) sans pression sont présentés sur la figure

(3.10).

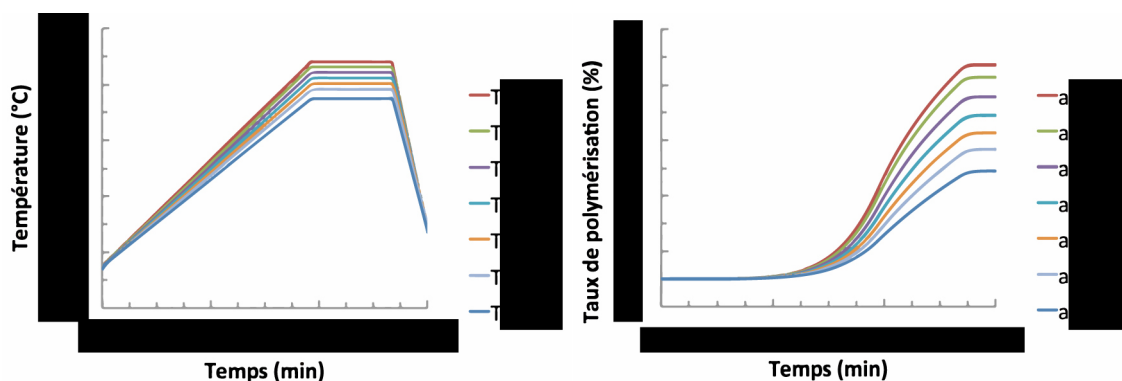


FIGURE 3.9 – Évolution de la température et du taux de polymérisation dans l'épaisseur de l'échantillon mi-cuit lors de sa post-cuisson

Tout d'abord, on peut constater que la qualité des images obtenues est nettement supérieure pour l'échantillon partiellement polymérisé, ce qui indique que la propagation des rayons X doit être dépendante du taux de polymérisation de la résine. Ensuite, ces images montrent qu'il existe très peu de porosités à l'état initial. En effet, les porosités si elles existent, ont une taille inférieure à la résolution du tomographe qui est de $10\ \mu\text{m}$. Ceci atteste du bon déroulement de la mi-cuisson des échantillons réalisée en étuve à 120°C et sous vide. Seules quelques porosités sont observables dans le bas de l'échantillon aux interfaces de résine. Ces dernières ont dû être causées par la découpe lors du carottage des échantillons dans la plaque partiellement polymérisée. Plus tard, lorsque la température augmente et dépasse 120°C , il est possible d'observer la croissance de cavités par diffusion en particulier aux interfaces de résine. Ceci est en accord avec la théorie d'ébullition de l'eau qui confirme qu'à 120°C , la formation de bulles se produit à 120°C . En considérant les courbes de température présentées sur la figure (3.9), on constate que le gradient de température entraîne l'apparition d'un gradient de porosités, c'est-à-dire que la croissance des bulles est plus rapide aux endroits où la température est la plus élevée. De plus, la forme des cavités observée est complexe et la croissance des cavités semble privilégiée dans le plan horizontal. L'augmentation de la hauteur des bulles peut tout de même être observée bien que moins importante. Cependant, cette croissance verticale semble limitée par la présence des fibres. Les cavités continuent de croître avec des formes complexes jusqu'à ce que le taux de polymérisation de la résine atteigne 100% . Après cela, les porosités semblent figées dans la résine.

À la différence des essais réalisés sur échantillon cru, cet essai permet d'observer la croissance de cavités par diffusion. Il est possible que l'échantillon mi-cuit n'a pas séché avant l'essai du fait de la diminution du coefficient de diffusion liée à l'augmentation du taux de polymérisation, comme montré dans le chapitre précédent. On peut alors tirer de cet essai plusieurs informations indispensables à l'établissement d'un modèle de

croissance de bulle basé sur les phénomènes de diffusion d'eau. Premièrement, à l'état initial la taille des cavités est inférieure à la résolution du tomographe qui est de [REDACTED]. Deuxièmement, les bulles commencent à croître lorsque leur pression interne dépasse la pression appliquée sur le matériau. Comme la pression interne des cavités dépend de la température, à [REDACTED] les bulles commencent à croître lorsque la température dépasse [REDACTED]. Enfin, les bulles continuent de croître par diffusion tant que la pression appliquée ne change pas jusqu'à ce que le taux de polymérisation de la résine atteigne approximativement [REDACTED]. Ce taux, correspondant à l'atteinte d'un état solide visco-élastique par la résine, implique le blocage définitif des bulles dans la résine.

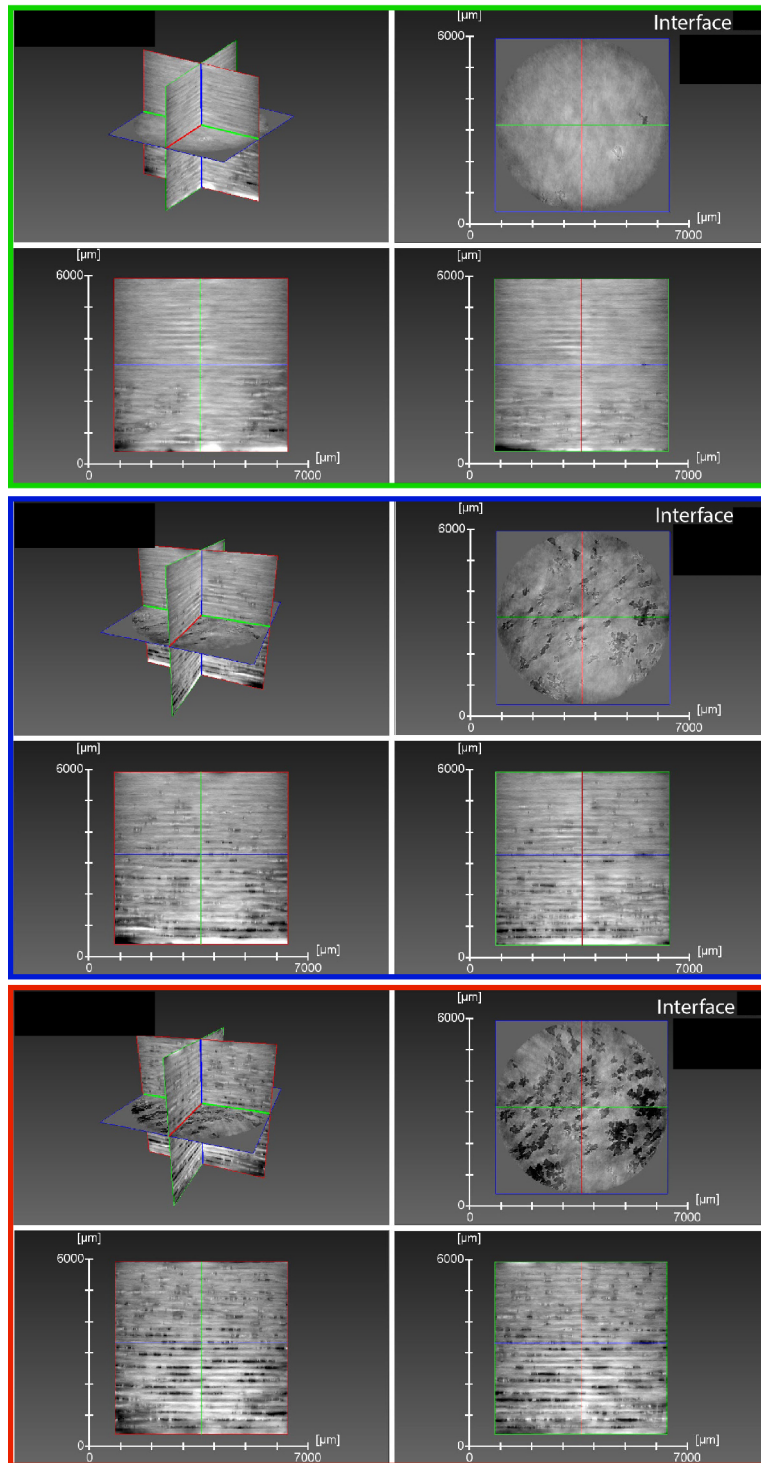


FIGURE 3.10 – Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon mi-cuit lors de sa post-cuisson sous pression atmosphérique

3.3.2.3 Effets de la pression appliquée

Le paramètre restant à étudier concernant l'évolution des porosités est la pression appliquée. De manière à observer son effet, un dernier essai a été réalisé sur un échantillon cru. Celui-ci consiste à appliquer, lors d'un palier de température intermédiaire

à iso taux de polymérisation, une pression de [REDACTED] et de la relâcher (figure (3.11)) afin d'observer l'écrasement puis la réapparition éventuelle des cavités.

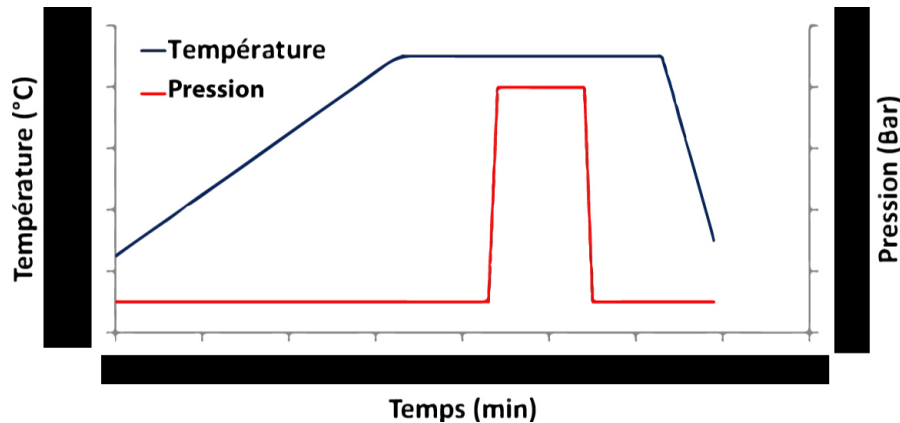


FIGURE 3.11 – Cycle thermique et de pression utilisé pour observer in-situ l'effet de la pression sur les cavités

Les résultats obtenus lors de cet essai sont présentés sur la figure (3.12), où l'évolution des porosités dans l'interface [REDACTED] de l'échantillon est suivie tout particulièrement. Cependant, l'évolution des porosités dans les autres interfaces, à température et taux de polymérisation égales, est similaire. Sur cette dernière, on peut observer l'échantillon avant et après l'application d'une pression, puis une fois que cette dernière est enlevée. Comme pour l'autre essai réalisé sur échantillon cru, la qualité des images est discutable et on constate initialement la présence d'air piégé dans les interfaces de résine. Lorsque la pression appliquée augmente à [REDACTED], on observe l'écrasement des porosités. Il est toutefois à noter que malgré l'application d'une pression de [REDACTED], toutes les porosités n'ont pas disparu. À l'inverse, lorsque la pression appliquée redescend à une valeur nulle, on constate la réapparition des bulles, souvent à d'autres endroits que là où elles étaient présentes initialement, indiquant ainsi un phénomène de dissolution/ébullition.

En accord avec la théorie, lorsque la pression appliquée dépasse la pression interne de la bulle, les molécules de gaz (eau et air) contenues dans cette dernière se regroupent à sa surface. La concentration en gaz à la surface de la bulle devient alors supérieure à la concentration en gaz de la résine environnante et provoque la diffusion des molécules de gaz depuis la bulle vers la résine. Ceci induit la solubilisation des bulles dans la résine. À l'inverse lorsque la pression est relâchée, la concentration en gaz dans la bulle redevient inférieure à celle de la résine. Le processus de diffusion est alors inversé, ce qui provoque la croissance des cavités. Comme constaté dans l'essai précédent, ces processus ne sont plus possibles lorsque le taux de polymérisation de la résine dépasse [REDACTED].

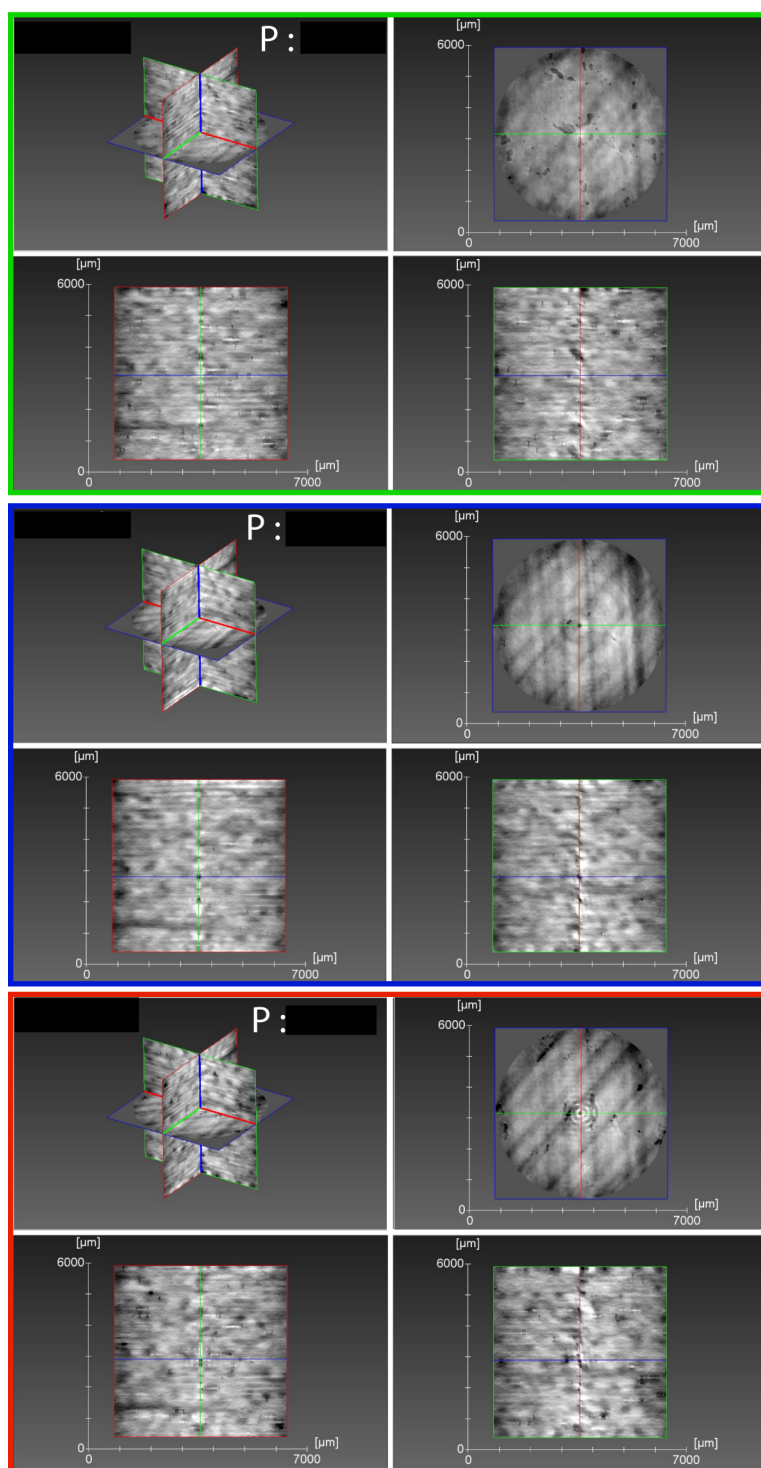


FIGURE 3.12 – Images obtenues en utilisant le mode Paganin sur un échantillon cru lors de variations de pression

3.4 Conclusion

Dans le but d'obtenir une compréhension complète des phénomènes agissant lors du développement de cavités pendant la fabrication de matériaux composites à renfort

carbone et à matrice thermodurcissable, différents essais expérimentaux ont été menés dans ce chapitre. L'origine des porosités, leur forme, leur répartition et l'influence des différents paramètres de cuisson ont ainsi été étudiés.

Pour déterminer l'origine des porosités, des analyses réalisées par microscopie optique ont été menées sur deux plaques cuites en étuve uniquement sous vide. La première a été préalablement stockée en atmosphère humide de manière à absorber de l'humidité. De cette manière, des porosités ont pu être observées en 2 dimensions dans ces deux plaques. Les images obtenues montrent clairement que la plaque qui a été stockée en enceinte climatique contient beaucoup plus de porosités, que celles-ci ont des tailles largement supérieures et qu'elles sont réparties dans la totalité de l'échantillon et pas seulement aux interfaces. Cet essai permet ainsi de confirmer le fait que la présence d'humidité entraîne la croissance de cavités dans les pièces composites lors de leurs cuissons sous pression minimale.

Afin de quantifier en trois dimensions la forme des cavités, des observations ont été réalisées par microtomographie à rayons X. Ces dernières montrent que les porosités se situent principalement dans les interfaces qui sont riches en résine et qu'elles ont des formes complexes très éloignées de la bulle sphérique théorique. En effet, les bulles se présentent sous forme allongée et sont étendues dans le plan horizontal. Leur épaisseur quant-à-elle semble limitée à celle de l'interface, probablement à cause de la présence des fibres. Toutefois, cette technique utilisée à l'aide d'une machine classique de laboratoire s'est montrée inadaptée à l'analyse du matériau à l'état cru. En effet, les temps d'acquisition pour obtenir une image 3D à haute résolution sont trop longs pour que le matériau reste inchangé tout au long de l'essai, ce qui empêche la reconstruction 3D des images obtenues.

De manière à déterminer l'état initial des cavités et leur évolution tout au long du cycle de cuisson, une expérience originale a été développée et menée à l'ESRF. Cette dernière, qui utilise le rayonnement synchrotron couplé à de la microtomographie à rayons X, a permis d'observer in-situ l'évolution des cavités lors de cycles thermiques et de pression. Il a ainsi été observé qu'à l'état initial, les porosités si elles n'ont pas été piégées mécaniquement, ont une taille inférieure à la résolution du tomographe (■). Ensuite, dans le cas d'un matériau saturé en humidité, la montée en température provoque la croissance des cavités par diffusion. Dans le cas contraire, l'élévation de la température provoque un processus de compactage à chaud qui, en fonction de la pression appliquée, élimine ou non les porosités présentes initialement dans le matériau. Dans les deux cas, si la pression appliquée augmente au cours du cycle de cuisson, les bulles existantes auront tendance à décroître pour atteindre un nouvel équilibre. Enfin, pour ce matériau d'étude, les porosités se retrouvent totalement figées dans la résine lorsque son taux de polymérisation dépasse les ■.

Finalement, les résultats obtenus dans ce chapitre permettent d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent le développement des cavités lors de la cuisson de CFRC à matrice thermodurcissable. Malgré les difficultés expérimentales, qui peuvent être liées à un phénomène de séchage des échantillons, ils confirment bien l'hypothèse d'une croissance induite par les phénomènes de diffusion d'eau. Ces informations sont essentielles à l'établissement d'un modèle de croissance de bulle réaliste. Toutefois, les essais menés à l'ESRF nécessitent d'être optimisés afin de parfaire les réglages du tomographe, l'échantillonnage et la thermique du montage expérimental de manière à obtenir des images de meilleure résolution pour effectuer des analyses quantitatives.

Modélisation du comportement des porosités lors de la cuisson

Le modèle de Ledru [24], jusqu'ici le plus complet, a été testé avec les paramètres de notre matériau d'étude et résolu avec des méthodes numériques standard robustes. L'évolution d'une micro-bulle entourée d'un milieu continu homogène (HCM) a ainsi été décrite. Comme l'humidité dissoute dans la résine est une des causes principales de création de porosités, les phénomènes de diffusion d'eau ont été couplés aux effets thermo-mécaniques ainsi qu'aux propriétés thermo-chimiques et chimio-rhéologiques de la matrice ; tous ces facteurs régissant l'évolution de la taille des porosités durant le cycle de polymérisation. Ce modèle s'est cependant montré incapable de donner des résultats réalistes, laissant supposer qu'un phénomène physique de premier ordre était négligé. Plusieurs tests préliminaires ont alors été réalisés afin d'étudier l'effet de la viscosité, du rayon extérieur du domaine d'étude, de la condition limite au loin et de la tension de surface sur l'évolution du rayon de la bulle. Il est alors apparu que la viscosité, même pour de très fortes valeurs (10^4 Pa.s), n'a que peu d'effets. Il en est de même pour la tension de surface et pour le rayon extérieur. Pour cause, les effets

thermomécaniques se sont montrés du second ordre par rapport aux effets diffusifs. Il est alors apparu nécessaire de trouver une solution pour ralentir la croissance par diffusion de la bulle.

L'objectif de ce chapitre est donc de proposer un nouveau modèle de croissance de porosité, en redéfinissant le problème de diffusion d'eau entre la bulle et le milieu homogène équivalent (HCM) qui l'entoure, de manière à obtenir des prédictions quantitatives et à in fine améliorer la maîtrise de la santé des pièces composites.

4.1 Hypothèses et conditions initiales

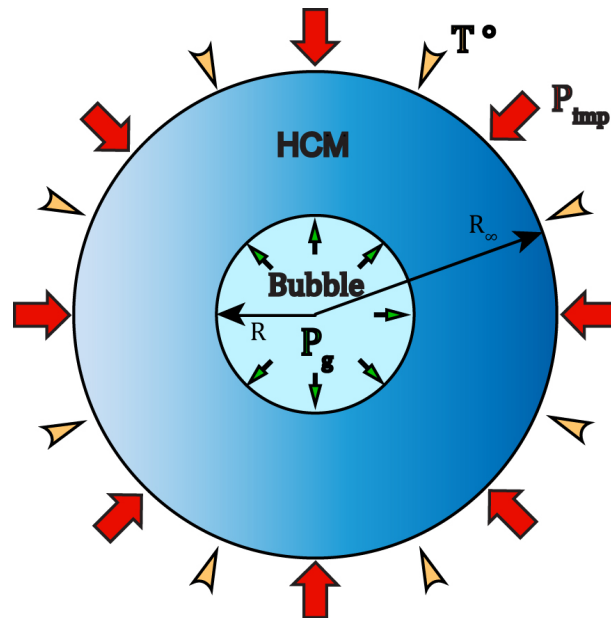


FIGURE 4.1 – Schéma du modèle de croissance de bulle [26]

Les hypothèses constitutives qui suivent sont introduites en suivant l'approche pionnière développée par Epstein et Plesset [28] :

- On considère une unique bulle sphérique de rayon R (ce qui impose de négliger les phénomènes de coalescence) entourée d'un large volume d'un milieu continu homogène de rayon R_∞ (Fig. 4.1). Dans le contexte de ce modèle, le HCM représente en réalité le mélange résine et fibres. Par conséquent, le composite est assimilé à un milieu continu homogène équivalent et la distribution locale des propriétés du matériau est négligée.
- La croissance de cette bulle est supposée représentative de la taille moyenne de toutes les bulles en croissance dans le matériau. Comme dans l'approche développée par Epstein et Plesset [28] ainsi que d'autres travaux [12, 16, 24], elle ne

modifie pas la quantité totale d'eau dissoute dans le matériau C_∞ . Cette dernière est donc supposée constante au cours d'un cycle de cuisson, les éventuelles pertes étant négligées.

- Les phénomènes de nucléation ne sont pas considérés. Par conséquent, on suppose à l'état initial la présence d'une bulle existante de rayon R_0 . Cette hypothèse est justifiée par les observations réalisées en micro-tomographie à rayons X dans le chapitre 3. La valeur arbitraire de R_0 a été choisie car le rayon final de la bulle ne s'est pas montré sensible à son rayon initial. Il serait cependant possible d'utiliser par la suite l'approche alternative développée par Kwak [22] qui couple la théorie classique de la nucléation à la croissance macroscopique d'une bulle.
- Les composés volatils contenus dans la bulle sont supposés obéir à la loi des gaz parfaits et les variations de pression dans la bulle sont supposées instantanées.
- Le HCM est un fluide Newtonien incompressible qui contient initialement des composés volatils dissouts de concentration C_∞ .
- La pression appliquée par l'autoclave est supposée homogène dans le système, elle s'applique au loin de la bulle, soit en R_∞ supposé grand par rapport à la taille de la bulle.

4.2 Cinétique de croissance et décroissance d'une bulle sphérique

4.2.1 Effets thermo-mécaniques

La vitesse de variation du rayon de la bulle $\dot{R}$ peut être exprimée en utilisant le modèle d'expansion de mousse développé par Amon [31] puis utilisé par Bruchon [27] et Ledru [24] qui définit l'équilibre mécanique de la surface sphérique de la bulle.

Pour cela, le champ de vitesse de déplacement v à la surface de la bulle (figure 4.2) est exprimé à partir de l'équation de continuité. En coordonnées sphériques 1D et en supposant que le HCM est un fluide incompressible, cette équation s'écrit :

$$\frac{2v}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} = 0 \quad (4.1)$$

où r désigne la distance au centre de la bulle, $r \in [R, R_\infty]$.

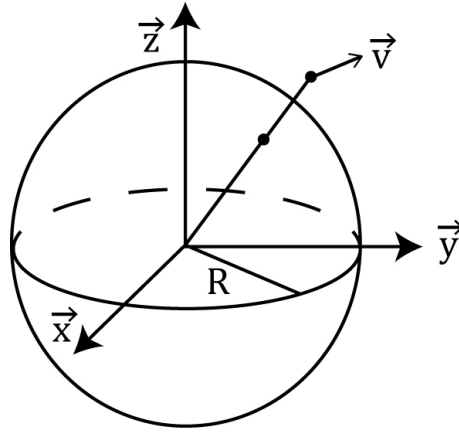


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la bulle

L'équation (4.1) est une équation différentielle du premier ordre sans second membre dont la solution donne le champ de vitesse de déplacement (équation (4.2)) :

$$v(r) = \frac{\dot{R}R^2}{r^2} \quad (4.2)$$

Le champ de vitesse de déformation $\bar{\bar{\epsilon}}$ associé au champ de vitesse de déplacement est défini par l'expression suivante :

$$\bar{\bar{\epsilon}}(M) = \frac{1}{2} \left(\bar{\nabla} \mathbf{v} + {}^t \bar{\nabla} \mathbf{v} \right) \quad (4.3)$$

À partir des équations (4.2) et (4.3), on obtient le champ de vitesse de déformation à l'extérieur de la bulle :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{\dot{R}R^2}{r^3} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

On retrouve bien l'incompressibilité car $trace(\bar{\bar{\epsilon}}) = 0$. La vitesse de déformation décroît par ailleurs très rapidement dans le domaine (en $1/r^3$).

Enfin la loi de comportement d'un fluide Newtonien permet d'obtenir le champ de contrainte $\bar{\bar{\sigma}}$ dans le domaine :

$$\bar{\bar{\sigma}} = 2\eta\bar{\bar{\epsilon}} - p\bar{\bar{\mathbf{I}}} = \begin{pmatrix} -4\eta\frac{\dot{R}R^2}{r^3} - p & 0 & 0 \\ 0 & 2\eta\frac{\dot{R}R^2}{r^3} - p & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta\frac{\dot{R}R^2}{r^3} - p \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

où η ($Pa.s$) est la viscosité du HCM.

En exprimant la contrainte radiale aux conditions limites définies par l'équation (4.6), il est possible de déterminer le paramètre p ainsi que l'équation différentielle (équation (4.7)) régissant l'évolution du rayon de la bulle en fonction du temps, de la température, de la pression et de la viscosité du HCM. Dans l'équation (4.6), P_g (Pa) désigne la pression du gaz contenu dans la bulle, P_{imp} (Pa) la pression imposée au domaine comme représenté sur la figure 4.1 et Γ ($Pa.m$) la tension de surface. Cette dernière est supposée constante, indépendante des conditions thermiques et mécaniques mais aussi fixée à une valeur de $0,05 Pa.m$ [30].

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R) = -P_g + \frac{2\Gamma}{R} \\ \sigma_{rr}(R_\infty) = P_{imp} \end{cases} \quad (4.6)$$

Il est à noter que le rayon extérieur du HCM R_∞ (Fig. 4.5) est considéré extrêmement grand, ce qui conduit à une expression simplifiée tout en restant cohérent avec les hypothèses du modèle. Dans le cas contraire, l'expression (4.7) peut facilement être corrigée.

$$\dot{\bar{R}} = \frac{P_g - P_{imp}}{4\eta} \bar{R} + \frac{\Gamma}{2\eta} \quad (4.7)$$

Ici, $\bar{R} = R/R_0$ est le rayon de la bulle adimensionné.

La pression du gaz peut être exprimée pour une bulle sphérique en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$P_g = \frac{3nR_bT}{4\pi\bar{R}^3} \quad (4.8)$$

où T (K) est la température absolue, n (mol) est la quantité de matière dans la bulle et R_b ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) est la constante des gaz parfaits.

4.2.2 Transferts diffusifs à la surface de la bulle

4.2.2.1 Cas d'une diffusion purement Fickienne

Dans cette partie, la démonstration est faite pour une bulle contenant uniquement de la vapeur d'eau, mais l'écriture dans le cas d'une bulle contenant un mélange de gaz (air + vapeur d'eau par exemple) ne pose aucune difficulté supplémentaire.

Les phénomènes de diffusion d'eau entre le HCM et la bulle provoquent une variation de la quantité de matière présente à l'intérieur de cette dernière. La vitesse de variation de quantité de matière (dn/dt) dans la bulle peut alors être décrite à partir du flux de molécules de gaz à sa surface. En écrivant la variation de la masse de la bulle $m = nM_{gaz}$, on obtient facilement :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-4\pi R^2 J_{(r=R)}}{M_{gaz}} \quad (4.9)$$

où M_{gaz} ($kg.mol^{-1}$) est la masse molaire du gaz contenu dans la bulle et J ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) le flux de molécules de gaz à sa surface. Ce dernier peut être exprimé à partir des équations de Fick en une dimension et en coordonnées sphériques :

$$J_{(r=R)} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (4.10)$$

où D ($m^2.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion de l'eau dans le HCM, C ($kg.m^{-3}$) est la concentration en eau au voisinage de la bulle et r est la coordonnée radiale.

Dans le cas d'un milieu sphérique semi-infini, initialement homogène, de concentration C_∞ et délimité intérieurement par une sphère de rayon $r = R$ maintenue à sa surface à une concentration C_{sat} , Crank [80] propose la solution analytique définie par l'équation (4.11) qui permet d'approximer le terme $\partial C/\partial r$ en R .

$$\frac{C(r) - C_\infty}{C_{sat} - C_\infty} = \frac{R}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - R}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.11)$$

La dérivée partielle de la concentration par rapport à r , exprimée en $r = R$ s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{(C_\infty - C_{sat})}{R} \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (4.12)$$

On peut noter que le terme $R/\sqrt{\pi Dt}$ n'intervient que s'il y a un choc initial ($C_{sat}(t=0) \neq C_\infty$) et que son effet disparaît très rapidement. En fait, dans le cadre de cette étude, il peut être négligé du fait que l'on part toujours d'une situation d'équilibre.

À partir des équations (4.9, 4.10, 4.12), il est possible d'exprimer la variation de quantité de matière dans la bulle sous forme adimensionné ($\bar{n} = n/n_0$) :

$$\dot{\bar{n}} = \frac{4\pi D \bar{R} R_0}{n_0 M_{gaz}} (C_\infty - C_{sat}) \quad (4.13)$$

Le problème de croissance de bulle peut à présent être résolu en couplant les équations (4.7, 4.8 et 4.13).

4.2.2.2 Cas d'une diffusion "Dual-Stage"

Les résultats obtenus lors de la campagne de vieillissement humide montrent que le comportement du matériau n'est pas simplement Fickien. En effet, l'absorption d'humidité s'effectue en suivant deux régimes différentes (voir chapitre 2), ce qui a été représenté précédemment par un modèle "Dual-Stage". Il est donc nécessaire d'adapter l'expression du flux diffusif à la surface de la bulle (équation (4.10)) pour considérer ce comportement non classique.

Le modèle "Dual-stage" part du principe que la diffusion d'eau dans le matériau est régie par deux phénomènes qui sont respectivement le remplissage des volumes libres et la création de liaisons chimiques entre les molécules d'eau et le réseau polymère. Chacun de ces deux phénomènes peut être représenté par un comportement Fickien et ■■■■ permet de décrire le comportement global du matériau. On a donc :

$$C(r, t) = \text{■■■■} \quad (4.14)$$

où l'indice F correspond aux molécules d'eau "libres" et l'indice B aux molécules d'eau "liées".

À partir de cette dernière équation et de l'expression (4.10), il est de nouveau possible d'exprimer la densité de flux de particules :

$$J = \text{■■■■} \quad (4.15)$$

en négligeant $R/\sqrt{\pi Dt}$, il vient :

$$J = \text{■■■■} \quad (4.16)$$

où D_F et $C_{\infty, F}$ représentent le coefficient de diffusion et la concentration à saturation des molécules d'eau libres identifiées par vieillissement humide sur la première pente des courbes tandis que D_B et $C_{\infty, B}$ correspondent respectivement au coefficient de diffusion et à la concentration à saturation des molécules d'eau liées identifiées sur la seconde pente. $C_{sat, F}$ et $C_{sat, B}$ représentent quant à eux la concentration en molécules d'eau "libres" et d'eau "liées" à la surface de la bulle.

L'équation (4.16) couplée à l'équation (4.9) permet d'obtenir une nouvelle expression de la variation de quantité de matière dans la bulle en considérant la diffusion de

molécules "libres" et "liées", ce qui constitue une première modification de l'approche classique, en accord avec nos résultats expérimentaux.

4.2.3 Paramètres diffusifs

Les paramètres tels que les coefficients de diffusion $D_{(F,B)}$, les concentrations en espèces diffusantes à saturation $C_{sat(F,B)}$ et à l'infini $C_{\infty(F,B)}$, peuvent être déterminés à partir des essais de vieillissement humide présentés au cours du chapitre 2.

Les expressions des coefficients de diffusion sont rappelées par les équations suivantes :

$$D_F = D_{0,1} \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R_b T}\right) \exp(-X_1 \alpha) \quad (4.17)$$

$$\begin{cases} D_B = D_{0,2} \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R_b T}\right) \left(\frac{\alpha_{rig} - \alpha}{\alpha_{rig}}\right) & \text{if } (\alpha \leq \alpha_{rig}) \\ D_B = 0 & \text{if } (\alpha > \alpha_{rig}) \end{cases} \quad (4.18)$$

La concentration en eau loin dans le HCM se calcule à partir de l'équation (4.19) qui fait intervenir la masse volumique de la résine ρ_r ($kg.m^{-3}$), la fraction massique de résine du préimprégné W_r (%) et la solubilité de l'eau dans le HCM ($a\varphi^b$) [20]. Ce dernier paramètre est en fait égal au pourcentage massique maximum d'eau absorbée lors du stockage du matériau et se calcule facilement à partir des conditions environnementales de stockage (temps, température et humidité relative) et du modèle de sorption d'humidité établi dans le chapitre 2.

$$C_{\infty} = \frac{a\varphi^b \rho_r}{100W_r} \quad (4.19)$$

Les concentrations à la surface de la bulle (C_{sat}) sont quant à elles plus compliquées à déterminer à cause de la variation du taux d'humidité dans la bulle. Pour identifier leurs expressions, le développement réalisé par Ledru [30] est utilisé.

L'humidité relative d'un gaz φ est définie par le rapport entre la pression de vapeur partielle p_{H_2O} et la pression de vapeur saturante $p_{H_2O}^{sat}$ à la même température.

$$\varphi = 100 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} \quad (4.20)$$

La pression de vapeur saturante est quant à elle déterminée en fonction de la température à partir de l'équation de Dupré Bertrand (équation (4.21)) qui n'est autre qu'une

version modifiée de la relation de Clausius-Clapeyron alors que la pression partielle de vapeur d'eau s'exprime en fonction de la fraction molaire d'eau dans la bulle x_{H_2O} à partir de l'équation de Dalton (équation (4.22)) :

$$p_{H_2O}^{sat}(T) = p_{H_2O}^{sat}(T_{ref}) \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]^{\frac{\beta}{R_b}} \exp \left[\frac{E_{a2}}{R_b} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.21)$$

$$p_{H_2O} = x_{H_2O} \times P_g \quad (4.22)$$

où $p_{H_2O}^{sat}(T_{ref})$ représente la pression de vapeur saturante à la température T_{ref} , β et E_{a2} sont deux paramètres utilisés pour ajuster l'enthalpie d'évaporation de l'eau en fonction de la température.

À partir des équations (4.19) à (4.22), il est possible de déterminer la concentration à la surface de la bulle, en supposant celle-ci à l'équilibre de saturation :

$$C_{sat} = \frac{a\rho_r}{100W_r} \times \left(\frac{100 \times x_{H_2O} \times P_g}{p_{H_2O}^{sat}(T_{ref}) \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]^{\frac{\beta}{R_b}} \exp \left[\frac{E_{a2}}{R_b} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right]} \right)^b \quad (4.23)$$

Les paramètres utilisés sont résumés dans les tableaux 4.1, 2.6 et 2.7.

Tableau 4.1 – Paramètres utilisés pour le modèle de croissance de bulle

Comme il n'est thermodynamiquement pas acceptable que la pression partielle de l'eau soit supérieure à sa pression de vapeur saturante, si $p_{H_2O} \geq p_{H_2O}^{sat}(T)$ l'équation (4.23) n'est plus valide et devient :

$$C_{sat} = \frac{a\rho_r}{100W_r} (100)^b \quad (4.24)$$

Les équations (4.19), (4.23) et (4.24) permettent, en prenant les paramètres a et b identifiés sur la première ou seconde pente des essais de vieillissement humide (tableau 2.7), de déterminer les concentrations en eau "libre" (a_1 , b_1) ou "liée" (a_2 , b_2) à la surface de la bulle ($C_{sat,F}$ et $C_{sat,B}$) et au loin dans le HCM ($C_{\infty,F}$ et $C_{\infty,B}$).

4.2.4 Évolution du rayon de la bulle

Le problème de croissance de bulle est résolu à l'aide d'un algorithme numérique développé sous SCILAB qui utilise un schéma implicite de type BDF (Backward Differentiation Formula) à partir d'un solveur [REDACTED]. Dans un premier temps, le modèle de sorption d'humidité développé dans le chapitre 2 est résolu à partir des conditions environnementales de stockage de manière à définir la concentration en eau "libre" et "liée" dans le matériau $C_{\infty(F,B)}$. Ensuite, le système d'équations (4.25) est résolu à chaque pas de temps en un point matériel de composition et de température homogène en considérant, à l'état initial, une bulle de rayon [REDACTED] et [REDACTED] [REDACTED] et [REDACTED]. Enfin, l'obtention d'un taux de polymérisation [REDACTED] par le HCM est considérée comme un critère d'arrêt à l'évolution de la bulle parce qu'il correspond à l'atteinte d'un état solide visco-élastique par le HCM, ce qui a pour effet de figer les bulles, comme observé par micro-tomographie à rayons X dans le chapitre 3.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{dt} = [REDACTED] \\ \dot{n} = [REDACTED] \\ \dot{R} = [REDACTED] \end{array} \right. \quad (4.25)$$

Les résultats obtenus pour un cycle de cuisson et un vieillissement humide donnés sont présentés sur les deux figures qui suivent. La figure 4.3 présente l'absorption d'humidité prédite par le modèle de sorption pour un vieillissement de [REDACTED] à [REDACTED] et [REDACTED] d'humidité relative. Ces résultats permettent de déterminer les concentrations en eau dans le HCM et dans la bulle à l'état initial.

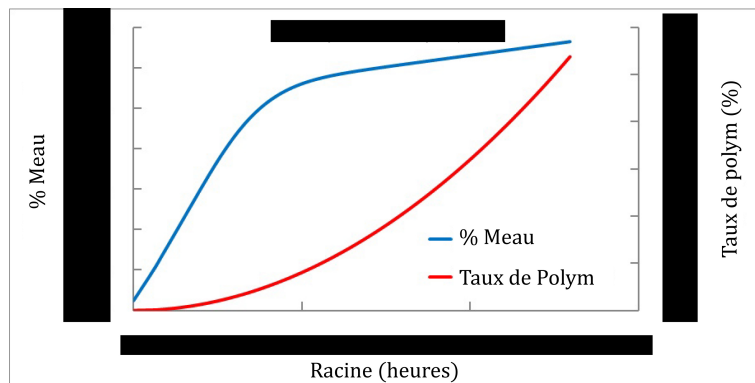


FIGURE 4.3 – Modélisation de l'absorption d'humidité par le matériau pour obtenir les conditions initiales du problème de croissance de bulle

La figure 4.4 montre quant à elle l'évolution du taux de polymérisation et de la viscosité

du HCM, ainsi que de l'évolution du rayon de la bulle pour un cycle de température et de pression donné.

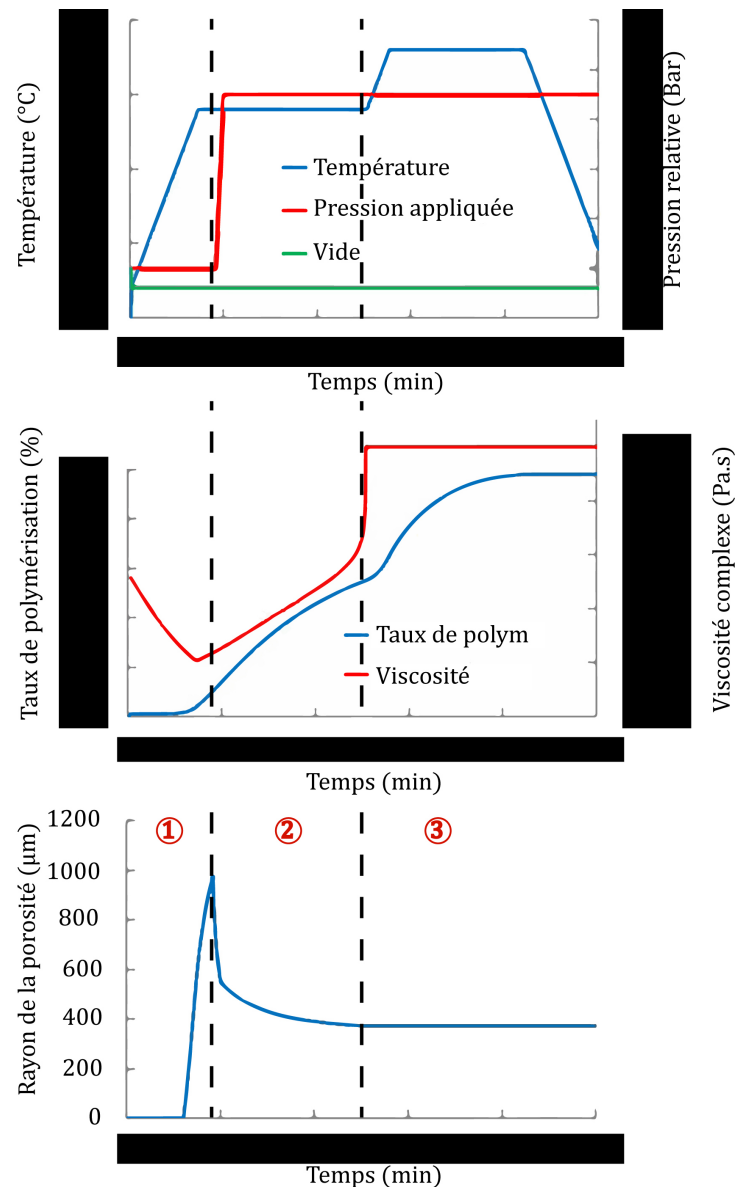


FIGURE 4.4 – Évolution du rayon de la porosité en fonction du temps, de la température, de la pression et de la réaction de polymérisation pour un cycle de cuisson donné

Comme on peut le constater, lorsque la température augmente et dépasse les [redacted] pour une pression absolue constante de [redacted] bar, le rayon de la bulle augmente. A partir de cette température, la pression interne de la bulle devient supérieure à la pression appliquée ce qui provoque sa croissance (1). A contrario, lorsque la pression augmente, pour une température constante, le rayon de la bulle décroît rapidement jusqu'à un nouvel équilibre (2). Toutefois, cette décroissance est régie par deux pentes différentes. Dans un premier temps, on observe les effets mécaniques qui sont les plus rapides. Dans un second temps, la bulle ayant atteint un nouvel équilibre mécanique

continue de décroître par diffusion. Enfin, on peut observer le blocage du rayon lorsque le taux de polymérisation atteint $\frac{1}{2}$ (3). A partir de ces résultats, on peut conclure que les phénomènes physiques sont qualitativement bien représentés par ce modèle. Toutefois, le rayon prédit reste irréaliste bien qu'inférieur aux prédictions données par les modèles existants dans la littérature. Cette amélioration est due à la caractérisation et à la modélisation fine des propriétés diffusives du matériau ainsi que de sa teneur en eau initiale et par la dépendance des coefficients de diffusion au taux de polymérisation qui permet de ralentir progressivement les phénomènes diffusifs au cours de la cuisson. L'évolution du rayon de la bulle prédite reste cependant trop rapide pour obtenir des prédictions réalistes. Une nouvelle approche est donc nécessaire et fait l'objet de la suite de ce chapitre.

4.3 Modèle de croissance amélioré

4.3.1 La couche limite de diffusion

De manière à obtenir des résultats quantitatifs, il est nécessaire de ralentir les transferts diffusifs entre la bulle et le HCM. En effet, dans le modèle présenté précédemment et dans tous ceux qui existent dans la littérature, ces transferts sont supposés instantanés à la surface de la bulle. Par conséquent, une nouvelle approche est développée par analogie avec la résistance thermique de contact (RTC) en supposant la bulle séparée du HCM par une interface (Fig. 4.5), assimilée à une résistance diffusive nommée "Couche limite de diffusion". L'introduction d'une telle interface a pour but de traduire essentiellement deux effets potentiellement à l'origine du ralentissement observé expérimentalement par rapport à la théorie classique évoquée précédemment :

- Il est légitime de supposer que lorsque la saturation devient importante, le coefficient de diffusion diminue fortement (vers valeur de D_2). Ce phénomène est censé se produire en particulier au voisinage de l'interface.
- D'autre part, le passage de l'eau depuis le HCM, à l'état liquide, vers la bulle, à l'état de vapeur, nécessite un changement de phase et un transfert physique d'un milieu vers un autre qui oppose naturellement une certaine résistance.

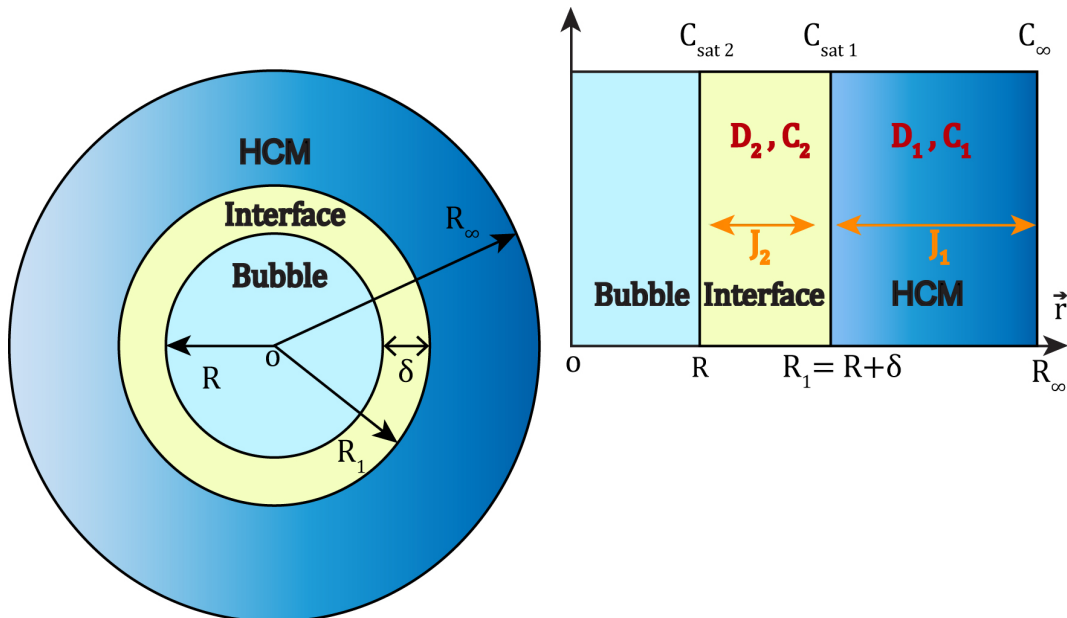


FIGURE 4.5 – Schéma du modèle avec la couche limite de diffusion

Afin de considérer cette nouvelle approche, il est nécessaire de modifier l'expression du flux diffusif à la surface de la bulle. Pour cela, Crank [80] propose une solution approchée (Eq. 4.26) du terme concentration pour le problème d'un flux

dont la surface $r = a$ est maintenue à une concentration C_1 , la surface $r = b$ est maintenue à une concentration C_2 et où le domaine $a \leq r \leq b$ est initialement à la concentration C_0 .

$$C(r) = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (4.26)$$

De manière à déterminer le flux diffusif à la surface de la bulle, il est nécessaire d'exprimer l'équation (4.26) dans le HCM et dans la couche limite de diffusion.

Expression du flux au travers du HCM

L'équation (4.26) exprimée dans le HCM, en considérant les conditions limites présentées sur la figure (4.5) devient :

$$C_1(r) = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (4.27)$$

En étudiant le temps caractéristique du terme $\frac{\partial C_1}{\partial t}$ de cette équation, il est possible de constater que ce dernier atteint un régime permanent (cinq fois le temps caractéristique) en quelques dixièmes de seconde. Aux vues des durées représentatives du procédé de fabrication en autoclave de matériaux composites CFRC à résine therm durcissable (plusieurs heures), ce terme peut facilement être considéré comme nul. L'équation (4.27) devient alors :

$$C_1(r) = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (4.28)$$

La dérivée de la concentration dans le HCM en fonction de r à la surface de la couche limite ($r = R_1$) s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial r} \right)_{r=R_1} = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (4.29)$$

Ce qui permet d'obtenir une première expression du flux entre le HCM et la couche limite :

$$(J_1)_{r=R_1} = \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \quad (4.30)$$

Expression du flux au-travers de la couche limite

En reprenant le raisonnement précédent et les conditions limites présentées sur la figure (4.5), la solution analytique (équation (4.26)) donnée par Crank [80] s'exprime dans la couche limite de diffusion de la manière suivante :

$$C_2(r) = \frac{C_{sat1}}{1 + \frac{r}{R_1}} \quad (4.31)$$

Ce qui permet d'obtenir une seconde expression du flux entre la couche limite et le HCM :

$$(J_2)_{r=R_1} = \frac{C_{sat1}}{1 + \frac{R_1}{R_1}} \quad (4.32)$$

Expression du flux à la surface de la bulle

La continuité des flux en $r = R_1$ permet ensuite d'exprimer la concentration à la surface de la couche limite :

$$C_{sat1} = \frac{C_{sat2}}{1 + \frac{R_1}{R_1}} \quad (4.33)$$

Enfin, il est possible de déterminer le flux diffusif à la surface de la bulle à partir de la dérivée en $r = R$ de l'équation (4.31) et de l'expression (4.33). En introduisant le paramètre γ , on trouve :

$$(J_2)_{r=R} = \frac{C_{sat1}}{1 + \frac{R}{R_1}} \quad (4.34)$$

Dans le cas d'une diffusion "Dual-stage", cette expression devient :

$$(J_2)_{r=R} = \frac{C_{sat1}}{1 + \frac{R}{R_1}} \quad (4.35)$$

Il est de nouveau possible de résoudre le problème de croissance de bulle à partir des équations (4.7, 4.9 et 4.35).

4.3.2 Évolution du rayon de la bulle

Le problème de croissance de bulle est résolu de la même manière que dans la partie précédente, c'est-à-dire en utilisant l'algorithme développé sous SCILAB. Les conditions initiales ainsi que le système d'équations différentielles (4.25) restent inchangés. Seule l'expression du flux diffusif est modifiée par l'équation (4.35). Comme les paramètres γ et δ de cette dernière équation sont inconnus, l'évolution du rayon de la bulle est dans un premier temps présentée sur les figures 4.6 et 4.7 pour différentes valeurs arbitraires de ces paramètres et pour le cycle de cuisson présenté sur la figure 4.4. Comme la variation du taux de polymérisation et de la viscosité sont les mêmes pour les deux modèles, il est possible de comparer les résultats obtenus avec ou sans

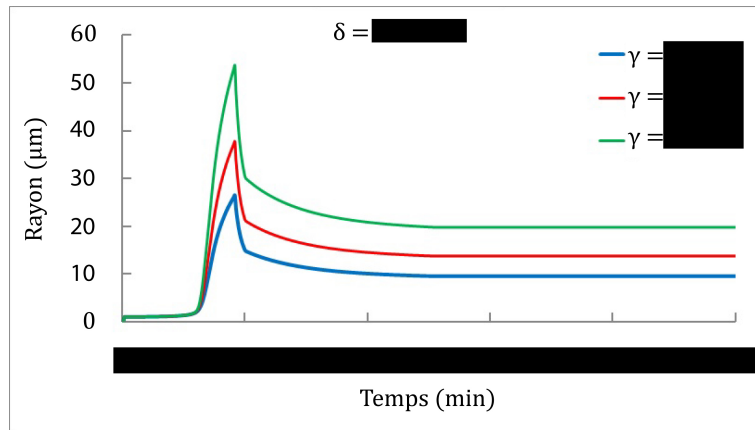


FIGURE 4.6 – Évolution du rayon de la porosité en considérant la couche limite de diffusion pour différents γ et $\delta = \blacksquare$

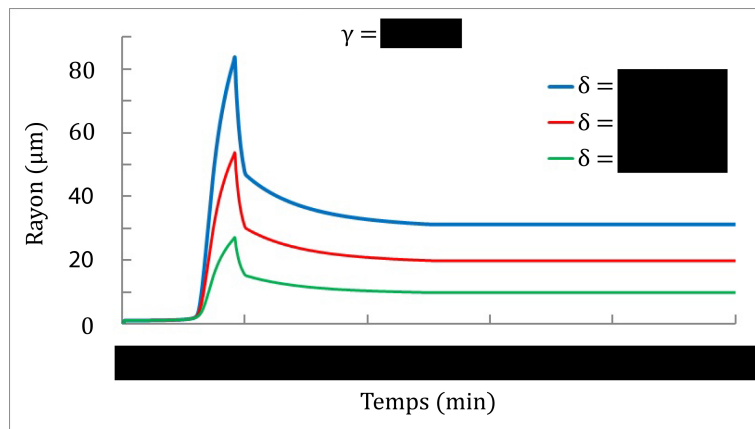


FIGURE 4.7 – Évolution du rayon de la porosité en considérant la couche limite de diffusion pour différents δ , $\gamma = \blacksquare$

la couche limite de diffusion et de statuer sur l'effet des paramètres ajoutés par cette nouvelle approche.

Comme on peut le voir sur les figures 4.6 et 4.7, l'approche considérant l'existence d'une couche limite de diffusion entre la bulle et le HCM ne modifie pas la phénoménologie. Effectivement, pour un même cycle de cuisson et un même vieillissement humide initial, les points de déclenchement de la croissance et de la décroissance des bulles restent inchangés. Il en est de même pour l'allure des courbes obtenues. Seule la dynamique des phénomènes est impactée. En effet, on constate que plus les paramètres γ et δ sont grands, plus les pentes sont faibles. Cela permet d'obtenir des prédictions réalistes car les rayons de la bulle calculés sont de l'ordre de grandeur de la dizaine de μm , ce qui est en accord avec une épaisseur théorique de pli de $\blacksquare$ à l'inverse des prédictions obtenues avec l'ancien modèle qui prédisait des rayons de l'ordre du mm. Cependant, on constate que les valeurs des paramètres γ et δ ont un effet important sur le rayon prédit. Il est donc nécessaire de procéder à l'identification expérimentale de ces deux paramètres afin d'obtenir un modèle précis et donc quantitatif.

4.4 Validations expérimentales

4.4.1 Plaques de validation

De manière à identifier les constantes γ et δ du modèle proposé dans la partie précédente et de valider expérimentalement les résultats obtenus avec le modèle développé, plusieurs plaques composites ont été réalisées de manière à produire différents taux et différentes tailles de porosités. Cinq plaques de dimensions : ■■■■■■■■■■, composées de ■ plis (plaque 6) et de ■ plis (plaques 8, 10, 11 et 12) ont été fabriquées en étuve et en autoclave. Au préalable, les plis de préimprégné de chaque plaque ont été stockés par empilements de ■ plis en enceinte climatique aux conditions présentées dans le tableau (4.2), ce qui a provoqué l'absorption d'une certaine quantité d'eau pour chaque plaque, modélisée et présentée sur la figure 4.8.

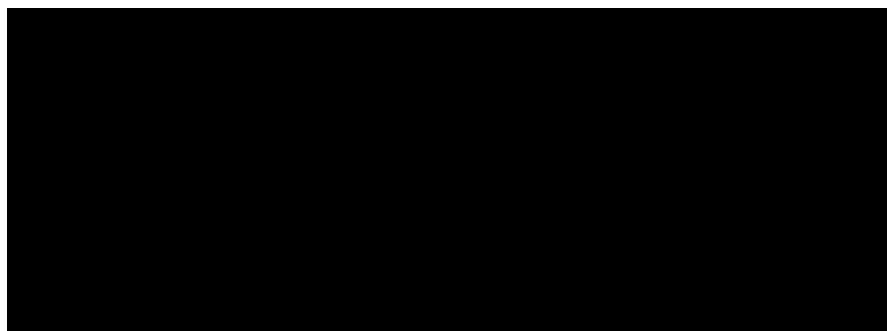


Tableau 4.2 – Conditions de stockage utilisées pour le vieillissement humide des plaques de validation

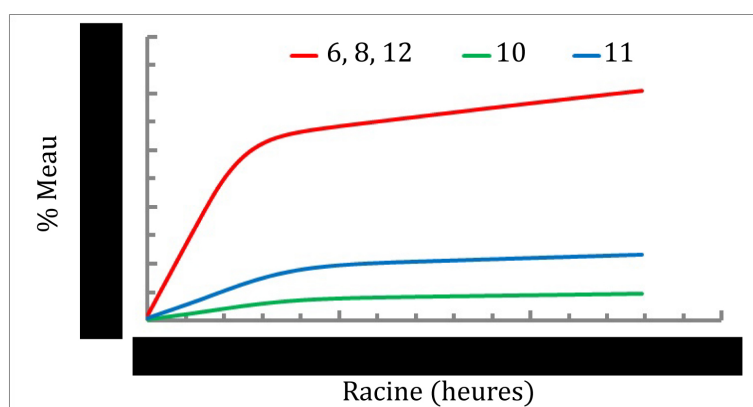


FIGURE 4.8 – Modélisation de l'absorption d'humidité pour les différentes plaques réalisées

Les laminés ont été cuits selon les cycles présentés sur les figures 4.9 (a) et 4.10 (a). Les évolutions du taux de polymérisation du matériau et de sa viscosité présentées sur ces figures ont été modélisées à partir des modèles présentés dans le chapitre 2 et sont issues du modèle couplé de croissance de bulle présenté précédemment. Ces cycles

de cuisson couplés aux vieillissements humides présentés dans le tableau 4.2 ont été choisis pour valider l'effet de la température et de la teneur en eau sur la croissance des porosités (plaques 10 et 11) et pour valider l'effet de la pression appliquée sur la décroissance des cavités (plaques 6, 8 et 12). Les effets apportés à l'évolution des cavités par les différentes variables du modèle peuvent ainsi être analysés expérimentalement.

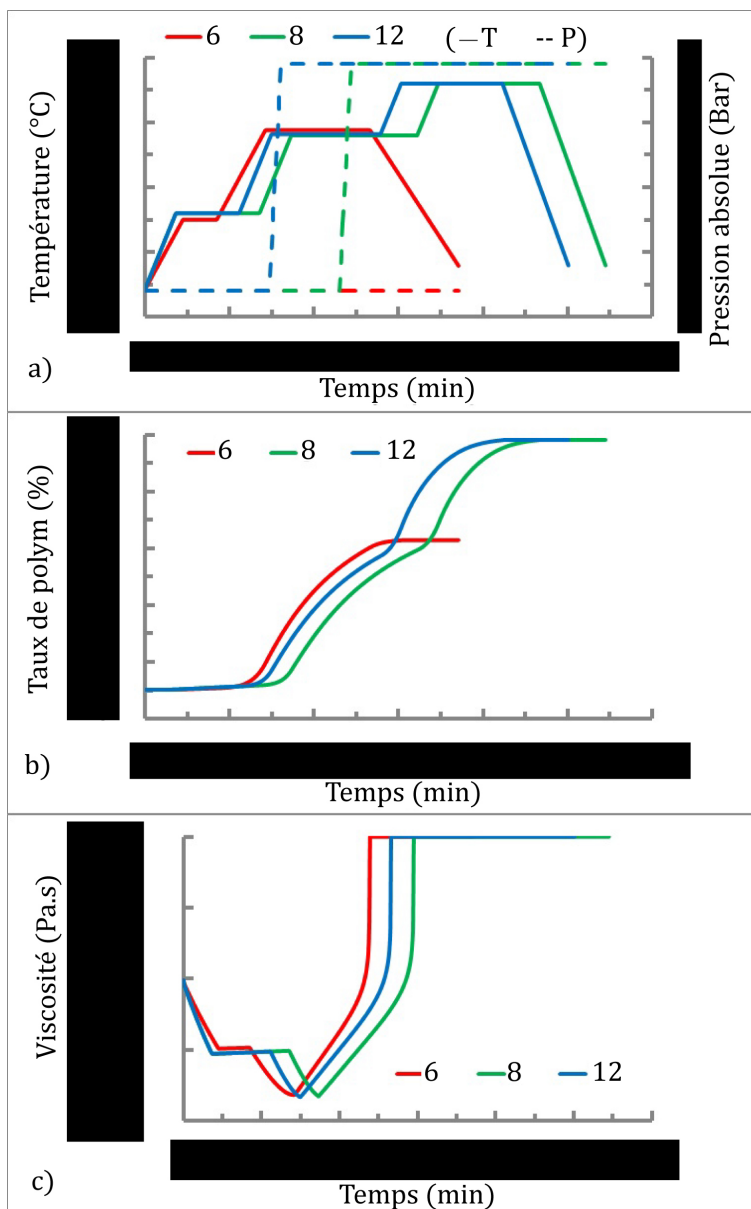


FIGURE 4.9 – Cycles de cuisson utilisés pour la réalisation des plaques 6, 8 et 12 (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)

Après cuisson, des échantillons cylindriques de $\blacksquare$ mm de rayon ont été prélevés dans chaque plaque pour expertises micrographiques. Ces échantillons ont été ensuite observés par microscopie optique en utilisant un microscope Zeiss Axio Observer Z1m. Les images présentées sur les figures 4.12, 4.13, 4.14 ont été capturées à l'aide d'une

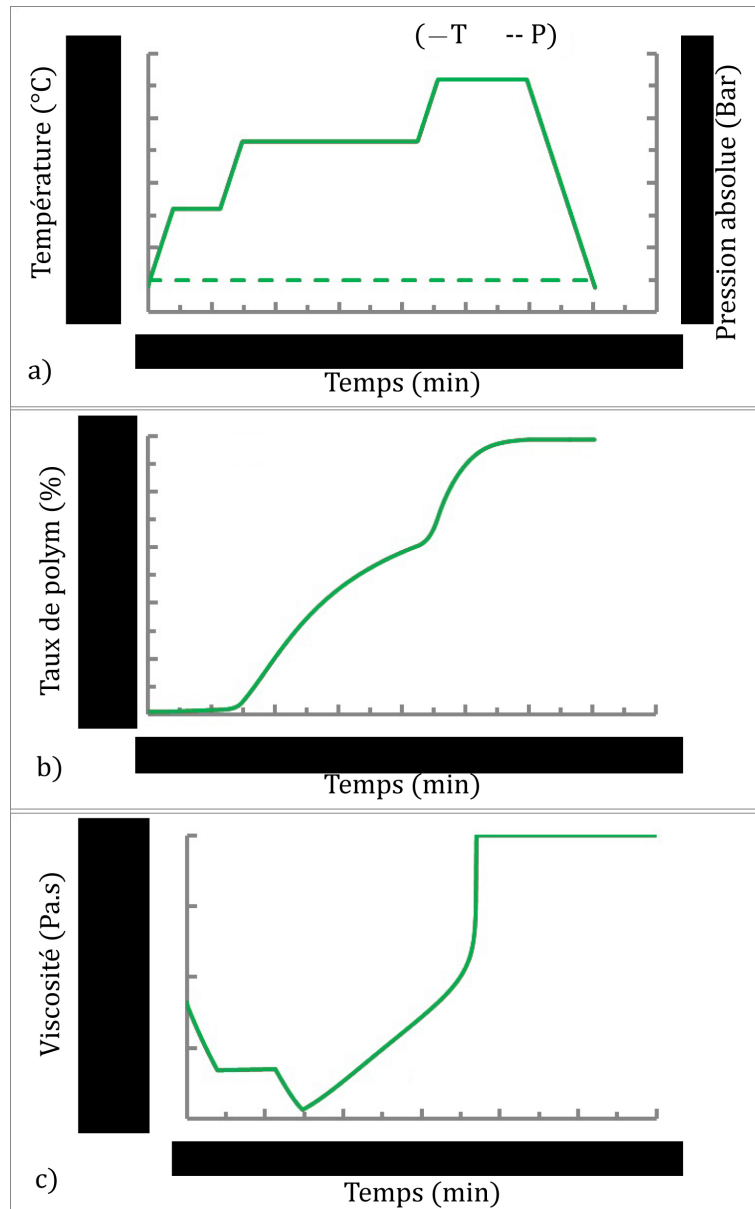


FIGURE 4.10 – Cycle de cuisson utilisé pour la réalisation des plaques 10 et 11 (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)

caméra Zeiss AxioCam ICc5 et d'un objectif Zeiss ($5\times / 0.13, \infty/0$). Pour caractériser les porosités, il est préférable d'analyser une surface étendue avec un fort grossissement. Pour cela, plusieurs images ont été capturées sur chaque échantillon à l'aide de la platine motorisée du microscope et combinées pour produire les mosaïques présentées.

Les panoramas obtenus ont ensuite été analysés avec le logiciel AXIOVISION de manière à déterminer les tailles moyennes des cavités ainsi que le taux surfacique de porosité de chaque plaque. Sur les images présentées sur les figures (4.12, 4.13, 4.14), il est facile de constater l'existence de deux populations de porosités. La première concerne les bulles situées aux interfaces de résine qui sont les plus grandes alors que la

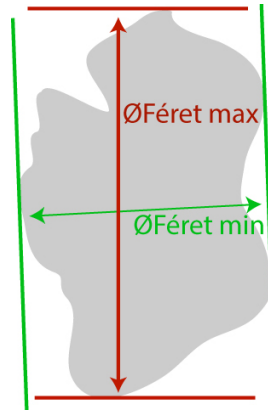


FIGURE 4.11 – Définition des diamètres de F  ret

seconde concerne les bulles situées au sein du milieu fibreux. Par conséquent, les mesures ont été réalisées séparément pour ces deux types de bulle. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 4.3 et 4.4, où les diamètres de F  ret min et max représentent la distance minimale ou maximale comprise entre deux droites parallèles contenant l'ensemble de la cavité mesurée (figure 4.11). Les taux surfaciques ont quant à eux été calculés en divisant la somme des pixels représentatifs de la population de porosité concernée par la totalité des pixels de l'image. Chaque mesure présentée dans ce tableau correspond à la moyenne de l'ensemble des bulles mesurées sur trois panoramas issus de trois échantillons prélevés à différents emplacements de chaque plaque.

En accord avec la théorie, les mesures réalisées sur les plaques 10 et 11 montrent que pour une température de cuisson similaire, plus la teneur en eau du matériau est forte à l'état initial, plus les bulles sont grosses et plus le taux surfacique de porosité est élevé. Les résultats obtenus sur les plaques 6, 8 et 12 montrent quant-à-eux que l'application d'une pression élevée permet d'écraser les porosités créées. Cependant, l'instant d'application de cette pression est crucial. En effet, passé un point critique, il n'est plus possible d'écraser totalement les porosités même en augmentant la pression de ■ Bars (plaque 8). Concernant les deux populations de bulles, on constate que les porosités situées dans le milieu fibreux sont beaucoup plus petites que celles situées aux interfaces. Il est donc nécessaire de considérer deux cinétiques de croissance de bulle différentes, ce qui se fera dans la suite de ce chapitre par l'identification de deux paramètres γ différents. Cette dernière sera réalisée en comparant les mesures expérimentales aux prédictions du modèle de croissance de bulle. Cependant, les figures (4.12, 4.13, 4.14) montrent que la forme des porosités n'est pas sphérique comme supposé par le modèle. Ceci peut s'expliquer par la présence de deux milieux différents (le milieu fibreux et les interfaces riches en résine) qui peuvent entraîner des directions de croissance privilégiées. Pour prendre en compte le caractère hétérogène et anisotrope du matériau dans le modèle, il faudrait adopter une approche 2D, voire 3D pour les fibres. Or, cette dernière nécessite au préalable l'existence d'un modèle de croissance

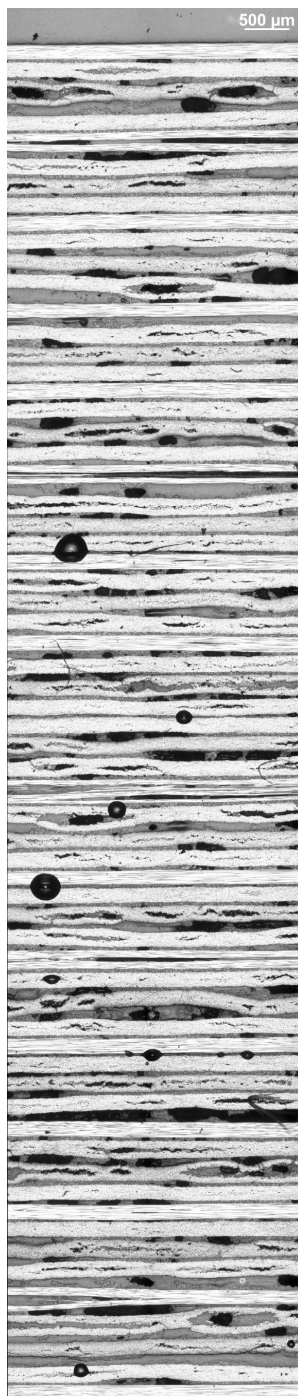


FIGURE 4.12 – Panorama obtenu par microscopie optique sur la plaque 6

1D réaliste, qui sera la base d'affinements ultérieurs. Conservant malgré tout comme objectif principal la confrontation du modèle sphérique aux résultats expérimentaux, nous recherchons un moyen de comparer les résultats numériques aux mesures expérimentales en s'affranchissant de la forme des porosités. Un raisonnement basé sur des aires équivalentes est alors proposé dans la suite de ce chapitre.

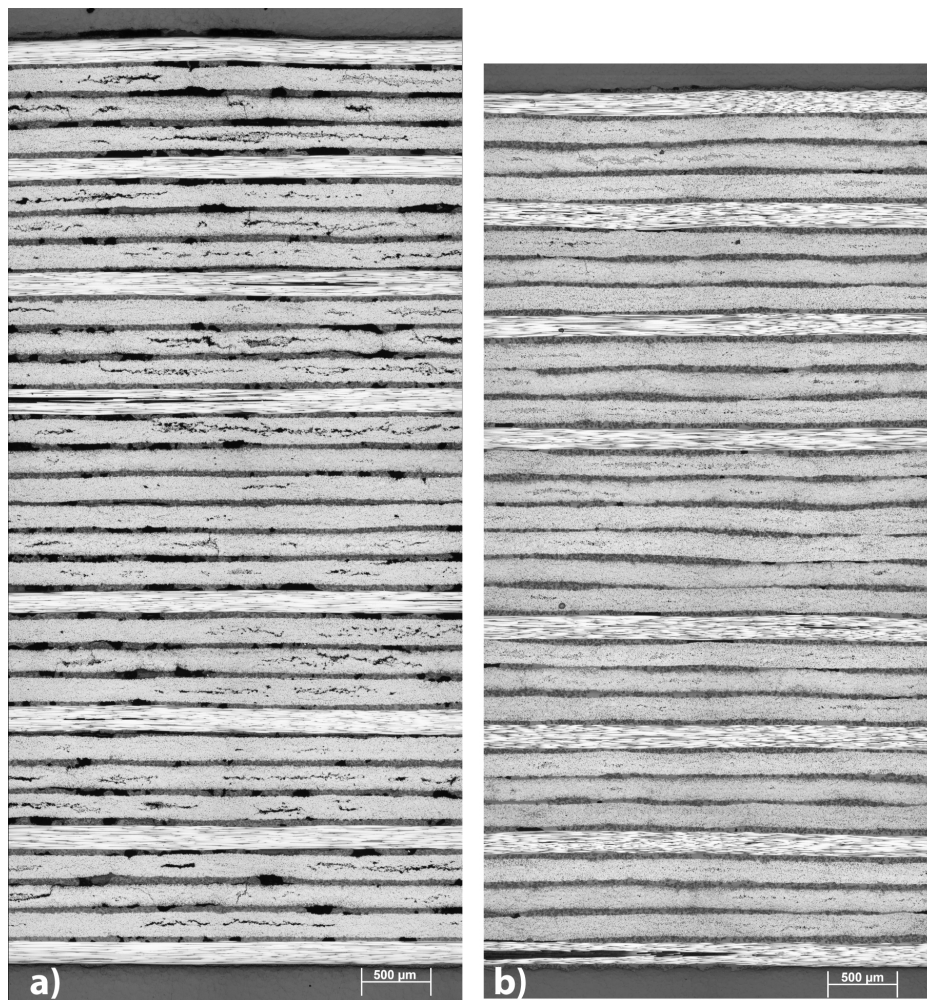


FIGURE 4.13 – Panoramas obtenus par microscopie optique sur les plaques 8 (a) et 12 (b)

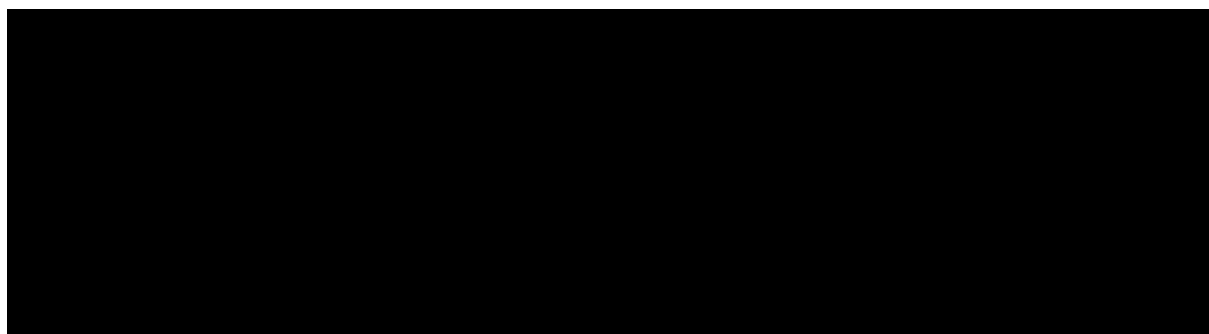


Tableau 4.3 – Mesures des porosités situées aux interfaces riches en résine

4.4.2 Identification des paramètres γ et δ

Comme les figures 4.6 et 4.7 montrent que les paramètres γ et δ ont un effet similaire sur les résultats du modèle, il a été décidé de fixer l'un de ces deux paramètres pour faciliter l'identification du second. Le paramètre δ , représentant l'épaisseur de la couche limite de diffusion, a donc été fixé à une valeur égale à [REDACTED] jusqu'à

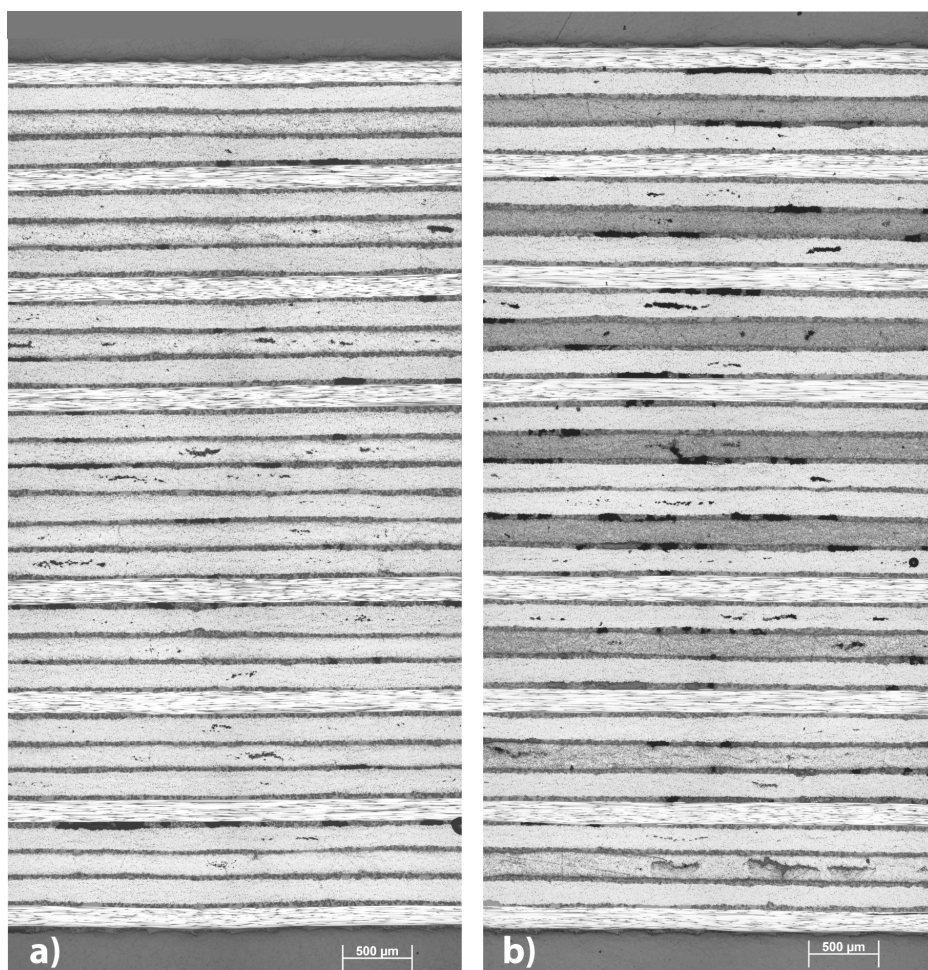


FIGURE 4.14 – Panoramas obtenus par microscopie optique sur les plaques 10 (a) et 11 (b)

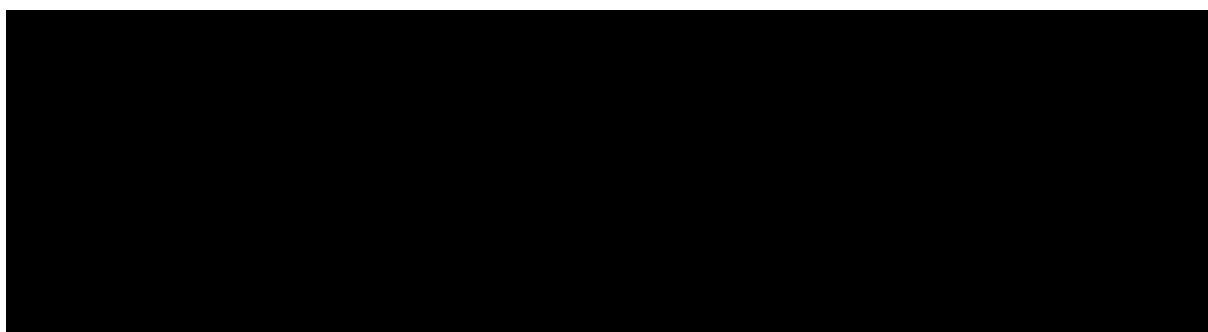


Tableau 4.4 – Mesures des porosités situées dans le milieu fibreux

une valeur maximale de [REDACTED]. Ces valeurs ont été choisies arbitrairement, en prenant soin de rester dans tous les cas nettement [REDACTED]. Par la suite, le paramètre γ_{int} qui correspond au rapport entre le coefficient de diffusion du HCM et celui de la couche limite de diffusion utilisé pour la croissance des bulles dans les interfaces et le paramètre γ_{fib} qui correspond à ce rapport utilisé dans le milieu fibreux, ont été identifiés en comparant les prédictions du modèle aux mesures expérimentales

des tableaux 4.3 et 4.4. Pour cela, chaque cycle de cuisson a été simulé pour différentes valeurs de γ , choisies dans une gamme donnant des résultats réalistes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.15.

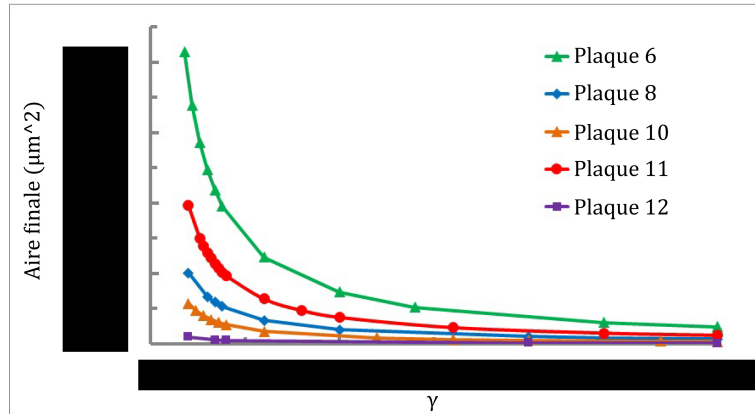


FIGURE 4.15 – Influence du paramètre γ sur l'aire finale prédite par le modèle pour chaque plaque de validation

Il est ainsi possible de constater que ce paramètre a le même effet pour les différents cycles de cuisson étudiés. L'augmentation de γ provoque une diminution exponentielle de l'aire de la bulle, comme le montre la figure 4.15. Les tableaux 4.5 et 4.6 récapitulent les aires finales prédites pour différentes valeurs de γ pour chaque plaque et affichent les erreurs relatives calculées à partir des aires moyennes des tableaux 4.3 et 4.4. Ils permettent ensuite d'identifier les valeurs de γ_{int} et de γ_{fib} pour minimiser au mieux l'erreur avec les mesures expérimentales. La valeur de γ_{int} ainsi identifiée est de [REDACTED] tandis que celle de γ_{fib} est de [REDACTED]. Ces paramètres permettent d'obtenir dans la majorité des cas, une prédiction satisfaisante. Les erreurs plus élevées relevées pour la plaque 12 sont liées au nombre très faible de porosités observées expérimentalement, ce qui empêche d'obtenir une moyenne significative.

Les modélisations de la croissance de porosités correspondant à chaque plaque de validation, obtenues avec les paramètres identifiés sont représentées sur les figures 4.16 et 4.17. En accord avec la phénoménologie d'évolution de la bulle présentée dans le chapitre 3, la température, la pression, les concentrations en eau et les propriétés du HCM affectent le développement des porosités. La croissance de la bulle est provoquée par la température et les concentrations en eau, du fait qu'une augmentation de la température couplée à la présence d'humidité favorise la diffusion des molécules d'eau depuis le HCM vers la bulle, accroissant ainsi la quantité de matière présente dans cette dernière. L'augmentation de température et de quantité de matière accroît la pression de la cavité, provoquant elle-même l'augmentation du rayon de la porosité si elle devient supérieure à la pression hydrostatique que la bulle perçoit. La vitesse de croissance est directement liée à la température et à la quantité d'humidité présente dans le HCM. Une température plus élevée ainsi qu'une plus forte teneur en eau provoquent une croissance

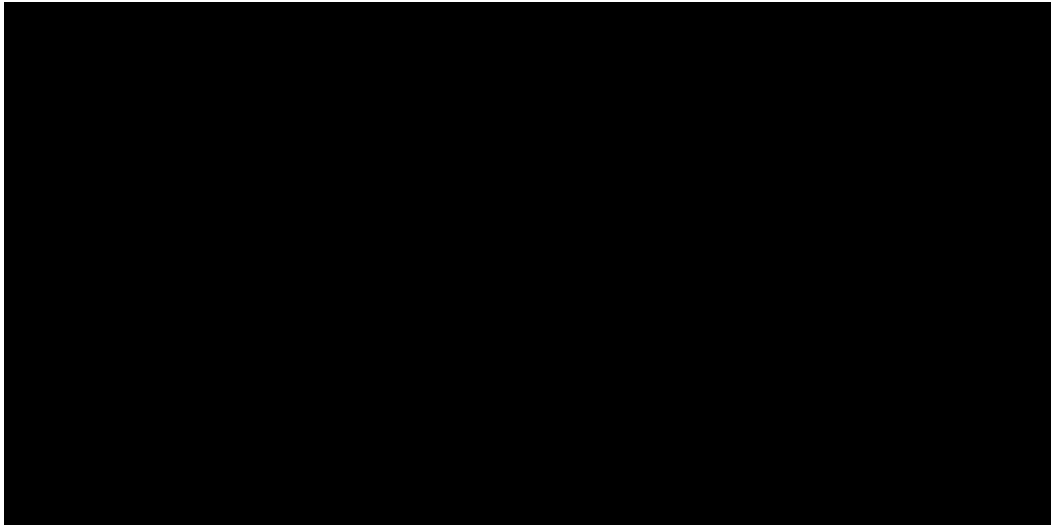


Tableau 4.5 – Identification du paramètre γ pour la modélisation de la croissance de bulles dans les interfaces riches en résine

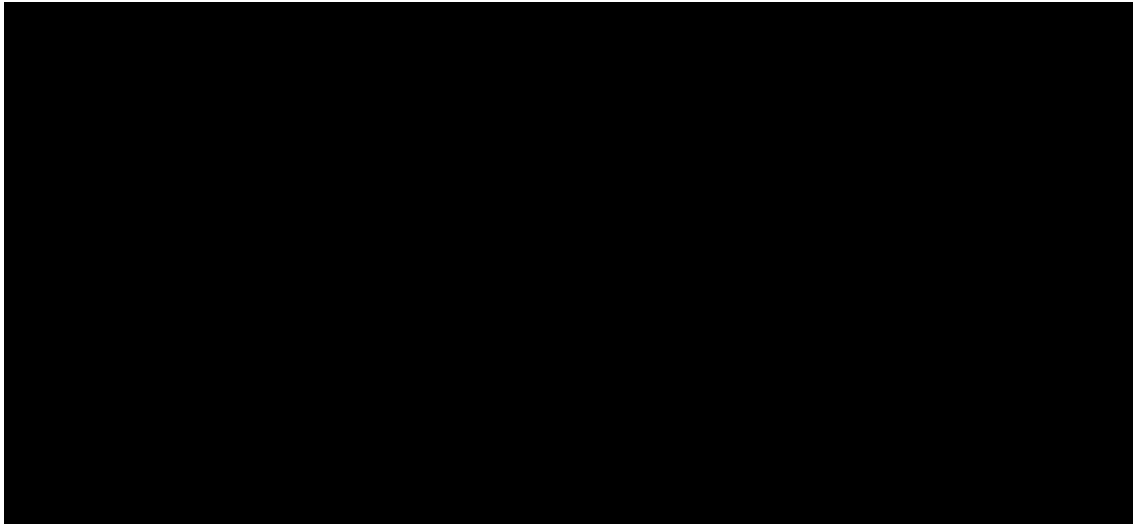


Tableau 4.6 – Identification du paramètre γ pour la modélisation de la croissance de bulles dans le milieu fibreux

de bulle plus rapide. À l'inverse, une augmentation de la pression hydrostatique inverse le gradient de concentration en espèces diffusantes si elle devient supérieure à la pression interne de la bulle. Ceci aura pour effet de provoquer la diffusion des molécules d'eau depuis la bulle vers le HCM, baissant ainsi la quantité de matière contenue dans la cavité et provoquant par conséquent la diminution soudaine de son rayon jusqu'à ce que le système atteigne un équilibre mécanique et diffusif. Ce comportement s'observe dans le cas des plaques 8 et 12. De plus, comme les coefficients de diffusion du matériau dépendent du taux de polymérisation de la résine (Eq. 2.39, 2.40), la diffusion des molécules d'eau ralentit au cours de la cuisson. Par conséquent, l'évolution du rayon de la bulle ralentie aussi tout au long de la polymérisation de la résine jusqu'à son arrêt total.

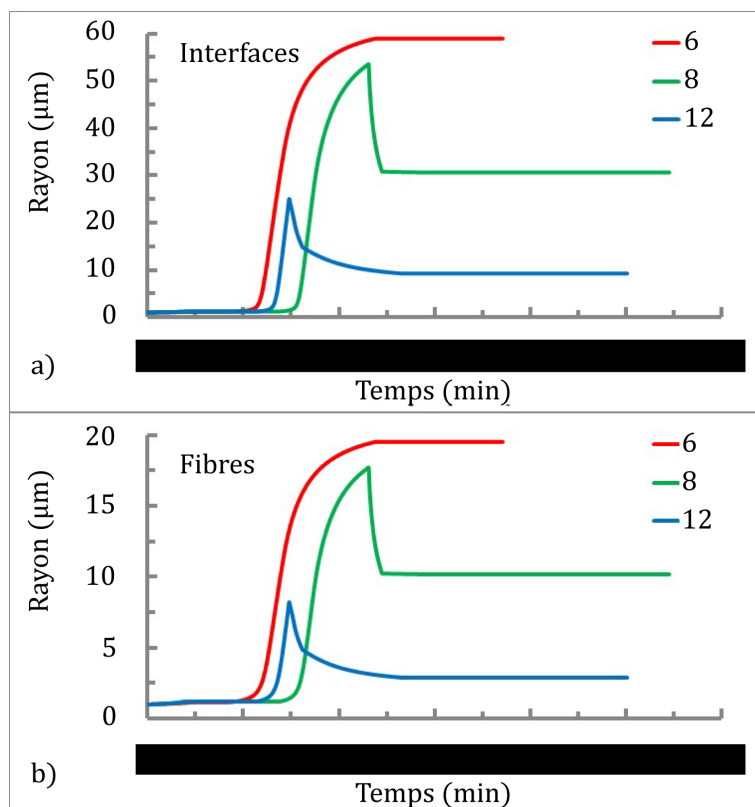


FIGURE 4.16 – Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour les plaques 6, 8 et 12 aux interfaces de résine (a) et dans les fibres (b) pour $\delta = \blacksquare$, $\gamma_{int} = \blacksquare$ et $\gamma_{fib} = \blacksquare$

Comme la précision des thermocouples K, qui permettent de contrôler l'évolution de la température pendant les cycles de cuisson, ont une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$ par rapport à un thermocouple étalon, il est important de vérifier la robustesse du modèle sur cette plage de température. Pour cela, les cycles utilisés pour la fabrication des plaques de validation ont de nouveau été modélisés avec les paramètres identifiés, en majorant et en minorant les températures de palier de 2°C . Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 4.7 et 4.8.

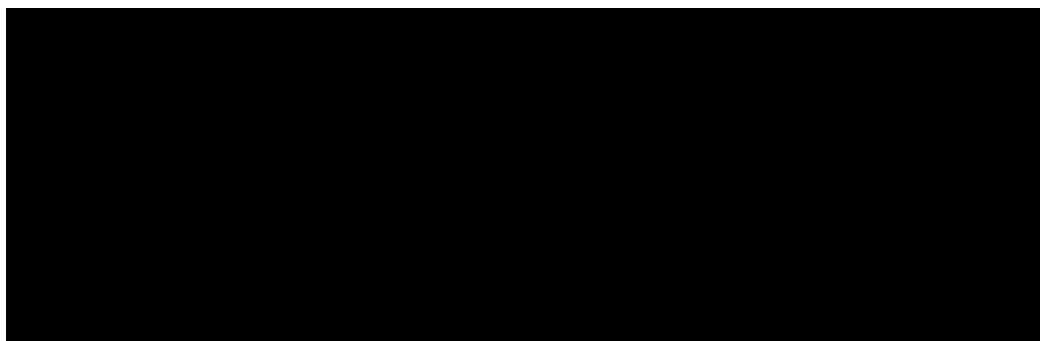


Tableau 4.7 – Étude de variabilité du modèle pour les bulles aux interfaces en fonction de la température de palier

Après analyse des résultats (tableaux 4.7 et 4.8), il apparaît que la variation de

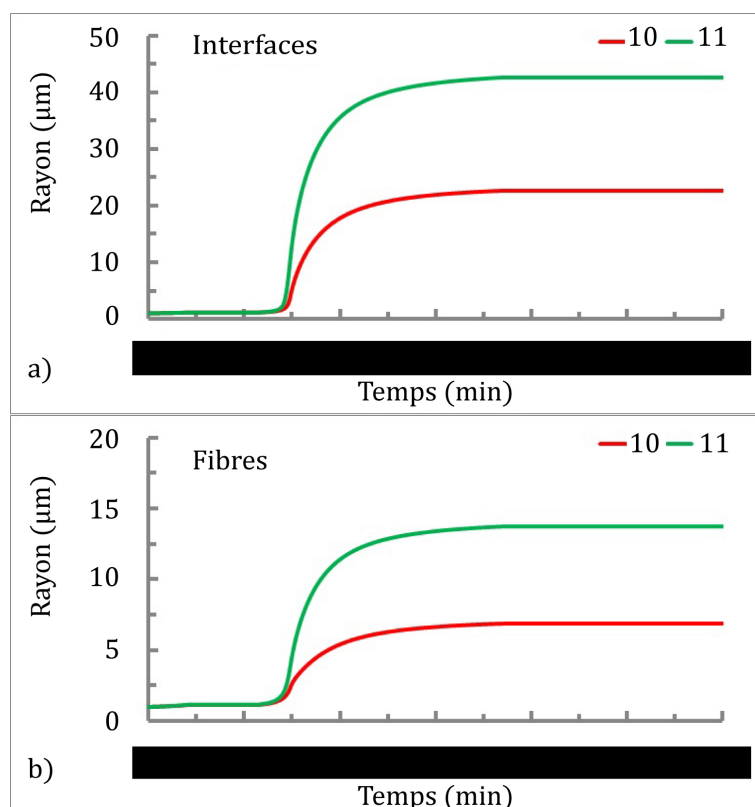


FIGURE 4.17 – Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour les plaques 10 et 11 aux interfaces de résine (a) et dans les fibres (b) pour $\delta = \blacksquare$, $\gamma_{int} = \blacksquare$ et $\gamma_{fib} = \blacksquare$

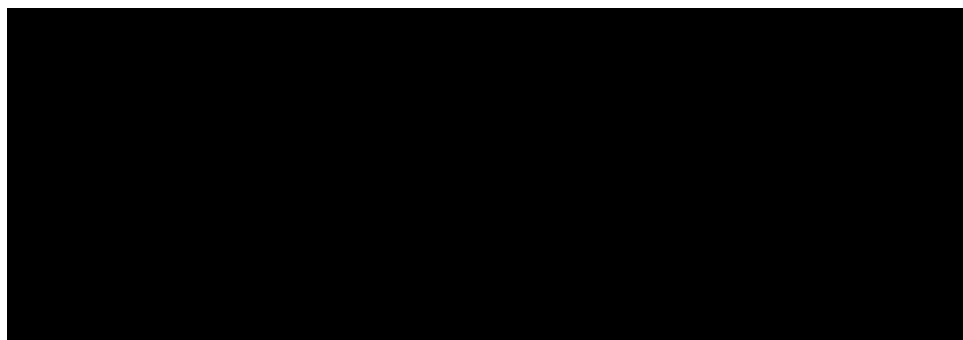


Tableau 4.8 – Étude de variabilité du modèle pour les bulles dans les fibres en fonction de la température de palier

la température de palier affecte légèrement les tailles de bulle finales prédites par le modèle. L'impact de cette variation de température se montre plus prononcé pour les plaques 10 et 11 qui ont subi un cycle de cuisson à basse pression et dont la teneur en eau initiale est faible par rapport aux plaques 6, 8 et 12. Ces différences font dans le cas des plaques 10 et 11 que l'on se situe à la limite du déclenchement de la croissance par diffusion des bulles. Par conséquent, une légère augmentation de la température peut déclencher les phénomènes de diffusion et ainsi provoquer une augmentation rapide de la taille de la bulle. Cependant, dans tous les cas de figure, l'erreur relative reste dans la même gamme de valeurs, ce qui permet de valider la robustesse du modèle. Malgré

tout, ces analyses démontrent de nouveau l'impact de la température sur le rayon final de la bulle.

4.4.3 Cycle hors autoclave (OOA)

De manière à confirmer une dernière fois la précision du modèle et l'utiliser pour obtenir une pièce saine malgré un cycle de cuisson défavorable, un cycle de cuisson hors autoclave a été envisagé. Ce cycle doit permettre de fabriquer un laminé sain sous vide après un vieillissement de [REDACTED] en conditions "limites hautes" atelier ([REDACTED]). La teneur en eau initiale du matériau calculée à partir du modèle d'absorption d'humidité est de [REDACTED] (figure 4.18).

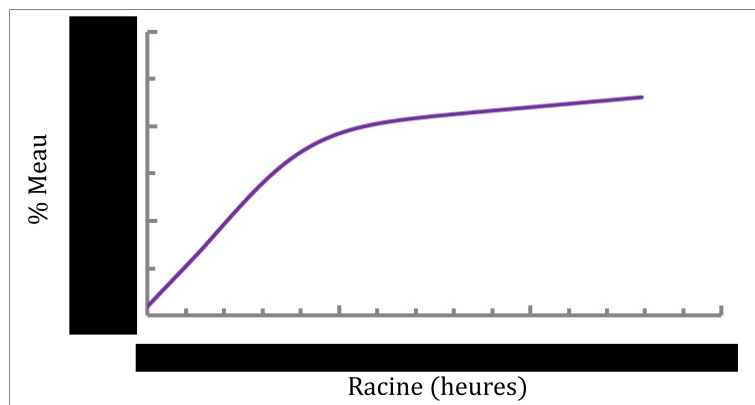


FIGURE 4.18 – Modélisation de la sorption d'humidité pour des conditions limites hautes atelier ([REDACTED], [REDACTED] RH, [REDACTED] jours)

Le cycle proposé est présenté sur la figure 4.20. Il est composé [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED] et [REDACTED], à [REDACTED], [REDACTED]. En théorie, le palier de [REDACTED] doit permettre de faire [REDACTED] [REDACTED], à une [REDACTED] pour entraîner [REDACTED], c'est-à-dire, à une [REDACTED] [REDACTED]. Une fois que la [REDACTED], la [REDACTED]. Il est alors possible de procéder [REDACTED] [REDACTED] de manière à obtenir [REDACTED].

La modélisation de ce cycle est représenté sur la figure 4.19. En accord avec la théorie, le modèle ne prévoit pas de croissance par diffusion de la bulle, que ce soit aux interfaces de résine ou dans le milieu fibreux. Seule une légère variation du rayon liée aux effets thermomécaniques est observée et peut donc être considérée comme négligeable.

La confrontation expérimentale est présentée en figure 4.21, qui présente une coupe micrographique réalisée sur la plaque obtenue avec le cycle OOA. En accord avec les

prédictions du modèle, la plaque ne contient pas de porosités, ce qui finit de démontrer les capacités prédictives du modèle.



FIGURE 4.19 – Modélisation de l'évolution du rayon de la bulle pour le cycle OOA

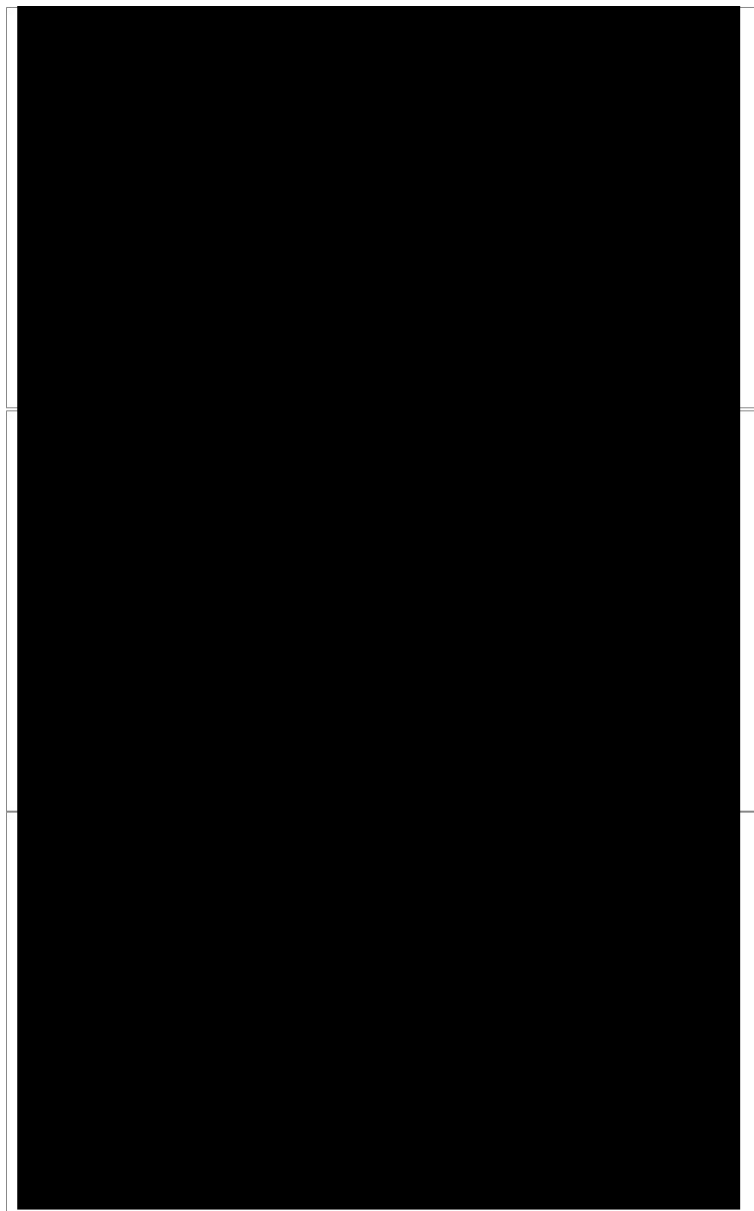


FIGURE 4.20 – Cycles de cuisson OOA (a) et modélisations de l'évolution du taux de polymérisation (b) et de la viscosité correspondantes (c)

4.5 Conclusion

Dans le but de développer un outil de modélisation de cuisson complet, ce chapitre propose une nouvelle approche pour la modélisation de la croissance de porosités afin d'être en mesure d'améliorer la qualité des pièces produites et de diminuer de facto les coûts de fabrication.

Dans un premier temps, un modèle basé sur les approches de la littérature est étudié. Ce dernier décrit l'évolution d'une micro-bulle sphérique entourée d'un milieu continu homogène (HCM), en couplant les effets thermomécaniques aux phénomènes

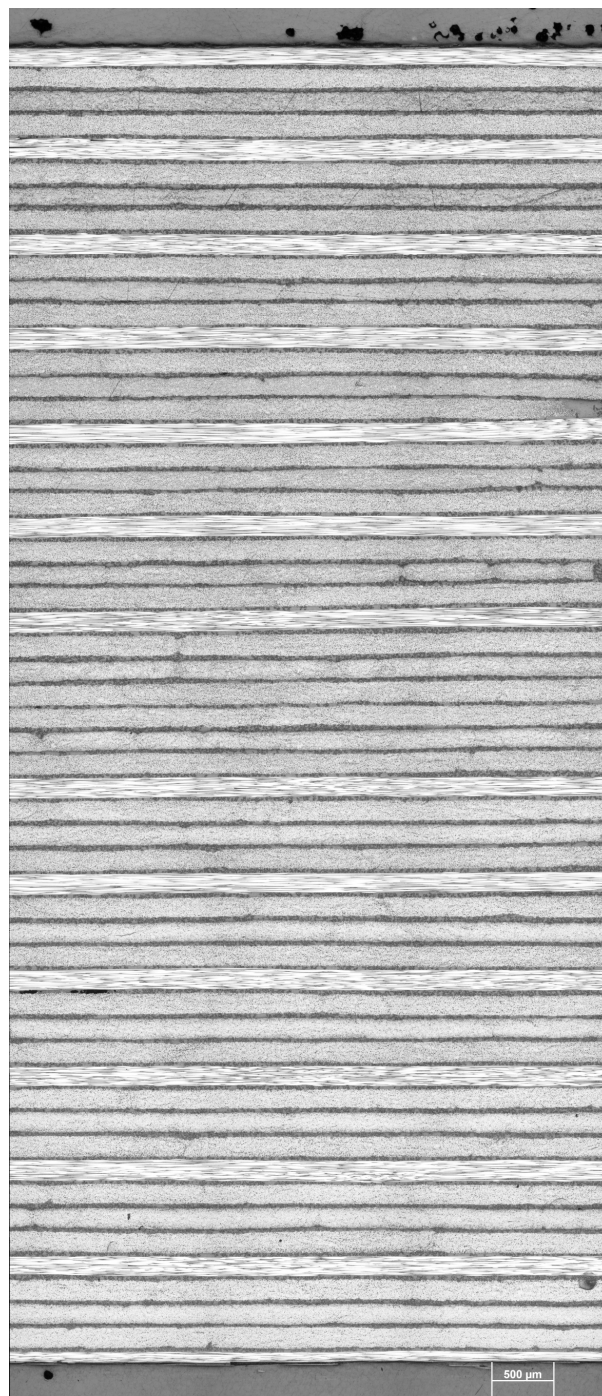


FIGURE 4.21 – Panorama obtenu par microscopie optique sur la plaque réalisée avec le cycle OOA

de diffusion d'eau et aux propriétés de la matrice. Les résultats obtenus avec ce modèle se montrent en accord avec la phénoménologie théorique. Cependant, les rayons prédits, bien que inférieurs à ceux obtenus avec les modèles de la littérature, sont totalement irréalistes puisque leur ordre de grandeur est le millimètre, taille équivalente à l'épaisseur de plusieurs plis.

Dans un second temps, afin d'améliorer le premier modèle, dont la portée se limite

à des indications qualitatives, une nouvelle approche est proposée par analogie avec le phénomène de résistance thermique de contact, en supposant la présence d'une interface entre la bulle et le HCM. Cette couche limite joue le rôle de zone de transition et permet de traduire le ralentissement des transferts diffusifs à la surface de la bulle, ce qui permet d'obtenir des résultats réalistes concernant l'évolution du rayon de la bulle au cours de la cuisson.

Pour éprouver ce nouveau modèle et identifier les nouveaux paramètres qu'il implique, plusieurs plaques de validation ont été réalisées suivant différents cycles de cuisson et après différents vieillissements humides. Ces dernières permettent dans un premier temps d'identifier par méthode inverse les deux paramètres introduits par la couche limite de diffusion puis de confirmer la précision du modèle.

Pour finir, le modèle est utilisé pour produire une plaque saine hors autoclave.


. En accord avec les prédictions du modèle, les analyses micrographiques ne révèlent pas la présence de porosités dans cette plaque, ce qui valide de nouveau les capacités prédictives du modèle dans le cadre d'une application pratique.

Conclusion générale et perspectives

Synthèse des principaux résultats

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont permis d'étudier le développement des porosités lors de la fabrication de pièces composites thermodurcissables hautes performances afin d'établir un outil de modélisation se voulant complet et quantitatif. La problématique de la porosité engendrée par la présence d'humidité dans le matériau a été retenue dans cette étude de manière à considérer l'impact des conditions de stockage et de drapage du matériau avant cuisson.

Trois grands axes ont guidé cette étude :

1. Caractériser et modéliser les propriétés matériau impactant l'évolution des porosités au cours de la cuisson, c'est-à-dire la cinétique de polymérisation, la viscosité et les propriétés diffusives.
2. Obtenir une compréhension fine des phénomènes agissant lors du développement des cavités de manière à établir un scénario de croissance des bulles pour enfin établir les hypothèses constitutives du modèle de porosité.
3. Développer un nouveau modèle de croissance de bulle simple, se voulant quantitatif à l'inverse des modèles présents dans la littérature qui prédisent des tailles de porosité irréalistes et le valider expérimentalement.

Caractérisation et modélisation des propriétés matériau

Dans un premier temps, les propriétés chimio-rhéologiques du matériau ont été caractérisées à l'aide d'essais calorimétriques (DSC) et rhéologiques (Rhéomètre plan / plan). Ces essais ont permis d'établir un modèle de cinétique de polymérisation, de température de transition vitreuse et de viscosité. Dans un second temps, les propriétés diffusives du matériau ont été étudiées par essais de vieillissement humide à différentes températures, différentes humidités relatives et différents taux de polymérisation. Pour

la première fois, des relations entre les coefficients de diffusion et le taux de polymérisation de la résine ont été proposées. Enfin, un modèle "Dual-stage" a été établi pour modéliser la sorption d'eau par le matériau. Dans ce chapitre, des modèles représentatifs des propriétés matériau indispensables à la modélisation de la croissance de porosités ont donc été proposés et identifiés. Ils permettent de bien décrire les comportements observés qui sont, pour certains, relativement complexes.

Analyse du comportement des porosités lors de la cuisson

Dans un second temps, l'origine des porosités, leur forme, leur répartition et l'influence des différents paramètres de cuisson sur leur développement ont été étudiés. Tout d'abord, deux plaques ont été réalisées selon le même cycle de cuisson mais après deux vieillissements humides différents. La plaque ayant absorbé le plus d'humidité s'est alors montrée la plus poreuse, ce qui a permis de valider le fait que l'humidité est une des origines principales des porosités. Ensuite, la forme des cavités et leur répartition ont été observées en 3D à partir d'images microtomographiques obtenues sur un échantillon poreux. Ainsi, il a été montré que les porosités se situent majoritairement aux interfaces riches en résine et que leur forme est très complexe. En effet, les bulles observées présentaient des formes allongées et étendues dans le plan du pli. Enfin, une toute nouvelle expérience a été conçue et menée à l'ESRF en utilisant la microtomographie à rayons X issus d'un rayonnement synchrotron pour observer in-situ le développement des cavités au cours de la cuisson. Ce point en lui seul représente une avancée considérable vers l'obtention d'une compréhension complète des phénomènes, car jusqu'à aujourd'hui les porosités étaient exclusivement observées après polymérisation de la résine. Il a ainsi été constaté à l'état initial que les porosités, si elles n'ont pas été piégées mécaniquement, ont une taille inférieure à , qu'elles grandissent ensuite avec des géométries complexes lorsque la température augmente et qu'elles s'écrasent lorsque la pression augmente ; ceci, jusqu'à ce que le taux de polymérisation de la résine parvienne à un taux critique correspondant à l'atteinte d'un état solide caoutchoutique. Au-delà, les bulles se retrouvent figées dans la résine de manière irréversible. Toutefois, la qualité des images obtenues n'a pas permis d'analyser quantitativement l'évolution des porosités.

Modélisation du développement de porosités au cours de la cuisson

En dernier lieu, ce travail s'est focalisé sur la modélisation de la croissance de porosités. Dans un premier temps, un modèle basé sur les approches présentes dans la littérature a été établi en couplant les effets thermomécaniques aux phénomènes de diffusion et aux propriétés du matériau. Les résultats obtenus avec ce premier modèle

se sont montrés irréalistes. Il en est de même pour ceux obtenus avec les modèles de la littérature car tous conduisent à une surestimation des phénomènes de diffusion. Par conséquent, une nouvelle approche a été proposée. Cette dernière considère l'existence d'une couche limite de diffusion entre la bulle et le milieu continu homogène environnant, ce qui permet d'obtenir des résultats réalistes quantitatifs, comme démontré au-travers d'expertises réalisées sur différents laminés. Ce point en lui seul constitue un progrès majeur par rapport à l'existant.

Perspectives scientifiques et industrielles

Les perspectives de ces travaux sont séparées en deux volets :

- Un volet scientifique qui vise à perfectionner la connaissance des phénomènes de diffusion d'eau, la compréhension du comportement des porosités et la modélisation de leur croissance au cours de la cuisson.
- Un volet industriel qui cherche à mettre en avant les applications possibles.

Perspectives scientifiques

1. Les phénomènes de diffusion d'eau pourraient être étudiés sur [REDACTED] de [REDACTED] et [REDACTED], de manière à mieux représenter les phénomènes agissant [REDACTED]. Néanmoins, cela nécessiterait de mettre au point une méthode [REDACTED] des échantillons [REDACTED].
2. Dans une étude future, le montage expérimental mis en place pour l'observation in-situ et en temps réel de la croissance de porosités à l'ESRF et les réglages du tomographe pourraient être améliorés afin de [REDACTED] et [REDACTED]. Il serait ainsi possible d'analyser quantitativement les images obtenues.
3. Le modèle de porosité proposé dans ces travaux considère la croissance d'une bulle unique, sphérique et entourée seulement de résine, ce qui n'est pas le cas dans la réalité comme démontré par microtomographie. Pour aller plus loin, il serait donc intéressant d'établir [REDACTED] en considérant [REDACTED] tout en intégrant [REDACTED]. Dans le cas du matériau spécifique étudié dans ces travaux, cette approche nécessiterait une [REDACTED] du matériau pour [REDACTED] de [REDACTED]. Il faudrait également considérer [REDACTED] provoqués [REDACTED].

Il serait alors possible de modéliser la forme des porosités et leur répartition pour enfin remonter à un taux volumique de porosités et par conséquent

Perspectives industrielles

Les résultats obtenus dans cette étude laissent imaginer de nombreuses applications industrielles pour le modèle développé. Tout d'abord, ce modèle va permettre d'optimiser la maîtrise de la santé des pièces produites. En effet, dans le cas de la cuisson de pièces à géométrie complexe, où la pression autoclave n'est pas toujours ressentie de manière homogène par la pièce, ce modèle permettra d'analyser les risques de création de porosités et de réajuster les cycles de cuisson si besoin est. Ensuite, dans le cas d'accidents de cycle avec chute de la pression autoclave, cet outil pourra apporter une aide précieuse aux équipes de dérogation pour la prise de décision sur le fait de rebuter ou non la pièce produite. Les équipes de certification matériaux et procédés pourront aussi se servir du modèle pour certifier de nouveaux cycles de cuisson ou pour définir les critères pour le développement de nouveaux matériaux. Enfin, ce modèle va permettre de définir la fenêtre procédé (temps, température, pression, vide) de ce matériau et d'investiguer de manière plus scientifique et rigoureuse les possibilités de cuisson hors autoclave (OOA) de matériaux composites hautes performances.

Bibliographie

- [1] D. Gay, *Matériaux composites*, 5ème édition révisée, 2005.
- [2] J. Berthelot, *Matériaux composites - Comportement mécanique et analyse des structures*, 4ème édition, 2005.
- [3] A. Franck, “Understanding rheology of thermosets,” *TA instruments*, 2004. [Online]. Available : http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN015_V1c_U_Thermoset.pdf
- [4] Hexcel, “Hexply prepreg technology,” 2013. [Online]. Available : http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf
- [5] “Premium aerotec.” [Online]. Available : <http://www.premium-aerotec.com/en/Page1516.html>
- [6] J. Tang, W. Lee, and G. Springer, “Effects of cure pressure on resin flow, voids and mechanical properties,” *Journal of composite materials*, vol. 21, pp. 421 – 440, 1987.
- [7] P. Olivier, J. Cottu, and B. Ferret, “Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates,” *Composites*, vol. 26, pp. 509 – 515, 1995.
- [8] S. de Almeida and Z. Neto, “Effect of void content on the strength of composite laminates,” *Composite structures*, vol. 28, pp. 139 – 148, 1994.
- [9] M. Wisnom, T. Reynolds, and N. Gwilliam, “Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids,” *Composites Science and Technology*, vol. 56, pp. 93 – 101, 1996.
- [10] M. Costa, S. de Almeida, and M. Rezende, “The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates,” *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 2101–2108, 2001.

- [11] A. Chambers, J. Earl, C. Squires, and M. Suhot, "The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications," *International Journal of Fatigue*, vol. 28, pp. 1389 – 1398, 2006.
- [12] J. Kardos, M. Dudukovic, and R. Dave, "Void growth and resin transport during processing of thermosetting matrix composites," *Advances in Polymer Science*, vol. 80, pp. 102 – 123, 1986.
- [13] F. Campbell, A. Mallow, and C. Browning, "Porosity in carbon fiber composites - an overview of causes," *Journal of advanced materials*, pp. 18 – 33, 1995.
- [14] L. K. Grunenfelder and S. R. Nutt, "Void formation in composite prepregs - effect of dissolved moisture," *Composites science and technology*, vol. 70, no. 16, pp. 2304–2309, 2010.
- [15] K. Agius, K. Magniez, and B. Fox, "Cure behaviour and void development within rapidly cured out-of-autoclave composites," *Composites : Part B*, vol. 47, pp. 230–237, 2013.
- [16] J. Wood and M. Bader, "Void control for polymer-matrix composites (1) : theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles," *Composite manufacturing*, vol. 5, no. 3, pp. 139 – 147, 1994.
- [17] H. Huang and R. Talreja, "Effects of void geometry on elastic properties of unidirectional fiber reinforced composites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 1964–1981, 2005.
- [18] L. Liu, B. Zhang, D. Wang, and Z. Wu, "Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates," *Composites Structures*, vol. 73, pp. 303–309, 2006.
- [19] A. C. Loos and G. S. Springer, "Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air," *Journal of Composite Materials*, vol. 13, pp. 131 – 147, 1979.
- [20] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture absorption and desorption of composite materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 10, pp. 2 – 20, 1976.
- [21] F. Buehler and J. Seferis, "Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials," *Composites Part A*, vol. 31, pp. 741 – 748, 2000.

-
- [22] H. Kwak and Y. Kim, "Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions," *Heat mass transfer*, vol. 41, no. 4-5, pp. 757–767, 1998.
- [23] M. Blander and J. Katz, "Bubble nucleation in liquids," *AIChE Journal*, vol. 21, no. 5, pp. 833 – 848, 1975.
- [24] Y. Ledru, "Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques," Ph.D. dissertation, Université de Toulouse, 2009.
- [25] C. Coudun, "Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel," Ph.D. dissertation, MINES de Paris, 2006.
- [26] B. de Parscau du Plessix, S. L. Corre, F. Jacquemin, and P. Lefébure, "Une nouvelle approche pour la modélisation de la croissance de porosités lors de la cuisson de pièces composites," *Comptes Rendus des JNC 19*, 2015.
- [27] J. Bruchon, "Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère," Ph.D. dissertation, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2004.
- [28] P. S. Epstein and M. S. Plesset, "On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions," *Journal of chemical physics*, vol. 18, no. 11, pp. 1505–1509, 1950.
- [29] L. E. Scriven, "On the dynamics of phase growth," *Chemical engineering science*, vol. 10, no. 1-13, pp. 3907–3917, 1958.
- [30] Y. Ledru, R. Piquet, F. Schmidt, and L. Michel, "Coupled visco-mechanical and diffusion void growth modelling during composite curing," *Composites science and technology*, vol. 70, no. 15, pp. 2139–2145, 2010.
- [31] M. Amon and C. D. Denson, "A study of the dynamics of foam growth : Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles," *Polymer engineering and science*, vol. 24, no. 13, pp. 1026–1034, 1984.
- [32] J. Little, X. Yuan, and M. Jones, "Characterisation of voids in fibre reinforced composite materials," *NDTE International*, vol. 46, pp. 122 – 127, 2012.
- [33] Y. Ledru, R. Piquet, L. Michel, F. Schmidt, and G. Bernhart, "Quantification 2-d et 3-d de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques," *Comptes Rendus des JNC 16*, 2009.
- [34] D. Purslow, "On the optical assessment of the void content in composite materials," *Composites*, vol. 15, no. 3, pp. 207–210, 1984.
-

- [35] A. George and K. Drechsler, "Void characterization and membrane selection in the vacuum assisted process," in *ECCM15*, 2012.
- [36] "Standard test methods for void content of reinforced plastics," *American Society for Testing Materials (ASTM)*, Designation D2734-09.
- [37] F. Reed, T. Batzinger, R. Reed, and S. Jönsson, "Porosity measurement in composites using ultrasonic attenuation methods," in *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, D. Thompson and D. Chimenti, Eds. Springer US, 1993, pp. 1265–1272. [Online]. Available : http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-2848-7_162
- [38] P. Olivier, B. Mascaro, P. Margueres, and F. Collombet, "Cfrp with voids : ultrasonic characterization of localized porosity, acceptance criteria and mechanical characteristics," in *16TH international conference on composite materials*, 2007.
- [39] R. Bossi, G. Georgeson, and R. Rempt, "X-ray computed tomography for emerging aerospace materials and processes development," *Boeing Defense and Space Group*, 1993.
- [40] C. Thiery, "Tomographie à rayons x," *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes globales et volumiques*, vol. base documentaire : TIB585DUO., no. ref. article : p950, 2013.
- [41] S. Hernandez, F. Sket, J. Molina-Aldareguia, C. Gonzalez, and J. LLorca, "Effect of curing cycle on void distribution and interlaminar shear strength in polymer-matrix composites," *Composite Science and Technology*, vol. 71, pp. 1331–1341, 2011.
- [42] S. Hernandez, F. Sket, C. Gonzalez, and J. LLorca, "Optimization of curing cycle in carbon fiber-reinforced laminates : Void distribution and mechanical properties," *Composite Science and Technology*, vol. 85, pp. 73–82, 2013.
- [43] T. Le, L. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, and E. Boller, "X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of smc composites," *Composites part A*, vol. 39, pp. 91–103, 2008.
- [44] T. Centea and P. Hubert, "Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-ct," *Composite Science and Technology*, vol. 71, pp. 593–599, 2011.
- [45] J. Lambert, A. Chambers, I. Sinclair, and S. Spearing, "3d damage characterisation and the role of voids in the fatigue of wind turbine blade materials," *Composite Science and Technology*, vol. 72, pp. 337–343, 2012.

-
- [46] Y. Abou Msallem, "Caractérisation thermique et mécanique d'un matériau composite aéronautique pendant le procédé d'élaboration. contribution à l'estimation des contraintes résiduelles," Ph.D. dissertation, Ecole Centrale de Nantes, 2008.
- [47] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, "Calorimetric investigation of polymerization reactions. 3. curing reaction of epoxides with amines." *Journal of Polymer Science*, vol. 8, no. 6, pp. 1357–1372, 1970.
- [48] R. Prime, "Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction," *Polymer Engineering and Science*, vol. 13, no. 5, pp. 365–371, 1973.
- [49] S. Kamal, M. R. and Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," *Polymer engineering science*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, 1973.
- [50] V. G. Romero and N. Casillas, "Isothermal and temperature programed kinetic studies of thermosets," *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, no. 9, pp. 295–301, 1989.
- [51] D. Michaud, A. Beris, and P. Dhurjati, "Curing behaviour of thick-sectioned rtm composites," *Journal of composite materials*, vol. 32, no. 14, pp. 1273–1296, 1998.
- [52] M. Ivankovic, L. Incarnato, J. Kenny, and L. Nicolais, "Curing kinetics and chemorheology of epoxy / anhydride system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, pp. 3012–3019, 2003.
- [53] J. Bailleul, G. Guyonvarch, B. Garnier, Y. Jarny, and D. Delaunay, "Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre / résines thermodurcissables. application à l'optimisation des procédés de moulage." *Revue du génie thermique*, vol. 35, pp. 65–77, 1996.
- [54] J. Bailleul, V. Sobotka, D. Delaunay, and Y. Jarny, "Inverse algorithm for optimal processing of composite materials," *Composites Part A : Applied science and manufacturing*, vol. 34, no. 8, pp. 695–708, 2003.
- [55] C. Paris, "Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable," Ph.D. dissertation, Université de Toulouse, 2011.
- [56] C. Chern and G. Poehlein, "A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines," *Polymer engineering and science*, vol. 27, pp. 788–795, 1987.
- [57] J. Fournier, S. William, C. Dutch, and G. Aldridge, "Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 7097–7107, 1996.
-

- [58] A. Dibenedetto, "Prediction of the glass transition temperature of polymers : A model based on the principle of corresponding states," *Polymer science Part B*, vol. 25, no. 9, pp. 1949–1969, 1987.
- [59] J. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd edn, 1980.
- [60] C. Peiti, "Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des pebd," Ph.D. dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [61] H. Kim and K. Char, "Rheological behavior during the phase separation of thermoset epoxy/thermoplastic polymer blends," *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. 12, no. 1, pp. 77–81, 2000.
- [62] Y. Choe, M. Kim, and W. Kim, "In situ detection of the onset of phase separation and gelation in epoxy / anhydride / thermoplastic blends," *Macromolecular Research*, vol. 11, no. 4, pp. 267–272, 2003.
- [63] C. Barrère and F. D. Maso, "Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés," *Revue de l'institut français du pétrole*, vol. 52, no. 2, pp. 317–335, 1997.
- [64] H. Winter, "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the g' - g'' crossover?" *Polymer engineering and science*, vol. 27, no. 22, pp. 1698 – 1702, 1987.
- [65] C. Tung and P. Dynes, "Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems," *Journal of applied polymer science*, vol. 27, no. 2, pp. 569 – 574, 1982.
- [66] H. Winter and F. Chambon, "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point," *Journal of rheology*, vol. 30, no. 2, pp. 367 – 382, 1986.
- [67] Y. Liu, X. Zhong, and Y. Yu, "Gelation behavior of thermoplastic-modified epoxy systems during polymerization-induced phase separation," *Colloid Polym Sci*, vol. 288, p. 1561–1570, 2010.
- [68] M. Williams, R. Landel, and J. Ferry, "The temperature dependance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [69] G. Lelli, A. Terenzi, J. Kenny, and L. Torre, "Modelling of the chemo-rheological behavior of thermosetting polymer nanocomposites," *Polymer Composites*, 2009.

-
- [70] J. Castro and C. Macosko, "Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process," *AIChE Journal*, vol. 28, no. 2, pp. 250–260, 1982.
- [71] Y. Weitsman, "Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage," *Composites : Part A*, vol. 37, pp. 617–623, 2006.
- [72] H. G. Carter and K. G. Kibler, "Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins," *Journal of Composite Materials*, vol. 12, pp. 118 – 131, 2011.
- [73] C. L. Soles and A. F. YEE, "A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins," *Journal of Polymer Science : Part B*, vol. 38, pp. 792 – 802, 2000.
- [74] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. Shanahan, "Free/bound water absorption in an epoxy adhesive," *Polymer*, vol. 46, pp. 10 733–10 740, 2005.
- [75] X. Colin and J. Verdu, "Aging of organic matrix composite materials," *Wiley Encyclopedia of Composites*, pp. 1–16, 2011.
- [76] C. Browning, G. Husman, and J. Withney, "Moisture effects in epoxy matrix composites," *Technical report AFML-TR-77-17*, 1976.
- [77] H. Starkweather, *Water in Polymers, Copyright, ACS Symposium Series, FOREWORD*, 1980, vol. 127, ch. 25, p. 433.
- [78] X. Fan, S. Lee, and Q. Han, "Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric materials," *Microelectronics Reliability*, vol. 49, pp. 861–871, 2009.
- [79] A. Chatterjee and J. Gillespie, "Moisture absorption behavior of epoxies and their s2 glass composites," *Journal of applied polymer science*, vol. 108, pp. 3942 – 3951, 2008.
- [80] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion : 2d Ed.* Clarendon Press, 1975.
- [81] A. C. W.K. Loh, M. A. Wahab, and I. Ashcroft, "Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, pp. 1 – 12, 2005.
- [82] M. D. Placette, X. Fan, J.-H. Zhao, and D. Edwards, "Dual stage modeling of moisture absorption and desorption in epoxy mold compounds," *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 1401–1408, 2012.
-

- [83] B. de Parscau du Plessix, F. Jacquemin, P. Lefébure, and S. L. Corre, “Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material,” *Journal of composite materials*, 2015.
- [84] E. Boller, P. Cloetens, J. Baruchel, P. Tafforeau, O. Rozenbaum, and J. Pourchez, “Synchrotron x-ray microtomography : a high resolution, fast and quantitative tool for rock characterization,” *Road Materials and Pavement Design*, p. 9.
- [85] P. Latil, L. Orgéas, C. Geindrau, P. Dumont, and S. R. du Roscoat, “Towards the 3d in situ characterisation of deformation micro-mechanisms within a compressed bundle of fibres,” *Composites science and technology*, vol. 71, no. 4, pp. 480–488, 2011.
- [86] N. Limodin, L. Salvo, E. Boller, M. suéry, M. Felberbaum, S. Gailliègue, and K. Madi, “In situ and real-time 3d microtomography investigation of dendritic solidification in an al-10wt.vol. 57, pp. 2300–2310.
- [87] D. Paganin, S. Mayo, T. Gureyev, P. Miller, and S. Wilkins, “Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object,” *Journal of Microscopy*, vol. 206, no. 1, pp. 33–40, 2002.
- [88] A. Marchadier, “Analyses d’images de tomographie x chez le petit animal,” Ph.D. dissertation, Université d’Orléans, 2011.
- [89] F. Vidal, J. Létang, G. Peix, and P. Cloetens, “Investigation of artefact sources in synchrotron microtomography via virtual x-ray imaging,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 234, pp. 333–348, 2005.

Thèse de Doctorat

Basile de PARSCAU du PLESSIX

Analyses et modélisation du développement de porosités lors de la cuisson de pièces composites thermodurcissables hautes performances

Void growth analysis and modelling during high performances thermoset composites curing

Résumé

Lors de la fabrication de pièces composites à matrice thermodurcissable à base de renfort fibre de carbone, un des principaux défauts qui peut survenir est la création de porosités internes. Il est bien connu que leur présence dans une pièce composite entraîne une dégradation importante de ses propriétés mécaniques. Par conséquent, la problématique scientifique concerne le contrôle de la création et du développement des porosités lors de la cuisson de pièces composites à matrice thermodurcissable. L'objectif de ce travail est de développer un modèle précis de porosité pour améliorer la maîtrise de la santé des pièces composites in fine. Pour cela, l'évolution d'une micro-bulle entourée de résine est décrite en couplant les phénomènes de diffusion d'eau, les effets thermo-mécaniques et les propriétés thermochimiques et chimio-rhéologiques de la matrice qui sont les facteurs régissant l'évolution de la taille des porosités durant le cycle de polymérisation. Une nouvelle approche est présentée et permet de prédire de manière réaliste la taille des porosités après cuisson, comme démontré par comparaison avec des résultats expérimentaux.

Mots clés

Carbone/époxy, Laminés, Cuisson, Porosité, Humidité, Diffusion

Abstract

During epoxy based carbon fibre resin composites (CFRC) manufacturing, one of the major defects which may occur is the creation of internal voids. As a major impact, it is thus well-known that voids in composites structures induce a severe degradation of the mechanical performances. Consequently, the scientific issue addresses the void creation and development control during thermoset composites parts curing. Therefore, the main goal of this work is to develop a new accurate numerical void growth model for composite parts health optimization. The model is addressing the coupling between water diffusion phenomena, thermo-mechanical effects and matrix properties, which are the driven factors of void size evolution during the polymerization cycle, taking care of the growth of a micro-bubble in a resin surrounding. By using a new numerical modeling approach, the results fit realistically, as demonstrated with experimental results.

Key Words

Carbon/epoxy, Laminates, Cure, Porosity, Moisture, Diffusion