

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie Mécanique, Mécanique et matériaux*

Présentée et soutenue par *Yohann LEDRU*
Le *14 décembre 2009*

Titre : *ETUDE DE LA POROSITE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES STRATIFIES AERONAUTIQUES*

JURY
Christophe Binetruy – Professeur des Universités – DTPCIM – Ecoles des Mines – Douai
Joël Bréard – Professeur des Universités - LOMC - Le Havre
Alain Lamure – Professeur des Universités – CIRIMAT - ENSIACET – Toulouse
Jean-Michel Bergerat – Ingénieur R&D – Docteur – ESWCT – AIRBUS – Toulouse
Gérard Bernhart – Professeur des Ecoles des Mines – ICA CROMeP – Albi
Robert Piquet – Maître de Conférence – ICA DMSM - ISAE – Toulouse
INVITES
Laurent Michel – Professeur associé de l'ISAE – ICA DMSM – ISAE – Toulouse
Fabrice Schmidt – Professeur des Ecoles des Mines – ICA CROMeP - Albi

---

Ecole doctorale : *MEGeP*
Unité de recherche : *ICA CROMeP – Ecole des Mines d'Albi*
ICA DMSM - ISAE
Directeurs de Thèse : *Gérard Bernhart / Robert Piquet*
Rapporteurs : *Christophe Binetruy / Joël Bréard*

Remerciements

Ce travail de thèse appliqué à un problème industriel concret s'est déroulé dans le cadre d'un contrat CFR, financé par AIRBUS France. A ce titre, je tiens à remercier Pierre-Henri Cadaux, Jean-Michel Bergerat, Loraine Vinot et Julien Charles qui ont été à l'initiative de ce travail, et qui l'ont suivi avec intérêt tout au long de ces trois ans. Je vous remercie pour votre enthousiasme vis à vis de mes travaux et pour vos nombreuses interventions auprès de vos partenaires d'AIRBUS France (Toulouse, Nantes), d'AIRBUS Deutschland (Stade), d'AIRBUS UK (Bristol), de NDT Expert (Toulouse) et du fournisseur de préimprégné qui ont abouti aux différentes rencontres mise en place au sein de ces nombreux cites. Je remercie ce même fournisseur pour les nombreuses informations et discussions échangées durant ces trois années ainsi que pour les échantillons de matériaux fournis.

Je remercie également Mr Alain Lamure, qui me fait l'honneur de participer à ce jury en tant que Président de jury. J'exprime ma grande gratitude à Mr Christophe Binetruy et Mr Joël Bréard pour avoir accepté d'effectuer le travail de rapporteur, et pour s'être intéressé au travail de cette thèse. Leurs remarques constructives ont ainsi permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je souhaite également remercier Mr Gérard Berhnart, et Mr Robert Piquet, qui furent mes directeurs et codirecteurs de thèse, pour m'avoir soutenu et fait preuve d'une grande confiance en me laissant une grande autonomie tout au long de ce projet. Je souhaite aussi adresser toute ma gratitude à Mr Laurent Michel et Mr Fabrice Schmidt qui ont activement participé et suivi ces travaux de recherche. Je vous remercie tout les quatre, pour votre grande culture scientifique, source d'enrichissement à travers toutes les discussions que nous avons partagées, mais aussi pour vos conseils et votre disponibilité, dont vous avez toujours su faire preuve.

Cette thèse est le résultat de 3 années de travail réalisées en cotutelle entre le Centre de Recherche Outillage Matériaux et Procédé, à l'école des Mines d'Albi et le département Mécanique des Structures et Matériaux de l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'espace, à Toulouse. Je tenais donc à renouveler mes remerciements à Mr Gérard Bernhart et Mr Jacques Huet, directeurs respectifs de ces deux laboratoires pour m'avoir accueilli au sein de leur structure pendant ces trois années. J'en profite également pour exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de mes nombreuses expériences mécaniques et physico-chimiques, en particulier Mr Pierre Erize, Mr Daniel Boitel et Mr Michel Labarrer à l'ISAE, ainsi que Mr Karim Choquet et Mme Sabine Leroux à Albi. Je n'oublierai pas non plus toute l'équipe de l'atelier mécanique de l'ISAE pour leur travail remarquable concernant l'usinage de la petite autoclave.

Je souhaite remercier aussi Mme Esther Ramirez, Mme Catherine Maffre, Mme Rita Franco et Mme Marie-Odile Monsu pour leurs aides précieuses qui ont facilité toutes mes démarches administratives, organisé mes déplacements etc….

Je remercie les nombreux étudiants stagiaires qui ont passé quelques mois à travailler à mes côtés. Un grand merci donc à : Pauline, Thomas et Pierre, à Florence, Guillem, Alfonso, Valentin et Philippe, à Matthieu et François, Aurélie et Amandine, à Kaoutar, Xabier, Guillaume, Vola, Laurent et Frédéric ainsi qu'à Li, stagiaire chinoise et au deux étudiants indiens Priya Anita et Vishaknath. Merci à vous tous pour les échanges interculturelles en langues française et anglaise, mais aussi pour votre sérieux et pour l'intérêt que vous avez bien voulu accordé aux différents travaux proposés.

J’associe à ces remerciements toutes les personnes qui m’ont permis de traverser ces trois années de la meilleure façon : les balles9 et amis de la promo ENIACET 2006, mes amis de Marseille, les handballeurs de l’INPT et de Ramonville, sans oublier les doctorants, post doctorants et enseignant chercheurs de l’ISAE et du CROMeP : Ambrosius, Walid et Christophe, ainsi que Nicolas et Olivier qui m’ont toujours accueilli lors de mes déplacements prolongés dans le Tarn. Je n’oublierai pas non plus Aurélien pour les nombreuses heures passées ensemble à philosopher sur la route entre Toulouse et Albi, et pardon à ceux que j’oublie. Grâce à vous, ces trois années resteront un excellent souvenir.

Finalement, toutes mes pensées vont à mes parents, mon frère et ma sœur, mais aussi à celle qui deviendra ma femme, Lorraine, pour m’avoir soutenu (et soutenu encore) et encouragé tout au long de ces trois années (et bien avant aussi…).

Table des matières

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I 5
BIBLIOGRAPHIE 5

I.1 Présentation des matériaux composites 5
I.1.1 Les renforts 6
I.1.2 Les matrices 8
I.2 Les procédés de mise en œuvre des CMO thermodurcissables 10
I.3 Définition d'une porosité 12
I.4 Liens entre taux volumique de porosité et propriétés mécaniques d'un stratifié 13
I.5 Etude des causes possibles d'apparition de la porosité 16
I.5.1 Les causes mécaniques 16
I.5.2 Les causes thermodynamiques 19
I.6 Evolution de la taille de la porosité 22
I.6.1 Condition de stabilité 22
I.6.2 Comportement de la bulle de gaz en fonction de la pression du liquide 23
I.6.2.1 Cas général 23
I.6.2.2 Effets de la pression sur la porosité lors de la mise en œuvre du composite 24
I.6.3 Comportement de la bulle de gaz en fonction de la température imposée au système 26
I.6.3.1 Cas général 26
I.6.3.2 Effets de la température sur la porosité lors de la mise en œuvre du composite 26
I.6.4 Optimisations théorique et expérimentale du cycle de polymérisation pour minimiser le taux de porosité dans le composite 27
I.7 Quantification de la porosité 30
I.7.1 La micro-tomographie 30
I.7.2 Les ultrasons 31
I.7.3 La dégradation chimique 32
I.7.4 L'analyse d'images 32
I.8 Conclusion sur la partie bibliographie 34

CHAPITRE II 36
PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX COMPOSITES DE L'ETUDE 36

II.1 Présentation des matériaux utilisés au cours de l'étude 36
II.1.1 Les fibres de carbone 37
II.1.2 La résine époxyde modifiée 37
II.1.3 Les préimprégnés 38
II.2 Caractérisation de type contrôle réception des préimprégnés 42
II.2.1 Teneur en matière volatile du préimprégné 42
II.2.2 Taux de porosité 43
II.3 Caractérisation du comportement cinétique et rhéologique de la résine lors de sa réticulation 45
II.3.1 Etat de l'art des modélisations rhéo-cinétiques des résines époxydes 45

II.3.2 Etude cinétique de la réticulation de la résine R1 48
II.3.2.1 Analyses calorimétriques différentielles à balayages expérimentales 48
II.3.2.2 Exploitation des données DSC obtenues après balayage en température 49
II.3.2.3 Exploitation des données DSC Isothermes 50
II.3.2.4 Analyse des résultats DSC 50
II.3.2.5 Vitesse de réaction et taux de réticulation..... 51
II.3.2.6 Modélisation de la cinétique de polymérisation..... 53
II.3.3 Etude du comportement rhéologique de la résine R1 57
II.3.3.1 Analyses rhéologiques expérimentales 57
II.3.3.2 Détermination du point de gel..... 58
II.3.3.3 Modélisation de la viscosité 60
II.3.3.4 Conclusion sur la modélisation du comportement rhéo-cinétique de la résine 65
II.4 Conclusion sur la caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude 66

CHAPITRE III 69
IDENTIFICATION EXPERIMENTALE DES CAUSES FAVORISANT LA CREATION DE POROSITES 69

III.1 Sources possibles de création de porosité lors de la fabrication d'une pièce composite 69
III.2 Diffusion de l'humidité dans le préimprégné 72
III.2.1 Contexte et description du phénomène 72
III.2.1.1 Etape de fabrication et de stockage..... 72
III.2.1.2 Etape de découpe et de drapage 72
III.2.2 Mise en évidence du phénomène : Etat de l'art 73
III.2.2.1 Phénomènes mis en jeu 73
III.2.2.2 Modélisation de la propagation de l'eau 74
III.2.2.3 Conclusion..... 78
III.2.3 Evaluation de la cinétique d'absorption..... 78
III.2.3.1 Plan d'expérience 78
III.2.3.2 Protocole expérimental..... 79
III.2.3.3 Résultats pour les éprouvettes vieillies sous atmosphère humide..... 80
III.2.3.4 Résultats pour les éprouvettes vieillies en immersion 86
III.2.3.5 Résumé..... 86
III.2.4 Impact de l'humidité sur la structure chimique de la résine et sur le taux de porosité 87
III.2.4.1 Estimation des pourcentages d'eau libre et d'eau liée 88
III.2.4.2 Analyses infrarouges (IR) 89
III.2.4.3 Mise en évidence de la réaction d'hydrolyse par ATG/DSC 91
III.2.5 Effet de l'humidité sur le taux de porosité 95
III.2.6 Conclusion sur l'effet de l'humidité absorbée par le préimprégné 96
III.3 Emprisonnement de poche d'air lors du drapage 97
III.3.1 Montage expérimental utilisé pour mesurer l'épaisseur des éprouvettes..... 99
III.3.2 Résultats et interprétations 100
III.3.3 Conclusions et perspectives 104
III.4 Influence des matériaux d'environnement 105
III.4.1 Natures et rôles du pli absorbeur et du cadre de coffrage 106
III.4.1.1 Différentes configurations possible pour le pli absorbeur 106
III.4.1.2 Différentes configurations possible pour le cadre de coffrage..... 107

III.4.2 Influence de la nature du pli absorbeur 108
III.4.3 Influence de la nature du cadre de coffrage 110
III.5 Contribution à l'optimisation de la mise en œuvre de pièces composites structurales 112

CHAPITRE IV 115
QUANTIFICATION 2-D ET 3-D DE LA POROSITE PAR ANALYSE D'IMAGE 115

IV.1 Etat de l'art relatif à la détection de défauts par analyse d'image 115
IV.1.1 Analyse globale, ou individuelle 116
IV.1.2 Analyse morphométrique 117
IV.1.2.1 Définition et généralité 117
IV.1.2.2 Distributions statistiques usuelles représentatives de la répartition du paramètre mesuré 118
IV.1.3 Analyse stéréologique 120
IV.1.3.1 Choix de l'indicateur en fonction de l'événement à détecter 120
IV.1.3.2 Echantillonnage théorique 121
IV.1.3.3 Techniques d'extrapolation des données 2-D à des données 3-D 122
IV.1.4 Conclusion sur la partie bibliographie 124
IV.2 Protocole expérimental utilisé pour mesurer le taux surfacique de porosité 125
IV.2.1 Présentation des éprouvettes analysées 125
IV.2.2 Echantillonnage isotrope, uniforme et aléatoire 125
IV.2.2.1 Dimension des surfaces d'analyse 126
IV.2.2.2 Orientation de la section plane 126
IV.2.2.3 Distance entre les sections planes 127
IV.2.2.4 Nombre d'échantillons à prélever par plaque 128
IV.2.3 Acquisition des images à analyser 129
IV.2.3.1 Préparation de la surface à analyser 129
IV.2.3.2 Matériel utilisé pour la prise d'image (MEB / MO) 129
IV.2.3.3 Détermination du grossissement utilisé pour le microscope optique 130
IV.2.3.4 Acquisition des images 130
IV.2.4 Analyse d'image 130
IV.2.4.1 Aire de la surface considérée 131
IV.2.4.2 Conversion de l'image couleur en une image à niveaux de gris 131
IV.2.4.3 Seuillage de l'image à niveaux de gris 132
IV.2.4.4 Mesure du taux surfacique de porosité 134
IV.2.5 Sources d'erreurs 135
IV.2.5.1 Préparation de l'échantillon 135
IV.2.5.2 Acquisition et segmentation des images 135
IV.2.5.3 Procédure de mesure 136
IV.3 Résultats 2-D et 3-D 136
IV.3.1 Validation du passage 2D-3D 136
IV.3.2 Exploitation de la granulométrie en nombre et distribution 137
IV.4 Application de l'analyse d'image 139
IV.4.1 Description du mode opératoire 140
IV.4.2 Résultats : taux volumiques de porosité 142
IV.4.3 Discussion sur la taille minimale des particules détectées et considérées comme porosité 142
IV.4.4 Analyse du taux volumique de porosité en fonction de l'échantillonnage 144

IV.4.5 Distribution granulométrique et distribution de Korcak en fonction de l'éprouvette considérée 145
IV.4.6 Différences de distribution de Korcak en fonction de l'échantillonnage 147
IV.4.7 Conclusion sur les informations apportées par l'analyse d'image dans le cadre de l'étude du marouflage 149
IV.5 Conclusion et perspectives 150

CHAPITRE V 154
MODELISATION DU COMPORTEMENT D'UNE POROSITE PENDANT LA POLYMERISATION 154

V.1 Présentation du problème, hypothèses, et conditions initiales 154
V.1.1 Présentation du système modélisé 155
V.1.2 Principales hypothèses 155
V.1.3 Conditions initiales 157
V.2 Condition de stabilité 157
V.3 Comportement visqueux de la résine 158
V.3.1 Equations mécaniques 158
V.3.2 Evolution du rayon en fonction de la viscosité, de la pression et de la température 161
V.3.3 Effet de la tension superficielle 164
V.3.4 Conclusion sur le modèle thermo-mécanique 164
V.4 Influence des phénomènes de diffusion sur la taille de la porosité 165
V.4.1 Les équations de la diffusion 165
V.4.2 Evaluation du coefficient de diffusion D, et des concentrations C_{sat} et C_{∞} en espèce diffusante 167
V.4.3 Evolution du rayon de la porosité en fonction des phénomènes de diffusion 170
V.5 Couplage des phénomènes de diffusion et thermo-mécanique 173
V.5.1 Construction mathématique du couplage 173
V.5.2 Résultats obtenus via le couplage des phénomènes diffusifs et thermo-mécanique 176
V.5.3 Etude paramétrique 176
V.5.3.1 Effet de l'instant d'application de la pression 176
V.5.3.2 Effet de la température 178
V.6 Eléments de validation expérimentale du modèle prévisionnel de la taille de la porosité 180
V.6.1 Validation par mesure du taux de porosité post-polymérisation au sein d'échantillons de stratifiés polymérisés sous différentes conditions de pression et de température 180
V.6.1.1 Description des différents essais expérimentaux 180
V.6.1.2 Effet de la pression de vide 181
V.6.1.3 Effet de la pression hydrostatique 181
V.6.1.4 Effet de la température 182
V.6.1.5 Récapitulatif des comparatifs entre résultats théoriques et résultats expérimentaux 183
V.6.2 Description du dispositif de mesure in situ du comportement de la bulle de gaz 183
V.6.2.1 Cahier des charges à respecter 183
V.6.2.2 Solution retenue 184
V.7 Conclusion 186

CONCLUSION GENERALE 189

ANNEXE A 193
A. TECHNIQUES EMERGENTES DE CARACTERISATION ET QUANTIFICATION 3D DE LA POROSITE DANS UN STRATIFIE 193
A.1 La microscopie confocale 193
A.1.1 Principe 193
A.1.2 Résultats des essais 194
A.2 La Tomographie X haute résolution 195
A.2.1 Principe 195
A.2.2 Application de la micro-tomographie X pour la quantification de la porosité ... 196

ANNEXE B 199
B. RESOLUTION DES MODELES THERMOMECANIQUES ET THERMO-DIFFUSO-MECANIQUES 199
B.1 Résolution du modèle purement mécanique 199
B.1.1 Adimensionnalisation de l'équation (5.12) 199
B.1.2 Simplification et résolution analytique de l'équation (B.5) 200
B.1.3 Résolution numérique de l'équation différentielle (B.5) 201
B.2 Résolution de l'équation de la diffusion 202

REFERENCES 208

LISTE DES FIGURES 220

NOMENCLATURE 226

Introduction

Dans le domaine de la construction aéronautique, les progrès réalisés ces dernières années ont été considérables, notamment grâce à la conception de structures de plus en plus légères. La réduction de la masse des avions apporte des avantages essentiels pour améliorer leurs performances, en matière de consommation d'énergie, d'émission sonore, mais également pour augmenter leur capacité de transport.
L'utilisation des matériaux composites a grandement contribué à atteindre ces objectifs de gains de masse tout en conservant la fiabilité mécanique et la longévité de l'avion. L'association de fibres de carbone et de résine époxyde est un exemple de ces matériaux légers et anisotropes présentant, de par l'association d'un renfort fibreux et d'une matrice organique, de remarquables atouts mécaniques et physico-chimiques. Depuis environ une quarantaine d'années, l'évolution des techniques de fabrication rend aujourd'hui possible la conception de pièces de fortes épaisseurs, de formes complexes et de dimensions de plus en plus grandes. Il est ainsi possible de trouver ce type de matériau dans des parties de la voilure, du fuselage, mais aussi sur des structures primaires fortement chargées, comme le caisson central ou la poutre ventrale de l'avion.

La fabrication des matériaux composites carbone/époxy comporte plusieurs phases dont la plus critique est la réticulation de la résine époxyde. C'est durant cette phase que la pièce passe de l'état d'empilement de plis de préimprégné à l'état de pièce structurale rigide par formation au sein de la résine d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.
En dépit des efforts constants des transformateurs pour améliorer leurs performances, certains défauts résultant d'une maîtrise encore insuffisante du processus de mise en oeuvre viennent handicaper la tenue mécanique de ces matériaux. Il est ainsi difficile d'éviter, dans ces composites à matrice polymère, la présence de porosités, inclusions gazeuses de forme, de taille et de localisation très variables. La conséquence première de ce type de défaut est de provoquer, suivant sa quantité, une dégradation plus ou moins importante des propriétés mécaniques de la structure. On comprend dès lors pourquoi il devient primordial de s'intéresser à ces porosités.

L'objectif industriel de cette thèse, initiée par Airbus, est de réduire les coûts de fabrication des stratifiés en carbone/époxy en limitant le nombre de pièces rebutées dû à un taux de porosité trop important. Ceci peut être réalisé en améliorant les critères d'acceptation d'une pièce poreuse et en minimisant le taux volumique de défauts grâce à une meilleure compréhension des phénomènes de création et de croissance de la porosité. Ce dernier point constitue l'un des principaux challenges scientifiques de ces travaux. Pour répondre à ces objectifs, cette problématique est abordée sous un aspect chronologique, en suivant les différentes étapes de conception d'une pièce, depuis la fabrication du préimprégné jusqu'au contrôle qualité post polymérisation permettant la quantification des défauts. Chacune de ces étapes est analysée de manière à mettre en avant les paramètres pouvant influer sur la porosité. Le processus de polymérisation de la pièce étant l'étape la plus complexe, celui-ci fera l'objet d'une modélisation permettant de relier la taille de la porosité aux paramètres de cuisson imposés.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique détaillée est effectuée sur la porosité dans les matériaux composites afin de mieux cibler les principaux axes de recherche à étudier. Une attention particulière sera portée sur les matériaux composites à fibre de carbone et matrice époxy, leurs propriétés, leurs caractéristiques, ainsi que les différents procédés de mise en œuvre actuellement utilisés. Ceci permettra de mieux comprendre l'environnement dans lequel les porosités peuvent se développer. Quelques définitions seront par ailleurs proposées pour identifier le type de défaut connoté par 'porosité'. Afin de mieux comprendre l'enjeu de cette étude, les liens existant entre le taux volumique de porosité d'une pièce et la dégradation de ces propriétés mécaniques seront mis en évidence, toujours à l'aide de la littérature. Puis, certaines causes possibles d'apparition de ces défauts pourront être mises en avant car déjà étudiées au cours de précédents travaux. Après la création, le comportement de la porosité a aussi fait l'objet de publications. Généralement, les auteurs cherchent à modéliser soit analytiquement, soit numériquement ce comportement, pour ensuite vérifier les résultats théoriques par des mesures expérimentales. Il sera alors judicieux de détailler dans quelles situations, les modélisations ou relevés expérimentaux sont validées, voir d'extraire certaines données pouvant se rapprocher à la situation présentée dans cette étude. Ce premier chapitre pourra alors se terminer par une description rapide des moyens actuellement employés pour quantifier ce défaut et par conséquent, contrôler la qualité d'un stratifié. Les avantages et inconvénients de chaque équipement ou technologie seront analysés afin d'identifier la meilleure méthode à utiliser pour quantifier les volumes de porosités dans les stratifiés.

Le deuxième chapitre s'attache à présenter et caractériser les matériaux préimprégnés utilisés au cours de cette étude. Cette caractérisation pourra se faire dans un premier temps, directement sur le préimprégné. Dans un second temps, seules les propriétés rhéocinétiques de la résine du préimprégné au cours de sa réticulation seront étudiées et modélisées en détails afin de bien comprendre leur rôle vis à vis de la porosité.

Dans la troisième partie, les problèmes en rapport avec la porosité abordés dans la bibliographie sont étudiés de façon principalement expérimentale. Il sera ainsi possible de mieux comprendre via les phénomènes de diffusion, l'influence de l'humidité de l'air ambiant sur la porosité, mais aussi de confirmer l'hypothèse mécanique selon laquelle certaines bulles de gaz peuvent être créées lors de l'étape de drapage. Une fois ces causes de création de la porosité mises en avant, il sera intéressant de travailler sur les moyens permettant de limiter leur croissance ou de favoriser leur évacuation hors de la pièce. Ce chapitre se terminera alors sur une brève procédure expérimentale décrivant la mise en œuvre de pièces composites structurales en prenant en compte les problèmes analysés pouvant favoriser la création et la croissance de la porosité.

Les critères de fiabilité et de sécurité imposés dans l'industrie aéronautique nécessitent un contrôle rigoureux de ces pièces composites après fabrication et notamment la détermination la plus précise possible du taux volumique de porosité. Le quatrième chapitre s'attarde donc à développer un protocole expérimental permettant d'évaluer ce paramètre à l'aide de l'analyse d'image. Le choix de cette méthode sera justifié par un bref point bibliographique ciblé sur cette problématique. L'extrapolation par la stéréologie des données mesurées en 2 dimensions (2-D) à la troisième dimension de l'espace (3-D) sera détaillée. La validation des résultats et l'obtention d'informations complémentaires relatives à la forme, la taille et la localisation de la porosité via cette méthode pourront alors être discutées.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre a pour objectif de développer un modèle prédictif de la taille de la porosité en fonction de nombreux paramètres influents, tel que les cycles de pression et de température imposés lors de la réticulation, mais aussi en fonction des propriétés rhéologiques de la résine et des phénomènes de diffusion. Ces travaux permettent de construire les bases d'une modélisation semi-analytique du comportement de la porosité assimilée à une bulle de gaz, dans un milieu visqueux représentatif de la résine du préimprégné. L'aspect mécanique et les phénomènes de diffusion seront dans un premier temps étudiés séparément, avant d'être rassemblés dans un même modèle. Les résultats obtenus pourront alors être comparés par rapport à ceux calculés en utilisant deux autres modèles extraits de la littérature. Quelques éléments de validation expérimentale de ce modèle pourront alors être présentés et discutés.

Chapitre I

I. Bibliographie

I.1 Présentation des matériaux composites

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants associés se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physico-chimiques améliorées. Le développement des matériaux composites ayant une ou plusieurs de ces propriétés particulières répond généralement à un besoin spécifié. Il est ainsi possible de créer des matériaux hétérogènes permettant par exemple, de réduire la masse d'une pièce, tout en améliorant ses propriétés mécaniques, grâce à l'association d'un renfort fibreux et d'une résine organique. L'adaptabilité de ce matériau en fait un atout incontestable qui explique son utilisation de plus en plus répandue, notamment dans l'industrie du transport (aérien, maritime et ferroviaire), des sports et loisirs, et depuis peu dans l'industrie du bâtiment.

Le matériau composite est constitué d'un renfort, qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce, et d'un liant, appelé matrice. Le rôle de la matrice est d'assurer la cohésion entre les éléments du renfort, mais aussi de transférer les flux d'efforts entre les plis, de garantir la tenue à l'environnement (corrosion, vieillissement humide) et la tenue en température. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qui peuvent être classés suivant différents critères. La nature de la matrice est un de ces critères qui permet de répartir les composites en trois grandes familles :

- les Composites à Matrices Organiques (CMO), telles que les polymères organiques (résine thermodurcissable ou thermoplastique) ;
- les Composites à Matrices Céramiques (CMC) réservés aux applications à haute température ;
- les Composites à Matrice Métallique (CMM).

Ces matériaux peuvent aussi être classés selon la nature du renfort, détaillée ci après ou selon l'objectif recherché via leurs utilisations. Si l'optimisation des coûts est le principal objectif, on parlera de composites 'grande diffusion'. En revanche, pour une utilisation dans le but d'optimiser les performances mécaniques ou thermiques, liées à une réduction de poids, on parlera de composite 'hautes performances' [Billoët, 1993].

Cette étude portant sur les CMO 'haute performance', seuls ces matériaux seront décrits par la suite.

I.1.1 Les renforts

Le renfort du matériau composite est le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques. Il peut se présenter sous différentes formes [Chrétien, 1986] :

- particulaire, charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudre micro ou nano particulaire,
- fibres courtes, pour les renforts surfaciques non texturés tel que le mat,
- fibres continues pour les renforts texturés tels que les tissus (taffetas, sergé et satin,…), ou les renforts unidirectionnels tels que les nappes.

Il existe des architectures fibreuses complexes multidirectionnelles 2D, 3D voir même 4D. Le type de tissu est choisi en fonction de sa drapabilité, c'est à dire son aptitude à recouvrir la forme plus ou moins complexe de la pièce sans faire de plis. Il est aussi est surtout choisi en fonction des sollicitations mécaniques que va subir la pièce.

Parmi les fibres les plus employées, on peut citer :

Les fibres de verre qui sont à faible coût de production, et qui constituent le renfort le plus utilisé actuellement (bâtiment, nautisme et autres applications non structurales aéronautiques). Leur fabrication se fait en général par étirage décrit par la figure 1.1. Les oxydes minéraux constituant la matière première (silice, alumine etc…) sont mélangés en proportion voulue suivant le type de fibre de verre désiré. Ce mélange est ensuite porté à très haute température (>1550°C) afin d'être liquéfié pour être étiré à travers une filière sous forme de filaments de diamètres calibrés. Ces filaments isotropes sont ensimés pour optimiser l'adhésion de la matrice, puis assemblés pour former les fils, eux mêmes stockés sous forme de bobine appelée gâteau. Le gâteau est alors étuvé, pour éliminer l'eau résiduelle et pour stabiliser l'ensimage. Les fibres de verre ainsi obtenues sont amorphes, ce qui leur confère des caractéristiques mécaniques parfaitement isotropes. Cependant, leur faible module d'élasticité, ainsi que leur densité supérieure aux fibres de carbone limitent leur utilisation pour la fabrication de pièces structurales.

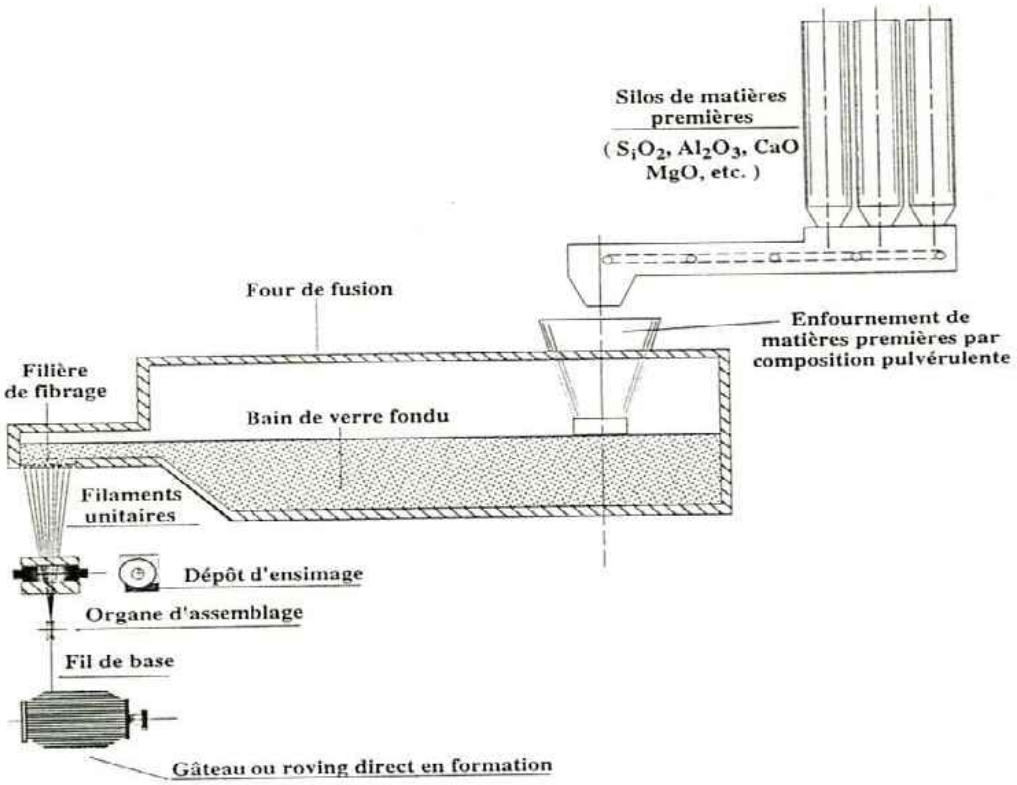


Figure 1.1 : Description des différentes opérations du procédé mécanique d'étirage permettant la fabrication des fibres de verre [Billoët, 1993].

Les fibres de carbone qui sont utilisées pour des applications structurales telles que les panneaux monolithiques du caisson central de l'A380, pièces sur lesquelles porte cette étude. Ces fibres sont généralement obtenues par pyrolyse d'un précurseur organique sous atmosphère contrôlée (figure 1.2). Le plus utilisé de ces précurseurs est le PolyAcryloNitrile (PAN). Celui-ci est oxydé entre 200 et 300°C sous air ambiant puis carbonisé sous azote entre 800 et 1500°C. Il ne subsiste alors que la structure lamellaire hexagonale 2-D d'atomes de carbone. Les filaments dits à Haute Résistance (HR) de 7 µm de diamètre ainsi que ceux dits à Module Intermédiaire (IM) sont ainsi obtenus. Les filaments à haut module (HM) voir très haut module (THM) (5,5 µm de diamètre) subissent en revanche une étape supplémentaire de graphitisation autour de 3000°C, sous argon. Cette graphitisation entraîne une réorientation des réseaux hexagonaux et permet d'augmenter la rigidité des fibres.

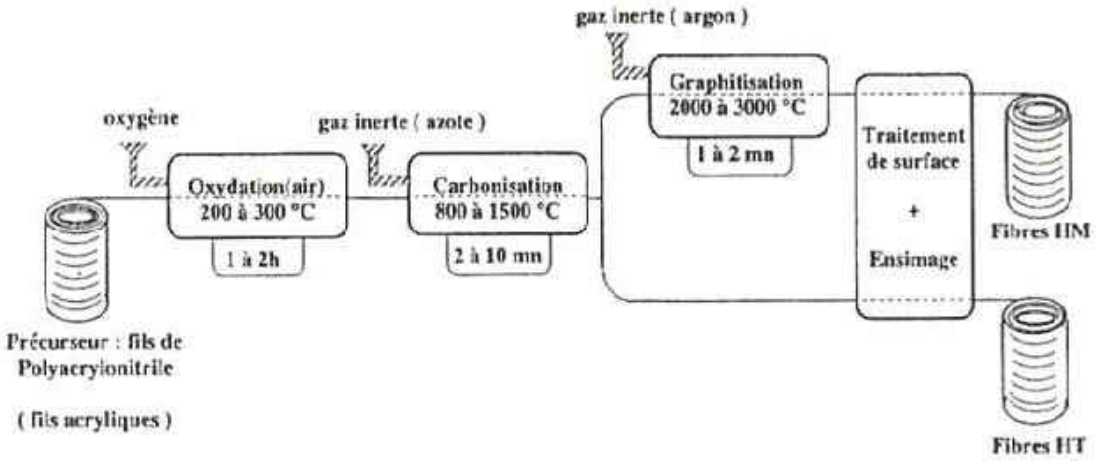


Figure 1.2 : Schéma du principe de fabrication des fibres de carbone à base de PAN [Billoët, 1993].

Les propriétés mécaniques de ces différentes fibres sont données par le tableau 1.1. De même que pour les filaments de verre, les filaments de carbone sont soumis à un traitement de surface (imprégnation par un produit spécifique) afin d'améliorer les propriétés d'adhérence fibre/matrice. Ce traitement de surface est suivi par un procédé d'ensimage textilo-plastique qui facilite l'accrochage de la matrice organique, qui protège les fibres contre l'abrasion et qui favorise l'agglomération des filaments lors de la fabrication des mèches. Il est important de noter que les fibres de carbone sont sensibles à l'oxygène dès 400°C, et qu'elles présentent une mauvaise résistance aux chocs. Enfin, le prix de ces fibres reste relativement élevé mais il n'a cessé de diminuer avec l'augmentation des volumes de production.

Type de fibre	Module élastique E_l (GPa)	Contrainte à rupture σ_R (Mpa)	Exemple de fibre
Haute Résistance (HR)	$E_l < 265$	3500	P-30X (Cytec), F1
Module Intermédiaire (IM)	$265 < E_l < 320$	5600	P-55S (Cytec), F2
Haut Module (HM)	$320 < E_l < 440$	4400	M40J (Torayca)
Très Haut Module (THM)	$E_l > 440$	3900	P-75S (Cytec), M55J (Torayca)

Tableau 1.1 : Catégories de fibres de Carbone selon leurs caractéristiques mécaniques (fibres seules).

Les fibres d'aramide (plus connues sous leurs noms commerciaux Kevlar®, Twaron®, Technora®, Nomex®, etc…) [Billoët, 1993], [Chrétien, 1986], qui sont utilisées pour des applications bien plus ciblées, tel que la protection balistique (gilets pare-balles) ou pour les réservoirs souples de carburant en Formule 1, par exemple.

Les fibres végétales [Balay et al., 2004], [Billoët, 1993], qui présentent l'avantage d'être particulièrement écologiques car mises en oeuvre à partir de produits naturels, tel que le chanvre, le lin, ou le bambou. Ces fibres au prix modeste sont de plus en plus utilisées pour la fabrication des composites dits « d'entrée de gamme ».

I.1.2 Les matrices

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide…). Dans le cas des CMO, un très grand nombre de polymères peuvent être utilisés comme matrices. Ces résines synthétiques résultent de composés chimiques obtenus par réticulation d'une macromolécule (association de molécules appelées monomères), sous l'action de la chaleur et/ou d'un catalyseur. Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être distinguées :

- les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes) ;
- les polymères thermodurcissables (amorphes) ;
- les élastomères (amorphes).

Les résines thermoplastiques sont des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées, c'est à dire monodirectionnelles ou bidirectionnelles. Elles sont en général fusibles et solubles. Les résines thermoplastiques présentent le gros avantage de pouvoir être alternativement ramollies par chauffage et durcies par refroidissement ce qui permet de faciliter leur moulage par visco-plasticité. Cette transformation est par ailleurs réversible, ce qui permet de recycler ce matériau. Les thermoplastiques sont mis en œuvre lorsque la température est voisine de leur température de transition vitreuse pour les thermoplastiques amorphes, et jusqu'à la température de fusion pour les thermoplastiques semi-cristallins. Renforcées avec des fibres courtes ou avec des fibres longues, l'utilisation de ces résines se développe fortement notamment comme matrice des composites "structuraux". Parmi les résines thermoplastiques utilisées dans les composites aéronautiques on peut citer le polyéther-imide (PEI), le polyphénylsulfure (PPS), le polyéther-éther-cétone (PEEK), le polyéther-cétone-cétone (PEKK).

Les élastomères sont des polymères naturels ou synthétiques dont la structure particulière confère une importante élasticité (jusqu'à 500% d'allongement par rapport à la taille initiale). A titre d'exemple, nous pouvons citer les élastomères suivants : les silicones d'élastomères, les polyuréthanes, le néoprène, le latex, etc….

Les résines thermodurcissables sont les produits les plus employés comme matrice de matériaux composites "structuraux". Généralement associées avec des fibres longues, elles sont liquides ou liquides visqueuses et réticulent sous l'action thermiquement activée d'un catalyseur et d'un durcisseur. La transformation est irréversible et forme un produit infusible et insoluble.
Actuellement, les résines thermodurcissables principalement utilisées sont les suivantes :

- Les résines époxydes qui possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques. Les résines de classe 180°C, réticulant à 180°C, sont souvent utilisées avec un renfort en fibres de carbone pour la réalisation de pièces structurales aéronautiques.
- Les résines phénoliques utilisées dans les applications nécessitant des propriétés de tenue au feu imposées par les normes dans les transports civils. Ces polymères auto-extinguibles présentent le désavantage d'être peu résistant aux sollicitations mécaniques.
- Les résines polyimides sont elles aussi très onéreuses, mais présentent d'excellentes propriétés mécaniques notamment à haute température.

En dépit de leurs bonnes tenues mécaniques, ces résines sont très sensibles aux chocs. Afin de palier cet inconvénient, il est possible d'améliorer leur ténacité en les mélangeant avant polymérisation à des résines thermoplastiques.

I.2 Les procédés de mise en œuvre des CMO thermodurcissables

On entend par mise en œuvre d'un matériau composite à matrice thermodurcissable l'association des trois étapes suivantes :

- imprégnation du renfort par le système résineux,
- mise en forme de la géométrie de la pièce,
- et durcissement du système par réticulation du polymère thermodurcissable.

Une fois rigidifiée, la pièce a les propriétés spécifiques recherchées et dictées par un cahier des charges défini au préalable. La découpe et le drapage du renfort ou du préimprégné se fait généralement sous atmosphère et température ambiante, contrairement à la polymérisation qui nécessite bien souvent l'application de pression extérieure, de pression de vide et de chaleur. Ces procédés de mise en œuvre peuvent être manuels ou automatisés et dépendent à la fois des caractéristiques mécaniques désirées pour la pièce mais aussi de la cadence de production souhaitée (tableau 1.2).

On distingue ainsi les procédés dits artisanaux, comme le moulage au contact ou la projection simultanée dans des moules rigides, pour les très petites séries (coques de bateaux…).

Pour les petites séries, tel que les pièces de grandes dimensions, les procédés semi-automatisés appelés 'liquid composite moulding' (LCM) sont généralement utilisés. Les principaux sont les procédés d'injection dérivés du 'resin transfert moulding' (RTM) tels que le 'resin liquid infusion' (RLI), le 'resin film infusion' (RFI), le 'vaccum assisted RTM' (VARTM)... Parmi les procédés de petite série, il est aussi important de citer le moulage sous vide ou moulage à l'autoclave qui sera détaillé au chapitre III. Chacune de ces techniques, ainsi que leurs avantages, leurs inconvénients et les principes physiques mis en jeu sont très clairement expliqués et illustrés par Binétruy dans les 'Techniques de l'Ingénieur', [Binétruy, (b)]. Ces procédés permettent d'obtenir des pièces de très hautes technicités recherchées notamment dans le milieu aéronautique avec une cadence de production de quelques pièces par jour.

Pour les grandes séries, le moulage par injection ou par compression haute pression de compound (Sheet Molding Compound (SMC), Bulk Molding Compound (BMC) …) sont les plus utilisés. Ces procédés permettent d'obtenir des cadences de production importantes supérieures à 300 pièces par jour.

Enfin nous pouvons citer quelques procédés spécifiques, tel que l'enroulement filamentaire, la pultrusion, la centrifugation etc…, qui sont des procédés développés pour répondre à un besoin précis, comme la production de pièces devant résister aux pressions internes, tel que les tuyaux, les réservoirs, les corps de propulseurs…

L'ensemble de ces techniques de mise en œuvre des matériaux composites CMO thermodurcissables est très largement détaillé dans la littérature [Gay, 2005] et [Campbell, 2004].

Procédés de fabrication des matériaux composites	
Artisanaux	- Moulage au contact - Projection simultanée
Petite série	- Liquid Composite Molding (LCM), infusion, … - Moulage avec vessie pour l'aéronautique
Grande série	- Moulage à la presse (SMC, BMC, ZMC, …)
Spécifiques	- Enroulement filamentaire - Pultrusion - Moule souple en continu

Tableau 1.2 : Classification des procédés de fabrication des composites.

La grande diversité de types de renforts, de résines et de procédés de transformation montre que les matériaux composites, qu'ils soient structuraux ou fonctionnels, sont en pleine expansion. L'amélioration des caractéristiques physiques de ces matériaux constitue une des clés du développement des industries de pointes, notamment l'aéronautique et le spatial. En effet, bien que combinant les avantages de performances mécaniques élevées pour une faible densité, ces matériaux présentent plusieurs particularités qui limitent leur utilisation. La sensibilité des composites aux chocs et aux trous, le vieillissement humide ou la mauvaise conductivité électrique sont quelques inconvénients qui sont à l'origine des nombreuses recherches permettant d'optimiser ces matériaux. La réduction des coûts de réalisation de certaines pièces composites constitue également un défi majeur, notamment par l'amélioration de la compréhension des phénomènes intervenant lors de leur fabrication. Celle-ci peut être envisagée selon deux axes de recherche : soit par réduction des temps de production d'une pièce, soit par minimisation des rebuts en améliorant la maîtrise des différentes étapes liées à la mise en œuvre du renfort et de la matrice.
Ainsi, il est actuellement très complexe de produire une pièce sans que ses propriétés mécaniques ne soient affectées de manière plus ou moins importante par des défauts de mise en œuvre, tel que le gauchisment induit par des contraintes résiduelles, le délaminage et bien plus couramment la porosité.

I.3 Définition d'une porosité

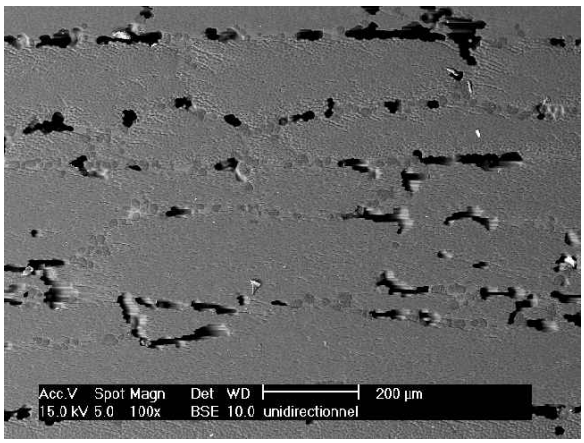
Selon le glossaire international d'hydrologie, la porosité peut être définie comme étant la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Elle peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu.
La porosité est donc définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension). D'après cette définition, il est possible de se représenter le défaut de porosité dans un matériau composite comme étant de très petites cavités emprisonnant à priori de la matière gazeuse (tâches noires sur la figure 1.3 *(a)*).
Schoeller [Schoeller, 1955], distingue deux catégories de pores représentés sur la figure 1.3 *(b)* :

- les porosités ouvertes composées de vides intercommunicants connectés à la partie extérieure du matériau et,
- les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

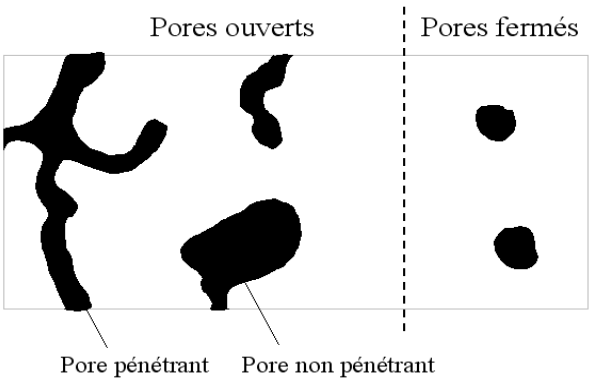
Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux font appel à des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée à la figure 1.3 *(c)* [Schaefer, 1994]. En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue en leur sein, une seconde classification des porosités avait préalablement été proposée [Schoeller, 1955]. Celle-ci définit une micropore (ou pore matricielle) comme une cavité de diamètre inférieur à 0,1 µm et une macropore (ou porosité structurale) comme une cavité de diamètre supérieur à 2,5 mm. Les mésoporosités (ou porosité texturale ou capillaire) sont donc les interstices de diamètre intermédiaire compris entre 0,1 µm et 2,5 mm (figure 1.2 *(d)*).

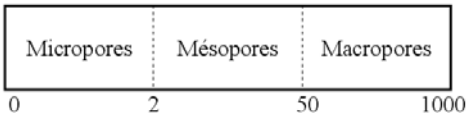
La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores. Seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est important de signaler que pour les matériaux composites, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur) par rapport aux fissures, diaclases ou délaminages.



(a)



(b)



(c)

Rayon des pores	Classe	Etat de l'eau
< 0,1 µm	Microporosité	Eau de rétention exclusivement
0,1 à 2500 µm	Mésoporosité	Eau capilaire et eau gravitaire
> 2500 µm	Macroporosité	Eau gravitaire dominante

(d)

Figure 1.3 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores.

I.4 Liens entre taux volumique de porosité et propriétés mécaniques d'un stratifié

Très recherchée dans la fabrication des mousses ou des membranes filtrantes, la porosité est en revanche néfaste au matériau composite hautes performances. L'impact de ce défaut à fait l'objet de beaucoup d'attention, comme en atteste le nombre important d'études sur ce sujet.
Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer qu'en dessous d'un certain pourcentage volumique, compris entre 0.5% et 1% suivant le matériau étudié, la porosité n'a pas d'influence sur le comportement de la pièce si elle est iso répartie.
En revanche, pour des taux de porosité plus élevés, les propriétés mécaniques de la pièce sont affectées de manière significative et en particulier le cisaillement interlaminaire. En effet, la résistance au cisaillement interlaminaire, notée ILSS (InterLaminar Shear Stress), est très sensible à la présence de ces inclusions gazeuses. Sa diminution représentée à la figure 1.4, a été mesurée en fonction du taux de porosité par plusieurs chercheurs [Yokota, 1978], [Yoshida et al., 1986], [Tang et al., 1987], [Bowles et al., 1992], [Costa et al., 2001], [Liu et al., 2006 (a)].
La diminution moyenne de l'ILSS a été estimée en moyenne à 6% par unité volumique de taux de porosité pour des stratifiés carbone/époxy. On peut remarquer de grandes disparités suivant les études considérées. Celles-ci sont dues essentiellement à la nature des matériaux des différentes études (tissu préimprégné (Costa), ou nappes avec différents types de fibres (T300 (Bowles), T700 (Liu)...), et différents types de résine de classe 120°C (Yoshida) ou 180°C (autres).

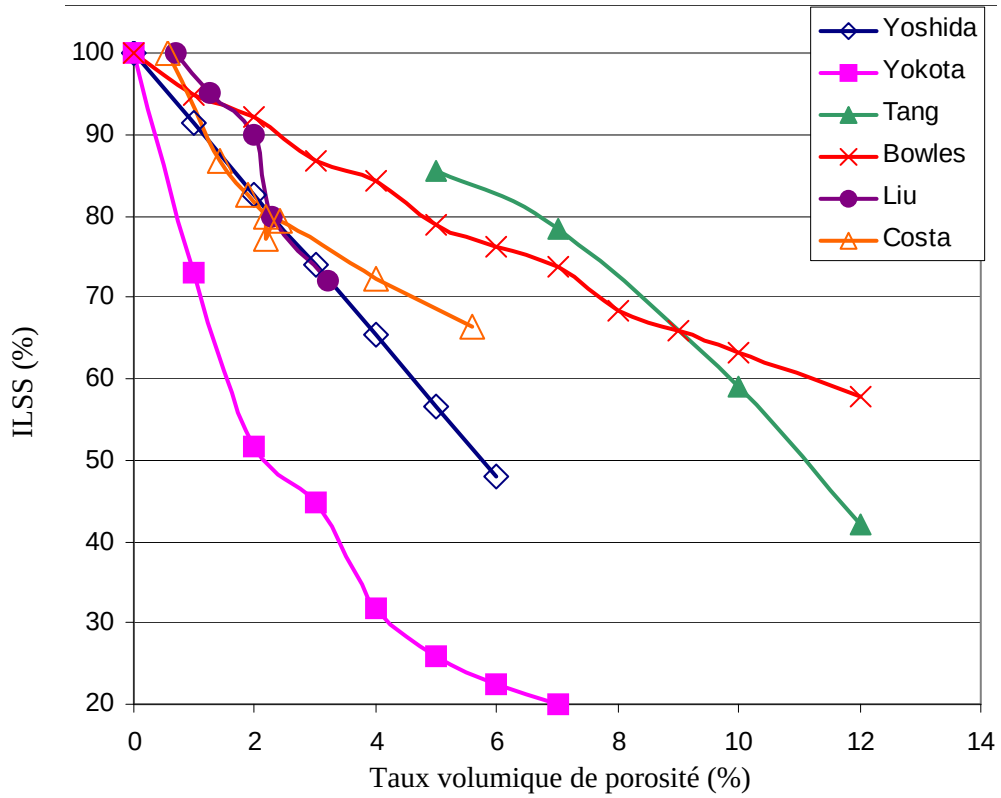
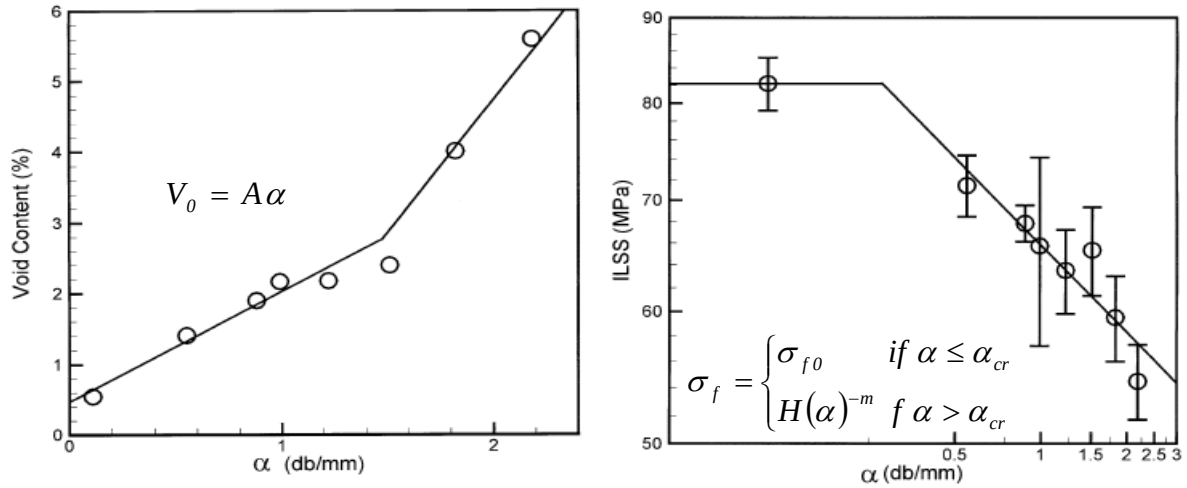


Figure 1.4 : Variation relative de l'ILSS en fonction du taux de porosité pour des matériaux composites carbone/époxy.

L'étude la plus réaliste permettant d'expliquer la diminution de l'ILSS en fonction de l'augmentation du taux volumique de porosité est proposée par Wisnom [Wisnom et al., 1996]. Ces travaux mettent en évidence l'initiation des fissures à partir des porosités dès que ces dernières sont suffisamment grandes (diamètre équivalent > 0.2 mm). Les résultats présentés montrent aussi que la présence de porosité diminue la surface de contact entre les fibres et la matrice, ce qui favorise la rupture de la pièce en cisaillement interlaminaire.
Plusieurs modèles sont proposés afin de prévoir numériquement la valeur de la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire d'une pièce en fonction de son pourcentage volumique de porosité [Bowles et al., 1992], [Yoshida et al., 1986]. Cependant, quelque soit le modèle considéré, les résultats théoriques diffèrent sensiblement des résultats expérimentaux. Ceci est dû aux nombreuses hypothèses simplificatrices utilisées pour l'élaboration de certaines équations, notamment concernant la forme des porosités (sphérique ou cylindrique), et de leur répartition supposée homogène au sein de la pièce. Une telle répartition est en réalité rarement constatée. De plus, il est signalé que la dispersion des résultats augmente avec le taux volumique de porosité, ce qui rend difficile la comparaison des données expérimentales et théoriques pour des taux de porosité supérieurs à 10%.
En revanche, en s'appuyant sur des paramètres énergétiques d'initiation et de propagation de fissures, le modèle développé par Wisnom [Wisnom et al., 1996] semble bien plus en accord avec la réalité pour modéliser la décroissance de l'ILSS en fonction du taux volumique de porosité.
Enfin, Costa [costa et al., 2001] a analysé l'influence de la porosité lors de sollicitations statiques d'éprouvettes en carbone/époxy. Il a dans un premier temps évalué la qualité des éprouvettes par analyse ultrasonore (type d'analyse développé au paragraphe I.7). Ainsi, le coefficient d'atténuation de l'onde ultrasonore traversant la pièce est lié linéairement au taux volumique de porosité V_0, comme le montre la figure 1.5 (a). Cette relation n'est valable que

si le taux volumique de porosité est supérieur à une valeur minimale voisine de 0,5%, correspondant à un coefficient d'atténuation α_{cr}. Puis, une loi empirique a été développée pour déterminer la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire de l'éprouvette en fonction de ce coefficient d'atténuation, représentée par la figure 1.5 (b).



(a) (b)

Figure 1.5 : (a) Pourcentage volumique de porosité en fonction du coefficient d'absorption ultrasonore, (b) Logarithme de la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire en fonction du logarithme du coefficient d'atténuation ultrasonore [Costa et al., 2001].

Cette loi est ensuite reprise et adaptée par Müller de Almeida [Müller de Almeida et al., 1994], pour une sollicitation en flexion statique puis dynamique. Le modèle ainsi obtenu permet d'estimer la durée de vie de l'échantillon N (en nombre de cycles) en fonction de sa ténacité H (évaluée empiriquement), de sa contrainte à rupture en flexion σ_{max} mesurée en statique et de la qualité du stratifié, représenté par l'atténuation du signal ultrasonore α (1.1).

$$log(N) = 9{,}1\left(1 - \frac{\sigma_{max}}{H(\alpha)^{-m}}\right) \qquad (1.1)$$

Le nombre de résultats obtenus en fatigue n'est cependant pas suffisant pour confirmer la validité de cette relation. Elle peut néanmoins être utilisée qualitativement pour prouver que la porosité est très néfaste notamment en fatigue sur la tenue en fatigue d'une pièce en composite carbone/époxy.

D'après toutes ces études, il est indéniable que la porosité affecte le comportement en cisaillement interlaminaire du matériau composite, dès que le pourcentage volumique de ce défaut est supérieur à 1%.
Les autres caractéristiques mécaniques (traction, compression, cisaillement plan) sont également affectées par la présence de porosité, mais de façon moindre, bien que non négligeable [Harper et al., 1987], [Liu et al., 2004].
De manière générale, une augmentation du taux volumique de porosité entraîne une diminution des propriétés mécaniques du matériau. L'une des raisons évoquée [Olivier, 1994], [Olivier et al., 1995] notamment pour expliquer la chute de la contrainte à rupture en traction et en compression, concerne la déformation locale des fibres due essentiellement à l'apparition de ces porosités et à leurs mouvements au sein de la matrice durant le cycle de

cuisson. On peut aussi raisonnablement penser que la présence de porosité au sein du stratifié modifie à la fois le transfert d'effort entre la résine et le renfort mais aussi la cohésion de celui-ci. Cette hypothèse reste cependant encore à démontrer.

Dans le milieu industriel aéronautique, il est admis qu'une pièce structurale comportant un taux volumique de porosité supérieur à 2% doit être rebutée. On comprend dès lors l'intérêt de cette étude pour minimiser au maximum l'apparition de ces défauts, apparition qui peut être due à plusieurs causes détaillées ci-après.

I.5 Etude des causes possibles d'apparition de la porosité

En observant la création d'une bulle de gaz dans un verre de champagne, dans une casserole d'eau bouillante ou entre une tapisserie et le mur, il est évident que les phénomènes mis en jeu sont différents. Dans le premier cas, la nucléation liée aux phénomènes de diffusion sont majoritaires, tandis que dans le deuxième, ceux sont plutôt les phénomènes thermiques et dans le troisième, un effet mécanique. Ces trois aspects très différents peuvent néanmoins intervenir séparément ou simultanément lors du processus de mise en œuvre des matériaux composites pour induire la formation de porosité.

I.5.1 Les causes mécaniques

La création de porosité par emprisonnement mécanique d'air lors de la conception de la pièce est la cause la plus facile à comprendre intuitivement.
Les deux exemples suivants illustrent ce type de création :
Le premier concerne l'emprisonnement de poches d'air dans la résine durant sa phase de fabrication (malaxage, etc…) ou durant l'imprégnation du renfort. Ce deuxième point est très largement développé par de nombreux auteurs travaillant sur la mise en œuvre des composites par RTM ou par infusion (RLI, RFI…). L'intégralité de ces travaux concorde pour expliquer la formation lors du moulage par LCM de deux types de porosités : les macros porosités observées entre les mèches et les micros porosités, observées au sein même des mèches (figure 1.6).

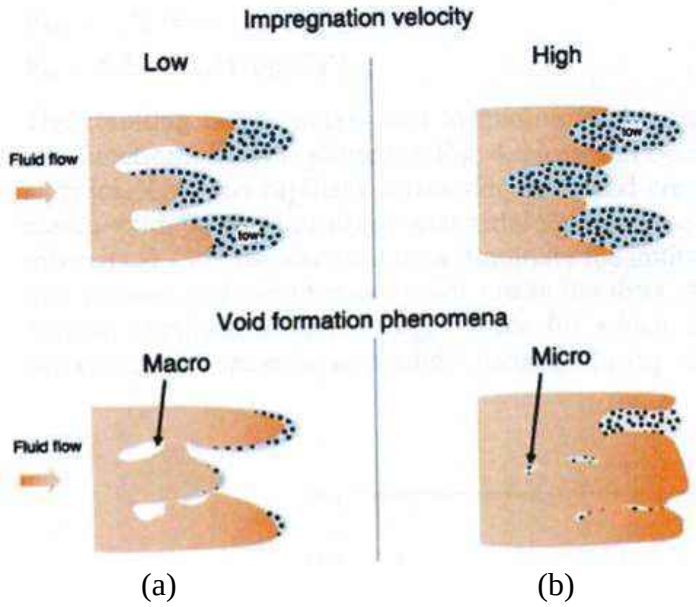


Figure 1.6 : Formation des macros et micros porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort [Trochu et al., 2006] : (a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante.

Les macros porosités sont principalement présentes dans la pièce lorsque l'écoulement de la résine, lors de l'imprégnation du renfort, est gouverné par la pression visqueuse (viscosité faible) contrairement aux micros porosités qui sont majoritaires lorsque l'écoulement est gouverné par la capillarité (viscosité importante) [Binétruy, (a)], [Lundström, 1996], [Bréard et al., 2003]. La vitesse d'écoulement de la résine étant régie par la loi de Darcy (1.2) [Trochu et al., 2006], il est important d'ajuster la différence de pression imposée au système en fonction de la perméabilité du renfort et de la viscosité de la résine afin d'obtenir une vitesse d'écoulement intra-mèche et inter-mèche la plus uniforme possible.

$$v = -\frac{[K]}{\mu}\nabla P \tag{1.2}$$

avec v (m.s^{-1}) la vitesse moyenne du fluide, ou vitesse de Darcy, $[K]$ (m²) le tenseur de perméabilité du renfort, μ (Pa.s) la viscosité de la résine et ∇P (Pa.m^{-1}) le gradient de pression.

L'objectif majeur de ces recherches consiste à développer un modèle numérique permettant de simuler l'imprégnation du renfort en fonction de la forme de la pièce. Les variables prises en compte sont la pression ou dépression appliquée au système, la perméabilité du renfort et la viscosité de la résine directement liée à la température de l'outillage (moule,...), ainsi que le nombre de point d'injection. Une fois développés, ces modèles ont servi à l'optimisation des paramètres précédemment cités pour limiter la création des macros et micros porosités [Pillai et al., 2004], [Pillai, 2007], [Kang et al., 2001], [Patel et al, 1996 (a) et (b)], [Yang et al., 2006], [Yamaleev et al., 2006], [Frishfelds et al., 2008]. Malgré la difficulté rencontrée dans l'expression du tenseur de perméabilité du renfort, les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La figure 1.7, représente en fonction du temps, la position du front de résine injectée dans un renfort tridimensionnel. La courbe continue, représentative des résultats numériques obtenus par Trochu [Trochu et al., 2006], concorde presque parfaitement les résultats expérimentaux obtenues par Bréard [Bréard, 1997].

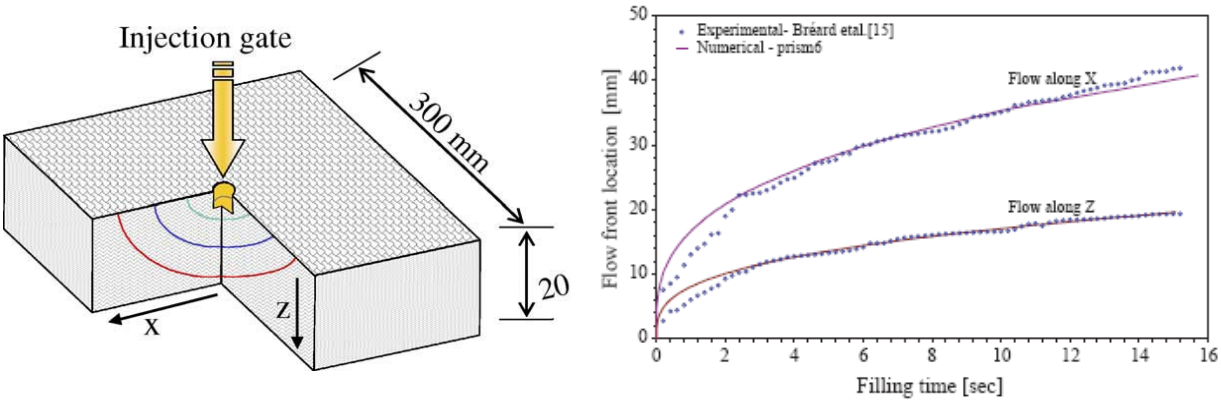
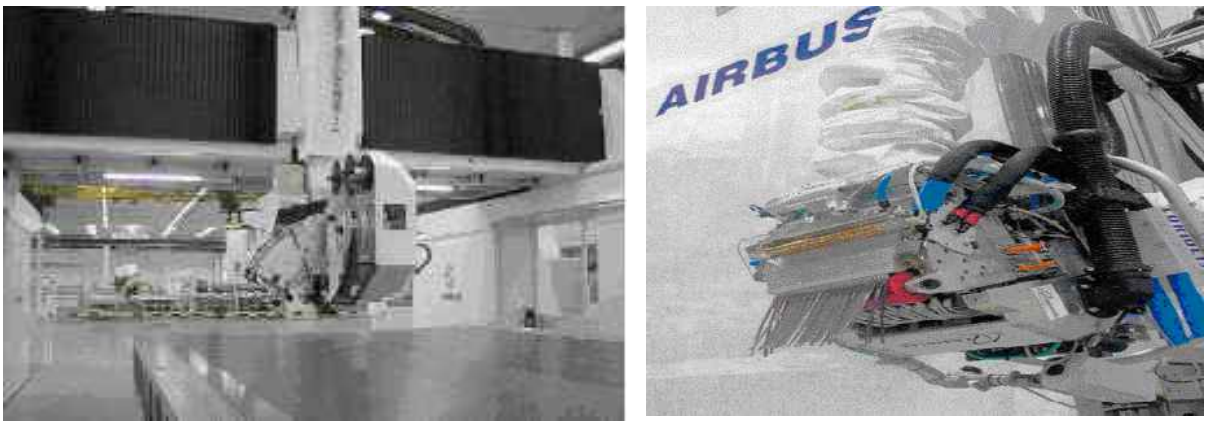


Figure 1.7 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques donnant la position du front d'une huile silicone injectée de manière 'demi-sphérique' dans un renfort anisotrope [Trochu et al., 2006].

Ces modèles ne sont pas développés plus en détail car relativement éloignés de la situation correspondant à cette étude. Les procédés de mis en œuvre ne sont pas les mêmes et les viscosités des résines utilisées lors de l'injection sont environ mille fois plus faible que celles des résines utilisées au sein des préimprégnés. Les phénomènes de création de la porosité sont donc différents en fonction du procédé de mis en œuvre considéré.

Le second exemple de création de porosité par voie mécanique concerne directement l'étape de drapage qui se fait de plus en plus à l'aide de machine automatique à placement de nappes ou de fibres (figure 1.8). Des microcavités gazeuses sont observées lorsqu'une fibre est rompue ou lors d'une pliure, d'un chevauchement de plis ou d'un décalage entre deux nappes au sein du composite.



(a) (b)

Figure 1.8 : (a) machine automatique à placement de nappes, (b) Tête de la machine à placement de fibres.

Bien que très largement mentionnée dans la littérature, la création de porosité par voie mécanique n'a fait l'objet que d'un très petit nombre d'études. Seuls Ranganathan et Pitchumani [Ranganathan et al., 1995], [Pitchumani, 1996] se sont intéressés à la modélisation du comportement des porosités créées lors du drapage automatisé d'une pièce en composite thermoplastique AS-4/PEEK. A la différence du préimprégné thermodurcissable, le drapage de nappe carbone/thermoplastique nécessite l'application de température élevée afin de favoriser l'adhésion des plis entre eux et d'assurer la consolidation de la pièce. La vitesse de dépose de la nappe, la pression d'application et la température imposée par la machine de dépose, ainsi que la configuration du rouleau (rayon, un ou deux rouleaux de dépose) sont les

paramètres principaux à contrôler pour minimiser la présence de porosité dans la pièce finale. Hormis l'effet de la température, cette étude pourrait être extrapolée à la dépose de nappe préimprégnée à fibre carbone / résine époxyde. Il serait alors nécessaire de contrôler la vitesse de dépose, la configuration du rouleau ainsi que la pression de compactage imposées par le galet de la tête de dépose lors de l'étape de drapage. Une fois optimisé, ce procédé de drapage permet d'obtenir une très bonne adhésion homogène des plis entre eux, ce qui est beaucoup plus difficile à garantir sur le drapage manuel. L'influence du compactage sera notamment étudiée dans le chapitre III.

Enfin, la porosité pourrait aussi provenir de grosses particules ou d'un amas de celles-ci présentes dans le préimprégné (particules volant dans l'air, poussières, cheveux….). Cette cause de création mécanique de la porosité peut cependant être partiellement écartée, car le drapage en milieu industriel s'effectue dans une pièce confinée appelée 'salle blanche', à température et taux d'hygrométrie contrôlés, et surtout avec un taux de particules de poussière présentes dans l'air ambiant contrôlé, inférieur à 100 000 particules par m^3.

En plus des causes mécaniques, la présence de porosité peut aussi être expliquée en considérant certains phénomènes thermodynamiques.

I.5.2 Les causes thermodynamiques

L'observation du diagramme de phase de l'eau montre qu'une bulle de vapeur dans la phase liquide se forme soit en augmentant la température localement dans le liquide [Divinis et al., 2005], soit en provoquant une rapide décompression [Payvar, 1987]. Ces deux paramètres favorisent en effet les nucléations homogène et hétérogène des germes initiateurs de bulle. Seul un aperçu des théories relatives à la nucléation, présentées par [Kardos et al., 1983], [Kardos et al., 1986], [Kwak et al., 1998], [Lee et al, 1996] et [Veesler et al.] sont abordées dans cette partie.
Au sein de la résine, les molécules de gaz diffusent au hasard et finissent par se rencontrer d'autant plus facilement que leur concentration est élevée. Les molécules diffusantes, à l'état de monomère s'additionnent donc successivement pour former des agglomérats qui ont une taille suffisante pour être qualifiés de germes (entre 50 et 100 molécules pour une espèce chimique à faible masse molaire comme l'eau [Kingery et al., 1975]). Le processus de formation de tels germes met en jeu l'enthalpie libre, ΔG, de Gibbs. La création d'un germe nécessite la création d'un volume et d'une surface, qui met en jeu deux énergies antagonistes : l'énergie de volume, apportée par la sursaturation de la solution, et l'énergie de surface résistant à la croissance du germe.
Si le germe est supposé sphérique de rayon R_p (m), l'enthalpie libre ΔG ($J.mol^{-1}$) est donnée par :

$$\Delta G = -\frac{4\pi R_p^3}{3V_m} kT\, ln(\beta) + 4\pi R_p^2 \gamma_{LV} \qquad (1.3)$$

avec k (J.K^{-1}) la constante de Boltzmann; T (K) la température du milieu, V_m (m^3) le volume d'une molécule dans le germe, γ_{LV} (Pa.m ou J.m^{-2}) l'énergie de surface entre la porosité et la matrice et β le degré de saturation.

Le premier terme correspondant à l'énergie de volume est le produit du nombre de molécules contenues dans le germe, par la différence de potentiel chimique. Le terme β, représentatif du degré de saturation, peut être exprimé dans le cas de la cavitation, c'est à dire d'une création de bulle gazeuse, par le rapport entre la pression de gaz p_{gaz} et la pression du liquide p_s, [Fletcher, 1993]. Dans le cas d'une rapide dépression, β augmente et ΔG diminue, ce qui favorise la création de bulle de gaz. Le second terme de l'expression (1.3) représente l'énergie de surface. La compétition entre ces deux termes est montrée à l'aide de la figure 1.9. La taille du germe critique, c'est à dire le rayon critique R_p^* (équation (1.4)) dit de Gibbs-Thomson-Freundlish), est obtenu à l'équilibre :

$$R_p^* = \frac{2V_m \gamma_{LV}}{kT \ln(\beta)} \qquad (1.4)$$

A la taille critique R_p^* le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'il gagne ($Rp > R_p^*$) ou qu'il perd ($Rp < R_p^*$) une molécule.
Le calcul de la barrière énergétique à franchir appelée enthalpie libre d'activation critique, pour créer une porosité est donné par l'équation (1.4) :

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{4}{3}\pi \left(R_p^*\right)^2 \gamma_{LV} \qquad (1.5)$$

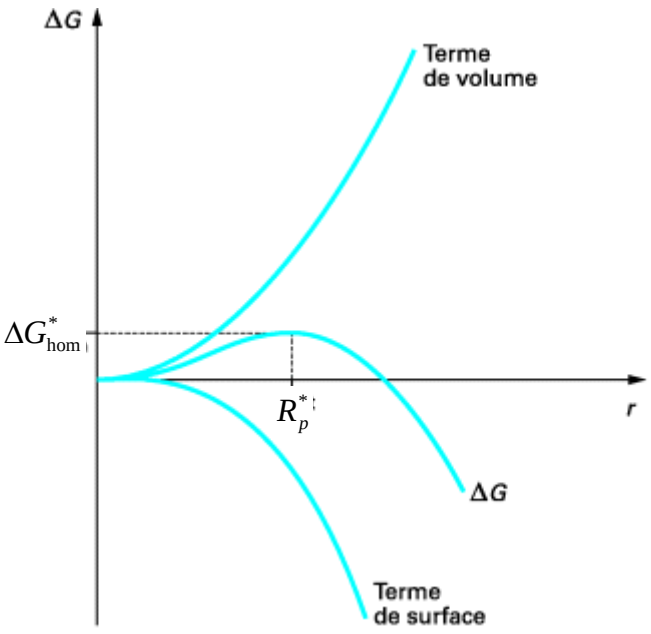


Figure 1.9 : Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe [Veesler et al.].

En combinant les équations précédentes, il est possible de montrer qu'une température élevée du système ainsi qu'une importante sursaturation en molécules génératrices de germe vont favoriser la nucléation : l'augmentation de T et β entraîne une diminution de R_p^*, et donc de ΔG_{hom}^*.
La vitesse à laquelle apparaissent les germes, appelée fréquence de nucléation, est le nombre de germes formés par unité de temps et de volume de fluide. Cette fréquence J_{hom} s'écrit dans le cas de la nucléation homogène par une loi similaire à une loi d'Arrhénius (1.6) :

$$J_{\text{hom}} = A_{\text{hom}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \qquad (1.6)$$

avec A_{hom} (nb.m^{-3}.s^{-1}) le coefficient cinétique.

Ce coefficient peut être modifié suivant la viscosité du fluide, pour prendre en compte la diminution de la fréquence de nucléation dans le cas d'un milieu très visqueux. Cette expression confirme le fait que plus la température du système est élevée, plus la fréquence de nucléation est élevée.

Le mécanisme de nucléation homogène décrit précédemment reste très rare en milieu industriel où il est impossible d'éliminer tous les corps étrangers (poussière, etc…). La nucléation va alors se développer de préférence au contact de ces corps étrangers, appelés substrats. On parlera de nucléation hétérogène. En supposant une géométrie sphérique du germe, la résolution des équations montre que le rayon de courbure du germe critique R_p^* pour la nucléation hétérogène est le même que celui donné par l'équation (1.4). En revanche, la barrière d'énergie à franchir appelée enthalpie libre d'activation critique de nucléation hétérogène $\Delta G_{hét}^*$ est fonction de l'angle de contact θ entre le germe et le substrat. Sa valeur est décrite par l'équation (1.7).

$$\Delta G_{hét}^* = f\,\Delta G_{\text{hom}}^* \quad \text{avec} \quad f = \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\theta + \frac{1}{4}\cos^3\theta \qquad (1.7)$$

$Cos\,\theta$ étant inférieur à 1, la barrière énergétique à franchir pour la création d'un germe est plus faible pour une nucléation hétérogène qu'une nucléation homogène. La nucléation hétérogène se fera donc plus facilement que la nucléation homogène et ce d'autant plus que le germe présentera une affinité avec le substrat (θ décroissant, meilleur mouillabilité).
Cette conclusion est confirmée par l'expression de la fréquence de nucléation hétérogène $J_{hét}$ (1.8) :

$$J_{hét} = A_{hét} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hét}^*}{kT}\right) \qquad (1.8)$$

Pour cette nucléation hétérogène, nous retrouvons les mêmes influences des paramètres opératoires (température, pression…) que pour la nucléation homogène.

La création de porosité par nucléation est une hypothèse très réaliste, notamment lors de la polymérisation. Le système subit alors une dépression, une augmentation de la température jusqu'à 180°C et les concentrations en espèces diffusantes peuvent considérablement

augmenter, en particulier si le préimprégné contient quelques résidus de solvant ou d'humidité, absorbés lors de sa phase de fabrication, ou de stockage. En revanche, la détermination expérimentale de certains paramètres développés dans ce paragraphe, tel que le coefficient cinétique $A_{hét}$ limite considérablement l'utilisation de ce modèle pour prévoir la fréquence d'apparition des germes en fonction de la température.

Une fois le germe formé sous des conditions thermodynamiques favorables, ou une fois la microcavité créée au sein du matériau par voie mécanique, leur stabilité, leur croissance ou leur dissolution va dépendre de plusieurs facteurs et notamment des paramètres imposés lors de la polymérisation.

I.6 Evolution de la taille de la porosité

I.6.1 Condition de stabilité

Après sa création, le nucléus gazeux sera à l'équilibre lorsque la tendance à minimiser l'énergie de surface est compensée par l'augmentation de pression à l'intérieur de la bulle. Le travail dW_1 qui tend à contracter la bulle résulte de la pression externe imposée p_{imp}, et de la tension superficielle γ_{LV} (1.9). Le travail dW_2 qui s'oppose à la contraction est dû à la pression du gaz interne à la cavité p_g (1.10). Ces travaux s'annulent à l'équilibre. L'équation de Laplace décrivant la condition d'équilibre d'une bulle de gaz dans un solide est ainsi obtenue (1.11):

$$dW_1 = 4\pi R_p^2 p_{imp} dR_p + 8\pi R_p \gamma_{LV} dR_p \quad (1.9)$$

$$dW_2 = 4\pi R_p^2 p_g dR_p \quad (1.10)$$

$$p_g - p_{imp} = 2\frac{\gamma_{LV}}{R_p} \quad (1.11)$$

La démonstration complète de cette loi peut être trouvée dans les travaux de Bruchon [Bruchon, 2004]. La différence de pression entre le gaz à l'intérieur de la bulle et le fluide à l'extérieur sera d'autant plus grande que la bulle est petite. L'équation de Laplace est très largement utilisée par de nombreux auteurs pour décrire l'équilibre mécanique d'une bulle de gaz au sein d'un milieu liquide. Son utilité sera mise en évidence dans le chapitre V lorsque la partie modélisation sera abordée. Toutefois, il faut noter dès à présent qu'il est très difficile de vérifier expérimentalement cette loi. Pour cela, il faudrait d'une part, isoler la bulle de toutes les autres sollicitations externes (gravité, poussée d'Archimède) hormis celles de la pression du fluide, afin de la rendre immobile, et d'autre part, mesurer la pression du gaz au sein même de la bulle sans en modifier la taille.

A présent, le système présenté par la figure 1.10, composé d'une cavité gazeuse venant d'être créée dans le liquide, et supposée être dans un état d'équilibre thermodynamique dicté par la loi de Laplace peut être considéré. Ce germe ayant été formé soit grâce à une rapide dépression au sein du liquide, soit grâce à un apport de chaleur, son comportement peut être étudié en fonction de l'évolution des ces deux conditions imposées au système.

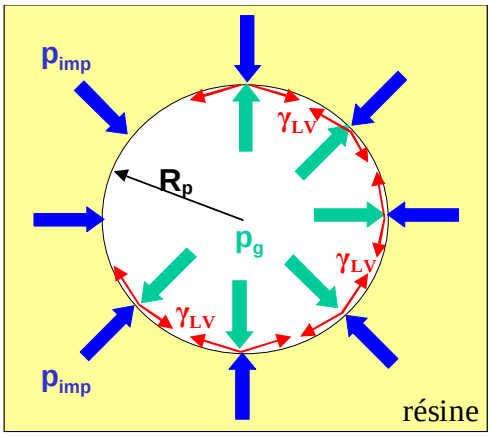


Figure 1.10 : Représentation schématique d'une bulle à l'équilibre placée au sein d'un fluide.

I.6.2 Comportement de la bulle de gaz en fonction de la pression du liquide

I.6.2.1 Cas général

En 1949, le comportement d'une bulle de gaz placée dans un liquide intéressait déjà certains chercheurs, comme l'atteste l'étude menée par Epstein et Plesset, [Epstein et al., 1949]. L'objectif de ces chercheurs était d'établir un modèle analytique permettant d'obtenir rapidement le diamètre de la bulle de gaz 'A' en fonction du temps, lorsque celle-ci apparaît dans un liquide sous saturé en espèce gazeuse dissoute 'A' ou sursaturé en 'A'. Ce modèle décrit les phénomènes de diffusion de l'espèce 'A' entre la bulle de gaz et la résine à travers l'interface des deux phases. Les premières courbes obtenues prédisent une croissance quasi linéaire du rayon de la porosité en fonction de la racine carrée du temps pour une solution sursaturée, et une dissolution parabolique dans le cas d'une solution sous saturée. L'effet de la tension de surface exercé à la surface de la bulle de gaz est aussi analysé. Comme mentionné au paragraphe 1.6.1, la dissolution de la bulle est ralentie ou inversement, sa croissance est accélérée si ce paramètre est négligé. Bien que quantitatifs, ces résultats restent issus d'une modélisation théorique, et il faut attendre les années 1990 et notamment l'étude menée par Wood, [Wood et al., 1994], pour vérifier et valider expérimentalement ce modèle dans le cas d'une résine bisphénol saturée en gaz dihydrogène (figure 1.11). Ce modèle sera détaillé ultérieurement dans le chapitre V.

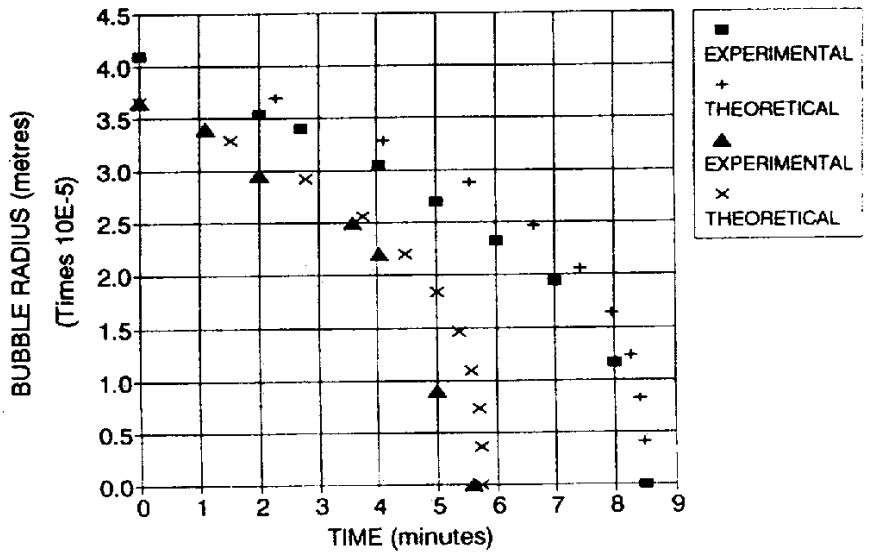


*Figure 1.11 : Vitesse de dissolution de la bulle en fonction de son rayon initial [Wood et al., 1994.***]**

D'abord en 1987 puis en 1997, Payvar [Payvar, 1987] et Kwak [Kawk et al., 1997] présentèrent un modèle bien plus précis reposant sur une méthode intégrale permettant d'estimer les transferts de matière qui contrôlent la croissance de la bulle lorsque le système est soumis à une dépression. Ce modèle nécessite cependant l'utilisation de moyens informatiques pour résoudre les équations différentielles non linéaires développées. Les avantages de cette étude sont dans un premier temps, de prendre en compte la dépression imposée au système pour créer la bulle, et dans un second temps, d'initier la modélisation à partir des phénomènes de nucléation à l'échelle microscopique pour ensuite s'intéresser à sa croissance à l'échelle macroscopique via les phénomènes de diffusion. Le temps mis par la bulle pour passer d'un état de germe à une bulle de taille macroscopique est estimé par le calcul. Ces résultats sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement et sensiblement plus précis que ceux calculés via le modèle d'Epstein, pour différents liquides organiques.
Enfin, un troisième type de modèle décrivant la croissance isotherme de la bulle par diffusion a été proposé par Arefmanesh [Arefmanesh, 1992] et amélioré en limitant certaines approximations par Venerus [Venerus et al., 1997], [Venerus, 2001]. Le profil complet de concentration de gaz dans le liquide autour de la bulle est déterminé à chaque incrément de temps. L'influence de ce paramètre est étudié par rapport aux approches précédentes et quelques différences sont observées au niveau des résultats : les solutions approchées précédentes sous-estiment la vitesse de croissance lorsque la cavité est à l'état de germe, et surestiment par la suite le rayon de bulle lorsque l'état permanent est atteint, notamment en raison de l'hypothèse implicite d'une alimentation illimitée en gaz dissout dans le liquide.

L'intégralité de ces modèles confirme néanmoins qu'une dépression appliquée au système favorise l'apparition de la phase vapeur dans le fluide et donc la croissance de la bulle.

I.6.2.2 Effets de la pression sur la porosité lors de la mise en œuvre du composite

Pour les procédés LCM, la résine liquide ne pourrait imprégner le renfort sec sans cette dépression qui favorise son déplacement au sein du réseau fibreux. En revanche pour les procédés de mise en œuvre des matériaux préimprégnés, la dépression appliquée entre le moule rigide et le vessie sert à évacuer l'excès de résine présent dans la pièce, à favoriser

l'application de la pression hydrostatique autour de l'outillage, mais surtout à évacuer les matières volatiles apparaissant lors de la réticulation du polymère.
Boey [Boey et al., 1992] a mis en évidence expérimentalement pour le moulage au contact, l'existence d'une dépression optimale voisine de 0,6 bar (figure 1.12 (a)). Cette dépression permet d'extraire une partie des matières volatiles et certaines porosités qui apparaissent près des bords de la pièce. En revanche, elle contribue à l'augmentation de la taille des cavités situées au cœur de la pièce, comme le montre la figure 1.12 (b). De plus, ces travaux [Boey et al., 1992], [Boey, 1995], ainsi que ceux de Tang [Tang et al. 1987] confirment toujours expérimentalement le rôle primordial de la pression hydrostatique appliquée sur la vessie de la pièce lors de la polymérisation en autoclave. Ce paramètre n'est pris en compte dans aucune des modélisations présentées précédemment. D'après les résultats de ces deux études, le taux de porosité décroît exponentiellement en fonction de la pression appliquée à la pièce. Cette dernière contiendrait un taux volumique de porosité inférieur à 5% si la pression appliquée lors de la polymérisation est supérieure ou égale à 5 bar (figure 1.12 (c)).

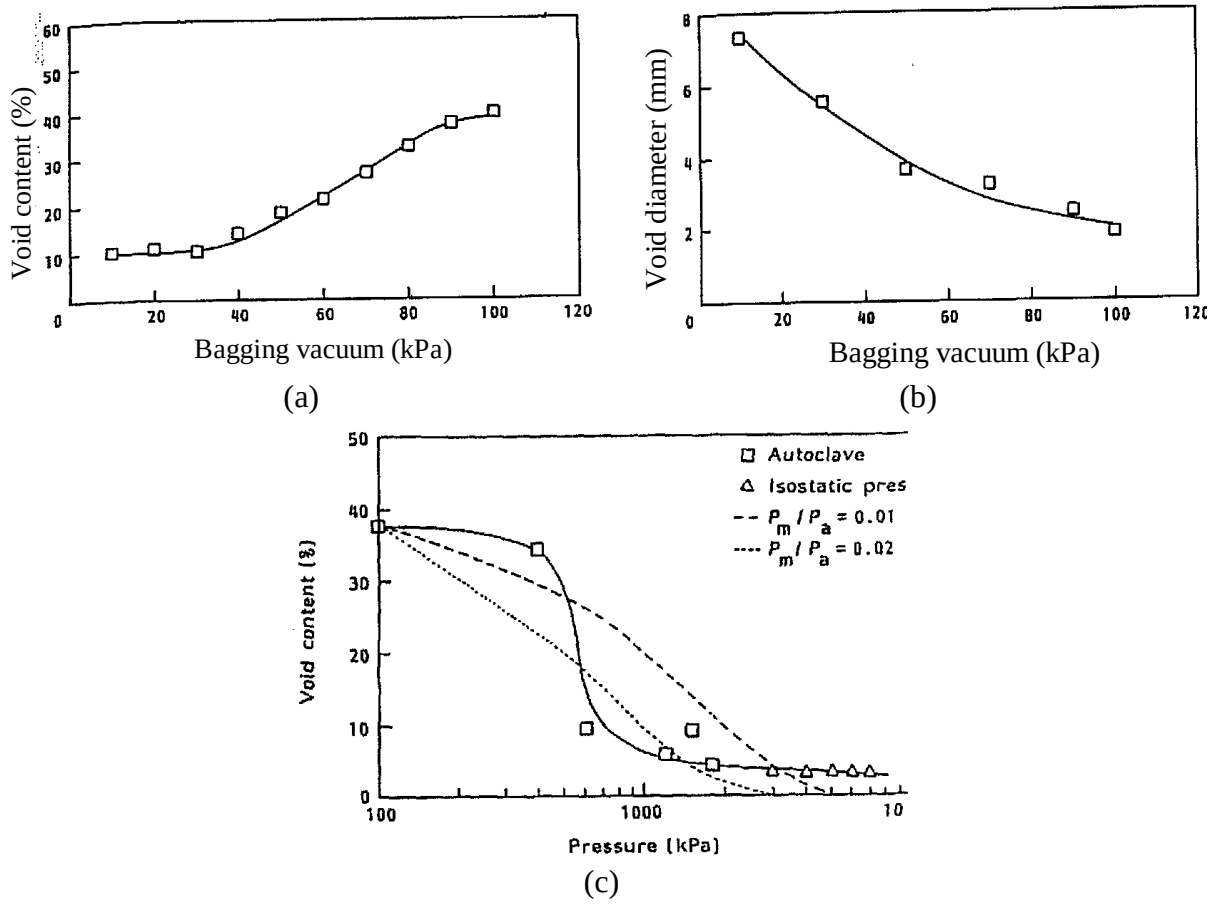


Figure 1.12 : Effet de la dépression et de la pression hydrostatique exercée lors de la polymérisation sur la taille et le taux volumique des porosités contenues dans un stratifié.

La pression imposée par la presse ou l'autoclave et la pression réelle dans la pièce ne sont pas identiques. Gutowski [Gutowski et al., Feb. 1987], [Gutowski et al., Jul. 1987] s'est attaché à mettre en évidence numériquement puis expérimentalement la différence de pression existant entre celle imposée par l'équipement de polymérisation et celle de la résine au sein de la pièce. Des écarts de pression supérieurs à 10% ont pu être mis en avant selon l'endroit de a mesure dans l'épaisseur de la pièce. De plus, ces travaux soulignent les conséquences que

peut provoquer l'application d'une pression trop importante sur la pièce. Le principal risque serait d'essorer toute la résine, et produire ainsi une pièce hors tolérance en taux de matrice.

La mise en œuvre de matériaux composites hautes performances nécessite dans la majorité des cas, l'application d'une pression couplée à une dépression. Ces deux paramètres doivent être optimisés en fonction des propriétés rhéologiques des matériaux tout au long de la polymérisation afin de limiter la croissance de la porosité.
Le paragraphe suivant s'intéresse au rôle majeur de la température dans la détermination du diamètre d'une bulle de gaz placée au sein d'un stratifié.

I.6.3 Comportement de la bulle de gaz en fonction de la température imposée au système

I.6.3.1 Cas général

La bulle de gaz est ici créée non pas à l'aide d'une dépression mais par augmentation de la température du fluide. En 1959, Scriven est l'un des premiers à développer les équations analytiques décrivant la croissance d'une bulle de gaz au sein d'un liquide via les transferts thermiques couplés aux transferts de matières [Scriven, 1959]. Toutes les hypothèses faites pour obtenir une solution analytique asymptotique sont clairement mentionnées, mais non discutées. De plus les tendances décrites par les courbes décrivant la croissance de la bulle en fonction de la température et du transfert de masse sont à vérifier expérimentalement. Bankoff reprend cette modélisation et l'étend à plusieurs situations rencontrées dans différents milieux industriels : l'ébullition, la cavitation, l'effervescence [Bankoff, 1966]. Il développe ainsi les équations exactes solvables numériquement, puis les solutions analytiques approchées permettant de prédire la taille de la bulle en fonction des conditions appliquées au système (surchauffe du liquide, températures uniformes et non uniformes du milieu) et de la composition du gaz de la bulle (monocomposant, bicomposant, vapeur d'eau, gaz divers)… Bien que pourvus de quelques résultats expérimentaux, ces travaux soulignent les difficultés rencontrées pour mesurer expérimentalement les vitesses de croissance de la bulle mais aussi les gradients thermiques au sein du fluide, principalement en raison des temps de mesure très courts et des dimensions des bulles généralement très petites.

I.6.3.2 Effets de la température sur la porosité lors de la mise en œuvre du composite

Pour le procédé de mise en œuvre par autoclave, les cavités rencontrées au sein de la matrice du composite ne sont pas formées à partir de la dégradation de la résine elle même, car sa température d'évaporation est supérieure à 200°C, limite qui n'est jamais dépassée dans le milieu industriel.
Néanmoins, la température agit directement sur les vitesses de déplacement des molécules diffusantes au sein de la structure. Wood [Wood, 1994] notamment, montre expérimentalement que le coefficient de diffusion augmente en fonction de la température selon une loi du type Arrhénius. La mobilité des espèces diffusantes est donc accrue lors d'une augmentation de la température, ce qui favorise la croissance ou la dissolution de la porosité selon l'orientation du gradient de concentration de ces espèces au sein du matériau.
L'augmentation de la température va donc, dans un premier temps, augmenter le nombre de nucléus potentiellement transformables en porosité de par son apport d'énergie permettant de

franchir plus facilement la limite ΔG^*. Dans un second temps, elle favorise la diffusion des espèces mobiles au sein du matériau contribuant ainsi à la croissance ou la dissolution de ces sites toujours via les phénomènes de diffusion.
Enfin, l'expansion thermique du gaz contenu dans la porosité induite par l'augmentation de la température n'est pas traitée ici de manière explicite mais est sous entendue. La loi des gaz parfait, appliquée indépendamment de la diffusion permet de prendre en compte ce phénomène, comme nous le verrons au chapitre V.

L'effet de la température reste cependant beaucoup plus étudié vis à vis de son impact direct sur les propriétés rhéocinétiques de la résine, plutôt que sur son influence vis à vis de la diffusion. Ces paramètres seront développés dans le chapitre II. En revanche, il est d'ores et déjà possible de souligner que de nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de définir les cycles de température et de pression optimaux à imposer au stratifié lors de la polymérisation, afin de limiter la présence de porosité et de préserver ses propriétés mécaniques.

I.6.4 Optimisations théorique et expérimentale du cycle de polymérisation pour minimiser le taux de porosité dans le composite

Deux études parallèles ont été menées dans les années 1980 pour tenter de répondre à la question suivante : 'comment décrire un procédé complexe mettant en jeu des transferts de masses, de chaleurs, et de quantité de mouvement simultanément à une réaction chimique dans un système multiphasé, le tout avec des conditions aux limites et des propriétés caractéristiques des matériaux variables en fonction du temps ?'
Loos et Kardos [Loos et al., 1983], [Kardos, 1997] arrivent à modéliser localement, à l'aide d'équations simples, la température, la pression, le taux de réticulation et la viscosité de la résine en fonction du temps et de la position considérée dans la pièce. Ce modèle simule aussi le compactage des plis, la quantité de résine évacuée hors de la pièce (essorage) ainsi que la taille des porosités, la pression et la température du gaz qu'elles renferment en fonction de leurs localisations et du temps. La porosité est dans un premier temps considérée sous sa forme stable décrite par l'équation de Laplace (1.11). La bulle est supposée déjà présente dans le matériau, avec un rayon suffisamment grand ($R_p > 100\ \mu m$) pour pouvoir négliger tout au long du calcul les forces de tension de surface par rapport aux forces de pression. L'état d'équilibre est alors présumé respecté pour les conditions de température et de pression classiques, imposées lors de la polymérisation de la résine. Par ailleurs, il est supposé que la porosité est principalement remplie soit de vapeur d'eau, soit d'air, soit d'un mélange de ces deux gaz. La vapeur d'eau proviendrait de l'humidité absorbée par le matériau durant sa phase de drapage. La croissance de la bulle est alors calculée à l'aide de la loi de Laplace mais aussi en fonction de la diffusion via les première et deuxième lois de Fick. Il est ainsi possible d'obtenir une simulation de l'évolution de la taille de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température et du taux d'humidité contenu dans le matériau, comme le montre la figure 1.13.

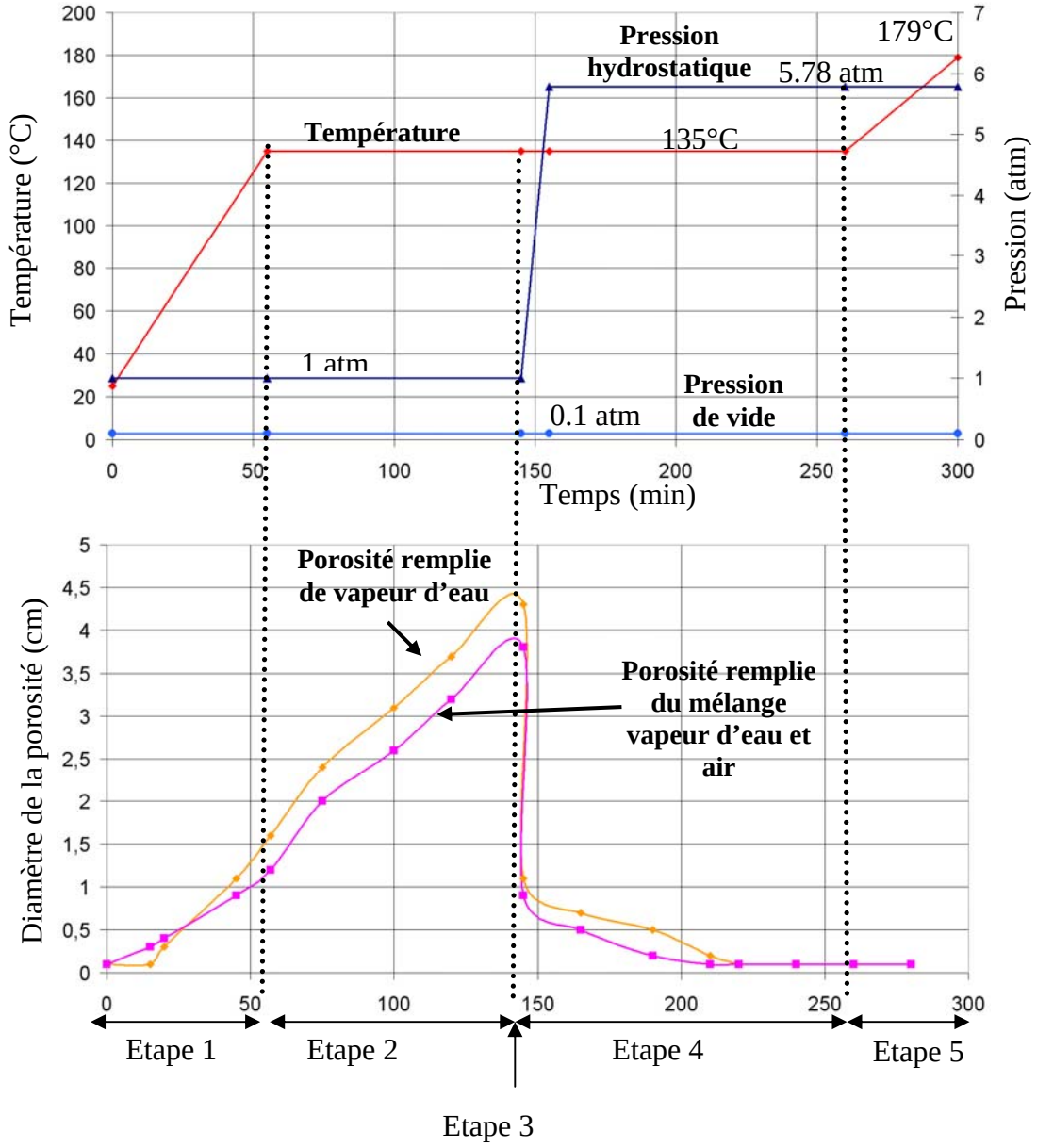


Figure 1.13 : Evolution de la taille d'une porosité en fonction de la pression hydrostatique, de la pression de vide, de la température et de la composition des molécules diffusantes.

Etape 1 : A pression constante mais sous une température ascendante, la diffusivité des molécules mobiles (eau, solvant) dans le matériau augmente de manière exponentielle avec la température. La bulle va donc croître exponentiellement majoritairement en raison de la diffusion mais aussi par expansion thermique.
Etape 2 : La pression, et la température sont constantes. Seuls les phénomènes de diffusion interviennent et contribuent à l'augmentation du volume de la cavité.
Etape 3 : La pression hydrostatique augmente très rapidement. Les auteurs font l'hypothèse que durant toute la montée en pression, la quantité de matière au sein de la bulle reste constante. La température étant aussi constante, la loi de Mariotte (1.12) permet alors de calculer les variations de diamètre de la porosité.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{soit} \quad d_2 = d_1 \left({p_1}/{p_2} \right)^{1/3} \tag{1.12}$$

avec p_i la pression du gaz dans la bulle à l'instant t_i, V_i (cm^3) et d_i (cm) son volume et son diamètre respectivement au même instant t_i.

En prenant pour pression de départ 0,1 atm et pour pression de palier 5,78 atm, le diamètre de la porosité décroît de 45 mm à 11 mm.

Etape 4 : Comme pour l'étape 2, la pression et la température restent constantes, mais l'application de la pression hydrostatique a inversé le gradient de concentration entre l'interface de la bulle et la résine. La dissolution des cavités est alors favorisée.

Etape 5 : De même qu'à l'étape 1 la température augmente, mais la forte valeur de la pression hydrostatique exercée sur la pièce favorise la dissolution plutôt que la croissance des porosités.

Les valeurs des diamètres de porosité obtenues au cours de cette simulation (> 10 mm) sont justifiées par l'auteur comme étant la cause des forces de croissance très importantes liées à la diffusion. Bien que comportant de nombreuses hypothèses, ce modèle donne une idée sur les phénomènes prépondérants et leurs importances lors du développement des porosités au sein d'un matériau lors d'un cycle de polymérisation. Le résultat principal mis en avant par ces deux études, conduit à préconiser l'application d'une pression suffisamment grande dès le départ du cycle de polymérisation afin d'inhiber la croissance de la porosité par minimisation des gradients de concentration en espèces diffusantes.

Plusieurs études expérimentales complémentaires sont venues conforter la justesse de ces modèles. La première, menée par Gu, [Gu et al., 2007] confirme qu'il existe un minimum de pression à appliquer au matériau dès le début du cycle afin de limiter la croissance des porosités. Ce minimum est calculé théoriquement en fonction de la température et de la nature du gaz contenu initialement dans le préimprégné (eau ou solvant). Les résultats expérimentaux semblent en accord avec les conclusions numériques, bien que le modèle développé repose sur les mêmes hypothèses que celles utilisées par Kardos.

Les seconde et troisième études confirment les résultats mis en valeurs par le code de calcul développé par Loos et relatif à l'optimisation des propriétés mécaniques de la pièce. Yokota [Yokota, 1978], Stringer [Stringer, 1989], Plo [Plo, 1992], et Zhang [Zhang et al., 2004], optimisent les cycles de température et de pression à appliquer à la pièce en fonction des propriétés rhéologiques de la résine. L'existence d'une plage de temps / température idéale à l'application de la pression est alors mise en évidence. Celle-ci est située quelques degrés au-dessus des températures favorisant l'évaporation des matières volatiles (mise en évidence par analyse thermogravimétrique ATG) et précède la réticulation de la résine. La viscosité du polymère est alors proche de sa valeur minimale (généralement inférieure à 100 Pa.s). L'application de la pression à cet instant précis permet d'évacuer l'excédent de résine hors de la pièce et par la même occasion, les porosités situées relativement proches des bords. L'utilisation d'une telle procédure améliore le compactage des différents plis du stratifié ainsi que ses propriétés mécaniques.

Enfin, White [White et al., 1996] démontre qu'il est possible de réduire le taux de porosité présent dans un matériau composite stratifié en polymérisant partiellement chacun de ses plis séparément, puis en les assemblant à l'aide d'une étape de post cuisson qui assure leur cohésion. Ce procédé donne de très bons résultats en terme de taux de porosité mais n'est économiquement pas très applicable, c'est pourquoi il n'est pas abordé plus en détail.

En résumé, la polymérisation d'une pièce en matériau composite haute performance à matrice époxy nécessite généralement l'application d'une dépression entre la vessie et la pièce, d'une pression extérieure sur cette vessie et d'une température de 180°C. Ces trois paramètres interviennent directement ou indirectement sur l'apparition, la croissance ou la dissolution de la porosité. Il est donc impératif de définir correctement les cycles de température et de pression à imposer à la pièce lors de cette polymérisation. Ceci peut se faire expérimentalement, à l'aide de plusieurs campagnes d'essais, mais cette option est relativement longue et coûteuse. La seconde option consiste à utiliser un modèle de calcul basé sur plusieurs équations couplées traduisant les différents phénomènes intervenant pendant la rigidification de la pièce. Ce modèle numérique permet alors d'obtenir les cycles de pressions et de température 'idéaux' à imposer à la pièce pour en optimiser ses propriétés mécaniques. Ces codes nécessitent en revanche de connaître un certains nombre de données intrinsèques au renfort et à la résine qui ne sont pas toujours faciles à déterminer.
La validation des cycles de température et de pression imposés lors de la polymérisation peut se faire en fonction du taux volumique de porosité contenu dans la pièce après réticulation de la résine.

I.7 Quantification de la porosité

Les difficultés d'observation et de quantification des porosités dans leur ensemble est un des facteurs limitant pour l'étude de leur formation et de leur influence. Ceci est vrai pour tous les types de matériaux composites : les matériaux composites organiques, céramiques ou métalliques. La recherche bibliographique sur ce point a mis en évidence de nombreuses méthodes d'analyse de la porosité. Cependant, seules quelques unes peuvent être utilisées pour quantifier ces interstices fermés, c'est à dire inaccessibles par des agents extérieurs (mercure, azote, argon…). Les plus utilisées sont la microtomograpie, les ultrasons, la dégradation chimique, et l'analyse d'image.

I.7.1 La micro-tomographie

La micro-tomographie est une technique d'analyse 3D très récente, fournissant une image volumique de la répartition du coefficient (μ) d'absorption linéaire des rayons X. Lorsque l'échantillon considéré est un multi matériau dont les constituants absorbent différemment les rayons X, il est possible d'extraire par segmentation une image 3D de la microstructure de ce matériau. Ainsi, Schell [Schell et al., 2006], obtient à l'aide de la microtomographie une cartographie 3D du réseau fibreux d'un matériau composite à renfort fibre de verre et matrice époxy. Ces mêmes travaux, ainsi que ceux de Saint-Martin [Saint-Martin, 2003] décrivent comment obtenir une cartographie 3D des porosités présentes dans ce matériau. Le pourcentage volumique de ces interstices est alors calculé avec précision. Des analyses morphologiques et de leurs répartitions au sein de la pièce peuvent ensuite être effectuées à partir de ces résultats.
Cette technique reste actuellement relativement onéreuse et surtout applicable à de très petits volumes pas forcément représentatifs de la pièce. Cette limitation en taille est liée au principe même de l'analyse mais aussi au très grand nombre de données générées par échantillon. Néanmoins, si les avancées technologiques en terme de capacité de calcul continuent de

s'accroître, cette technique pourrait être un moyen de contrôle qualité d'une pièce très intéressant, comme nous le verrons à la fin du chapitre IV.

I.7.2 Les ultrasons

Très utilisée dans le milieu industriel car non destructive, cette méthode permet d'analyser rapidement la totalité du volume d'une pièce et d'évaluer la quantité de porosité. En effet, la présence de porosité dans les matériaux en général vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores [Jeong et al., 1994], [Costa et al., 2001] et [Goueygou et al., 2009]. La comparaison d'amplitude entre le signal d'entrée et le signal de sortie donne une estimation de la quantité de porosités présentes dans la pièce peut être déterminée [Mascaro, 2006], [Liu et al., 2006].

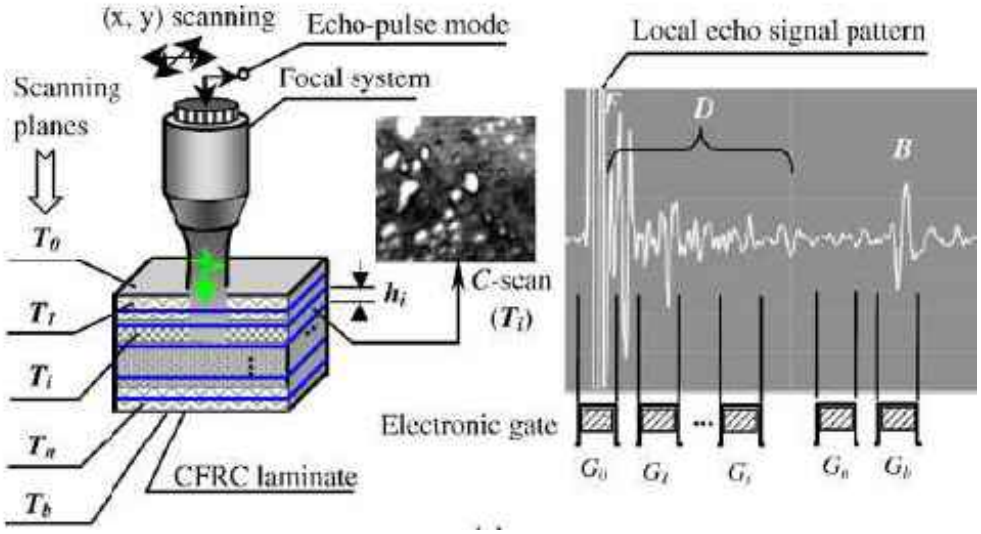


Figure 1.14 : Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée. Le graphe présenté correspond à des séries successives de C-Scan, avec F, D et B les réponses respectives données par la réflexion de l'onde sur la surface, l'intérieur et le fond de la pièce [Liu et al., 2006].

Cette technique repose sur la comparaison de l'atténuation mesurée sur la pièce par rapport à l'atténuation mesurée sur des éprouvettes étalons. Des estimations sur le taux volumique de porosité et sur l'homogénéité générale des pièces (répartition de la porosité, répartition de la matrice…) sont ainsi obtenues. Ce type d'analyse donne peu d'informations relatives à la répartition de la porosité dans l'épaisseur, à leurs morphologies, ni de valeur précise de leur taux volumique au sein de la pièce peuvent être avancées. Liu [Liu et al., 2006 (b)] arrive à localiser précisément quelques défauts de structures, dans un stratifié, à l'aide de pulsations ultrasoniques convergentes à très haute fréquence. Ces défauts doivent cependant être de dimensions spatiales supérieures à 60 µm² et situés à une profondeur supérieure à 80 µm, ce qui est largement plus grand que la taille des plus petites porosités observées. De plus, la conception et la quantification des défauts au sein des éprouvettes étalons peuvent amener quelques interrogations, car hormis la microtomographie, aucune méthode ne donne de valeur précise du taux volumique de porosité. Le chapitre IV s'attachera à développer une procédure pour s'approcher le plus possible à l'aide de l'analyse d'image du taux volumique de porosité.

I.7.3 La dégradation chimique

La dégradation chimique consiste dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau composite en mesurant, par exemple, la poussée d'Archimède exercée sur l'éprouvette placée dans de l'eau distillée. La balance de Mohr autrement appelée balance hydrostatique, peut être utilisée pour l'évaluation de ce paramètre, en suivant le protocole décrit par la norme NF EN ISO 1183. La masse de l'éprouvette en gramme est notée m_1 et son volume en cm^3 $V_{éprouvette}$.
Dans un second temps, le réseau fibreux du composite est séparé de la matrice soit par calcination, soit par dégradation chimique. La calcination consiste à chauffer l'échantillon sous air à haute température (ASTM D2734), pour provoquer la combustion et la vaporisation de la matrice. Contrairement au composite à base de fibre de verre, cette technique n'est pas adaptée pour mesurer le taux de porosité d'un composite à renfort en fibre de carbone. Le carbone réagit avec le dioxygène de l'air pour former du CO ou CO_2. Les fibres se volatilisent en même temps que la résine. Cette technique ne pourra donc pas être utilisée dans cette étude.
La dégradation par attaque acide se fait par voie chimique (dégradation du réseau polymère macromoléculaire à l'aide d'acide sulfurique concentré, d'eau oxygénée et de la température), et est détaillée par la norme NF EN 2564. Ce procédé est très employé dans le milieu industriel comme dans le milieu de la recherche. Cette technique sera utilisée par la suite afin de comparer les taux volumiques de porosité obtenus à l'aide de plusieurs méthodes différentes.

Une fois les fibres séparées de la matrice, elles sont pesées (m_2). Connaissant les densités des fibres (ρ_f) et de la matrice (ρ_r), il est alors facile de calculer le taux volumique de porosité, V_0 selon l'équation (1.13):

$$\frac{V_0}{100} = 1 - \frac{m_1 - m_2}{\rho_r V_{éprouvette}} - \frac{m_2}{\rho_f V_{éprouvette}} \qquad (1.13)$$

Cette technique destructive, nécessite le prélèvement d'échantillons représentatifs, et ne donne aucune information sur la répartition, ni sur la morphologie de la porosité. De plus, elle n'est pas très précise : une erreur de 1% sur les valeurs des densités de la résine ou de la matrice entraîne une modification de ± 0,5% (valeur absolue) sur le taux de porosité déterminé. La même erreur de mesure sur les masses m_1 ou m_2 induit une modification de ± 0,3% (valeur absolue) sur ce même taux.

I.7.4 L'analyse d'images

Les premières études utilisant l'analyse d'image et ayant pour but de quantifier le taux volumique d'un constituant par rapport au reste de l'échantillon ont été menées par le géologue A. Delesse au milieu du XIXième siècle. Ce procédé est donc le plus ancien et surtout le plus utilisé dans le milieu des matériaux, pour caractériser morphologiquement et quantitativement la porosité, notamment par les céramistes [Aliotti, 1996], [Redon et al., 1997]. Ces deux études détaillent l'intégralité des opérations à mener pour caractériser la microstructure d'une céramique ou d'un béton renforcé par des fibres métalliques.
La première étape concerne l'échantillonnage qui devra faire l'objet d'attention particulière car ce paramètre est essentiel pour valider et généraliser les résultats obtenus à l'intégralité de la pièce analysée [Russ et al., 1986]. Ensuite, la surface analysée de l'échantillon est préparée

par attaque chimique et/ou polissage [Scrivener, 1997], [Hoffmann et al., 1996]. L'attaque chimique n'est pas nécessaire pour les composites à matrice organique utilisés dans cette étude. L'acquisition des images à analyser se fait à l'aide de la technique la mieux adaptée à la détermination des paramètres étudiés. Elle dépend aussi de la nature du matériau analysé ainsi que de l'échelle de travail souhaitée. Les équipements les plus utilisés sont le microscope optique et le microscope électronique à balayage. Le premier, extrêmement répandu, est utilisé avec des grossissements allant jusqu'à X 100. Son utilisation est cependant limitée par la résolution en épaisseur (quelques microns) et nécessite ainsi d'avoir des surfaces d'échantillons très plates. Le second équipement permet d'atteindre des grossissements bien plus élevés (> X 50000) sans problème de planéité d'échantillon. L'échantillon doit néanmoins être conducteur, ce qui induit une étape supplémentaire de métallisation dans le cas des résines époxydes.
Une fois la micrographie acquise sous forme numérique, généralement à l'aide d'une caméra CCD (Charge-Coupled Device) et d'un logiciel adapté, l'image est traité afin d'en extraire les informations intéressantes, comme par exemple, le taux surfacique de porosité. Une étude statistique sur ces données généralise les résultats à l'ensemble de la pièce [Shen et al., 2006]. Les caractéristiques d'un matériau dans l'espace R^3 peuvent alors être obtenues à partir de mesures réalisées dans l'espace R^2 en utilisant les relations stéréométriques détaillées par Russ [Russ et al., 1986]. De la même façon, les taux surfaciques de porosité peuvent être extrapolés à des taux volumiques.

La grande majorité des études morphologiques des matériaux souligne les problèmes engendrés par la qualité de la préparation de l'échantillon avant l'analyse, liés à l'acquisition, au traitement de l'image et à la validité de la mesure et des résultats obtenus via cette méthode. Toutefois, la quantification de cette erreur reste un problème à part entière (chapitre XI du *Précis d'Analyse d'Image* [Coster et al., 1989])...

L'analyse d'image reste à ce jour la technique la plus fiable et la plus informatives (localisation, morphologie) sur la porosité. Elle se limite cependant à l'observation d'échantillons aux dimensions relativement petites, ce qui nécessite une réflexion sur l'échantillonnage. Le chapitre IV développera les études complémentaires traitant de la morphologie, de la localisation, de la procédure expérimentale et du traitement des résultats à adopter pour l'analyse des défauts dans un stratifié à matrice organique. Il abordera aussi ce problème de quantification de la porosité dans les matériaux composites carbone/époxy.

I.8 Conclusion sur la partie bibliographie

L'objectif de cette étude est d'améliorer la compréhension des phénomènes de création et de croissance de la porosité dans les matériaux composites à fibres de carbone et matrice époxy afin d'en minimiser leur taux volumique. L'étude bibliographique a mise en avant quelques pistes intéressantes à exploiter par la suite. La première est une approche mécanistique, relative à la création de la porosité par emprisonnement physique d'une poche de gaz entre les plis. La seconde concerne la création de ces cavités par nucléation sous des conditions thermodynamiques favorables.

Quelle que soit l'approche considérée, une fois créée, la bulle va grossir ou se dissoudre dans la résine sous l'influence de la pression hydrostatique, de la dépression et de la température. Les valeurs de ces trois paramètres, définies en fonction du temps lors de l'élaboration du cycle de polymérisation de la pièce, vont favoriser ou défavoriser des phénomènes physico-chimiques tels que la diffusion, la réticulation de la résine, l'expansion thermique ou la solubilisation du gaz dans le polymère. Il est donc primordial d'étudier conjointement les phénomènes de création et les phénomènes d'évolution en taille de la porosité en fonction de la température, de la dépression et de la pression hydrostatique imposées lors du cycle de polymérisation. Ceci sera fait expérimentalement, mais aussi numériquement par la modélisation des phénomènes influents sur la taille de la porosité lors de la polymérisation.

Parallèlement à ces travaux comportementaux, il est important de ne pas négliger l'aspect détection et quantification de la porosité une fois la pièce polymérisée. Cette partie de l'étude devra notamment se pencher sur la précision des procédures de détection et de quantification de ces défauts actuellement utilisées. L'optimisation de la technique par analyse d'image fera l'objet d'une étude détaillée destinée à établir un protocole expérimental fiable et reproductible. Ce protocole permettra de déterminer le plus précisément possible le taux volumique de porosité contenu dans une pièce en composite CMO, et éventuellement d'autres détails sur leurs morphologies.

Avant d'étudier ces différentes parties, les matériaux étudiés ainsi que leurs caractéristiques chimiques, physiques, et mécaniques sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre II

II. Présentation et caractérisation des matériaux composites de l'étude

II.1 Présentation des matériaux utilisés au cours de l'étude

Les matériaux utilisés dans cette étude sont couramment employés pour l'élaboration de structures primaires destinées à l'industrie aéronautique. Ces matériaux appartiennent à la famille des CMO haute performance et plus particulièrement, à la famille des CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) thermodurcissables.
Ces matériaux ont été livrés sous forme de nappes unidirectionnelles représentées à la figure 2.1.



Figure 2.1 : Rouleaux de nappe unidirectionnelle de fibres de carbone préimprégnées de résine époxyde R1

Le renfort de ces nappes se présente sous la forme de fibres de carbone unidirectionnelles, c'est à dire positionnées parallèlement les unes par rapport aux autres suivant la même direction. La matrice est principalement composée de polymères thermodurcissables mais pas exclusivement.
Pour des raisons de confidentialité, ces matériaux seront notés F1/R1 et F2/R1 par la suite. Ces préimprégnés sont donc formés à partir de la même résine R1 et de deux type de fibres F1 et F2.

II.1.1 Les fibres de carbone

Les fibres F1 sont classées dans la catégorie des fibres dites 'haute résistance' (HR), catégorie détaillée dans le tableau 1.1 du chapitre I. Leur diamètre est voisin de 7 µm. Ce type de fibre est plutôt employé dans la fabrication de pièce de structures secondaires et tertiaires.
Les fibres F2, de diamètre voisin de 5 µm, sont quant à elles, positionnées dans la catégorie des fibres dites à module intermédiaire (IM).
Le détail de la fabrication de ces fibres en fonction de leurs caractéristiques mécaniques (HR ou IM) a été développé au paragraphe I.1.1.

Peu d'informations ont été fournies sur l'ensimage de ces fibres pour cause de confidentialité. On peut simplement affirmer qu'une fois carbonisée, la fibre de carbone subit effectivement un ensimage physico-chimique afin de favoriser l'adhésion de la matrice organique. La nature de ce traitement physico-chimique aurait pu être une des causes d'apparition de la porosité. Suivant sa composition, l'ensimage peut créer des matières volatiles sous l'effet de l'augmentation de la température lors de la réticulation de la résine. Cependant la présence de porosité au sein même de la matrice, sans aucun contact direct avec les fibres permet d'écarter cette cause peu probable.

II.1.2 La résine époxyde modifiée

La résine R1 est une résine époxyde thermodurcissable modifiée de troisième génération. Elle est composée de différentes molécules comportant des groupements époxydes bi-, tri- et tétra-fonctionnels détaillés aux figures 2.2 à 2.4. Ces groupements vont réagir les uns avec les autres lors de la polymérisation pour former un réseau macromoléculaire tridimensionnel qui assure la rigidité de la structure. Cette réaction chimique appelée réticulation est thermiquement activée. La quantité d'énergie apportée lors de la polymérisation doit être minutieusement contrôlée car la réticulation est exothermique. Ainsi, un apport de chaleur trop important pourrait entraîner une dégradation de la matrice du composite, notamment pour les pièces dites épaisses (épaisseur supérieure à 10 mm) dans lesquelles la quantité de résine est très importante.
En plus des pré-polymères époxydiques, plusieurs adjuvants interviennent dans la formulation de la résine R1:

- Un durcisseur, présenté à la figure 2.5 qui favorise la réaction des différents sites époxydes entre eux.
- Un catalyseur, qui accélère la réaction chimique.
- Un ou plusieurs thermoplastiques, en quantité non négligeable et détectable par analyse d'image mais de composition inconnue. La présence de ces thermoplastiques améliore le comportement à l'impact de la pièce.

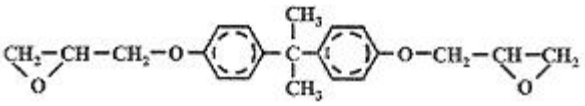


Figure 2.2 : Prépolymère bifonctionnel.

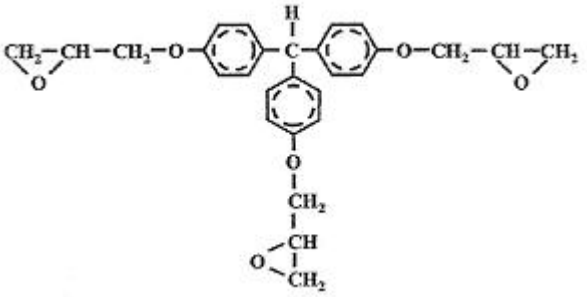


Figure 2.3 : Prépolymère trifonctionnel.

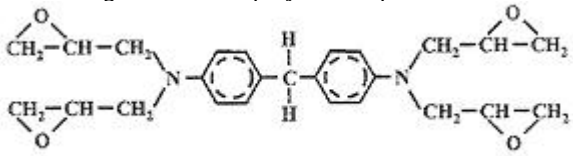


Figure 2.4 : Prépolymère tétrafonctionnel.

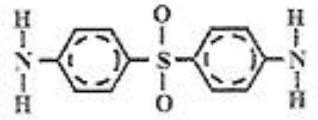


Figure 2.5 : Durcisseur.

La résine R1 est une résine de classe 180°C. Sa température de transition vitreuse, définie comme étant la température de transformation réversible d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux [Barrère et al., 1997], est voisine de 200°C.

II.1.3 Les préimprégnés

Un préimprégné est un semi produit constitué de renforts et d'une résine qui permet une mise en œuvre directe généralement par moulage, notamment pour les résines thermodurcissables [Billoët, 1993]. La répartition de la résine est homogène dans le matériau et les pourcentages massiques de renfort et de résine sont parfaitement contrôlés lors de la fabrication. En plus des avantages précédemment cités, la manipulation de ces semi produits est facilitée surtout lors de sa mise en œuvre, notamment grâce au pouvoir collant appelé pégosité (ou tack) de la résine. L'automatisation des étapes de découpe et de drapage de ce type de matériau est de plus en plus généralisée au sein des sociétés qui les utilisent.

L'imprégnation des fibres de carbone F1 et F2 par la résine R1 se fait par voie Hot Melt indirect autrement appelé voie film. Ce procédé schématisé sur la figure 2.6, consiste dans un premier temps à produire un film de résine R1 d'épaisseur en rapport avec le grammage final souhaité. Ce film est ensuite déposé sur un support en papier siliconé ou polyéthylène. Par la suite deux de ces films sont chauffés légèrement pour ajuster la viscosité de la résine et pressés de chaque côté de la nappe de carbone.

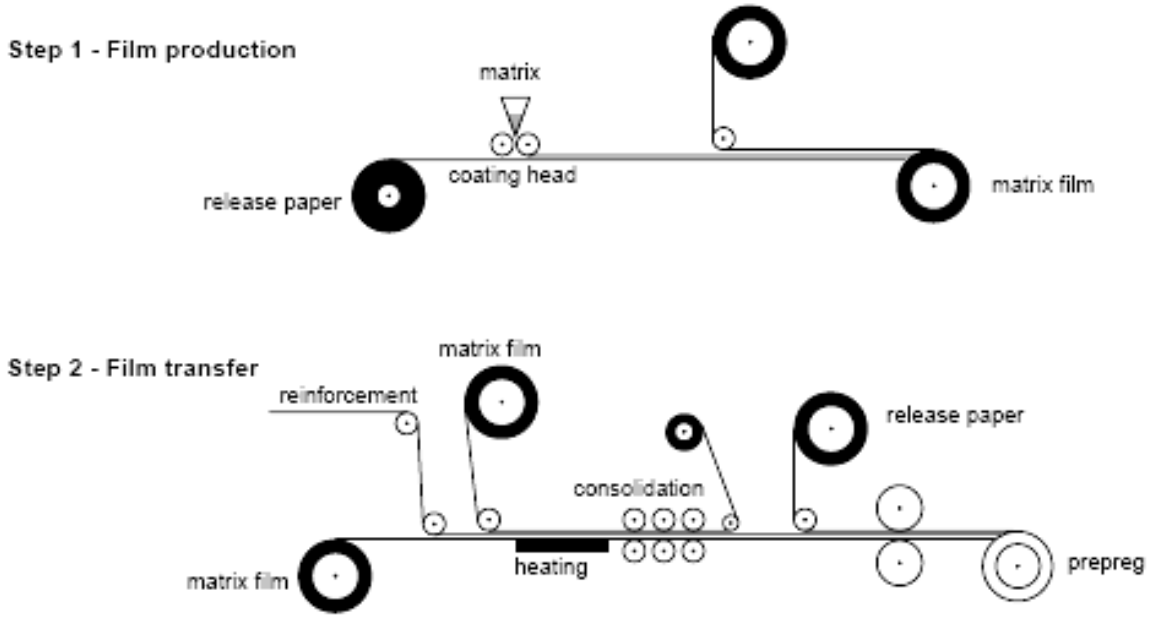
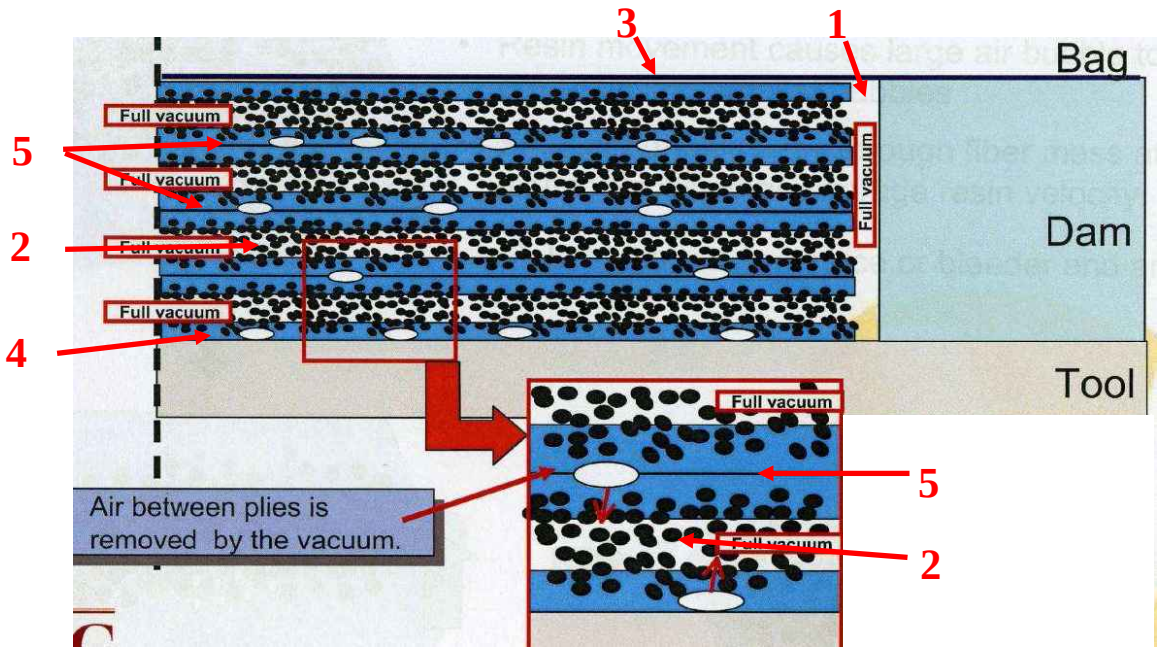


Figure 2.6 : Procédé d'imprégnation par voie hot melt indirect ou voie film du renfort unidirectionnel en fibre de carbone par la résine R1.

Suivant le type de fibre ; l'imprégnation diffère :

- imprégnation complète, à cœur des fibres F1,
- imprégnation partielle, limitée à la surface du pli des fibres F2.

Le cœur du pli du préimprégné F2/R1 ne contient donc pas de résine, ce qui peut constituer un avantage pour évacuer les bulles d'air emprisonnées lors de l'étape de drapage, comme le montre la figure 2.7. La partie sèche des fibres créée un chemin de circulation par où le gaz s'échappe vers la prise de vide via les produits d'environnement.



1. espace par où le gaz s'échappe vers la prise de vide,
2. tunnels d'aspiration,
3. surface en contact avec le moule souple,
4. surface en contact avec le moule rigide,
5. interplis.

Figure 2.7 : Evacuation des cavités gazeuses créées lors du drapage grâce à la pression de vide et à l'imprégnation en surface des plis de préimprégné [Nutt et al.].

Cet état d'imprégnation (à cœur ou en surface) est la principale distinction entre les deux préimprégnés utilisés dans cette étude. Vaara [Vaara et al., 2003] a mis en avant plusieurs essais simples pour vérifier le niveau d'imprégnation de la nappe préimprégnée (à cœur ou en surface). Il montre qu'une imprégnation partielle liée à une meilleure utilisation de la pression de vide peut effectivement permettre de réduire le taux de porosité présent en fin de polymérisation dans une pièce… Ces conclusions seront confirmées expérimentalement au cours du chapitre III.

Les plis imprégnés sont ensuite calibrés en épaisseur et en largeur et conditionnés sous forme de rouleau pour faciliter leur utilisation lors du drapage. Ces rouleaux sont stockés en chambre froide à –18°C afin de figer la réticulation de la résine et conserver sa pégosité.
Les préimprégnés sont toujours emballés dans des sacs étanches en polyéthylène avant d'être stockés au congélateur à – 18°C pour éviter les phénomènes de condensation sur les rouleaux de l'humidité présente dans l'atmosphère ambiante lors de la décongélation.
Une fois imprégné, les deux matériaux F1/R1 et F2/R1 deviennent des semi matériaux à durée de vie limitée.

- Le 'Tack Life' ou temps de travail, correspondant à la durée de conservation de pégosité optimale, est de 15 jours à 23°C. Cette durée correspond au temps pendant lequel le préimprégné aura suffisamment de tack pour être drapé sans problème d'adhérence entre les plis.
- Le 'Out Time' est la durée maximale pendant laquelle le préimprégné peut être manipulé à 23 °C, soit 30 jours.

- Le 'Out Time' est précédé par le 'Defrosting time' qui correspond au temps de décongélation du préimprégné c'est à dire environ 24h.
- Enfin, le 'Sheft life' de 12 mois, indique la durée maximale de stockage à – 18°C à partir du moment où la nappe a été imprégnée. Cette durée de vie limitée ainsi que les conditions de stockage très contraignantes sont les deux principaux inconvénients de ces matériaux, si on omet leurs prix relativement élevés.

Il est recommandé aux utilisateurs de préimprégné de manipuler ces matériaux dans une salle blanche, notamment lors de l'étape de décongélation, de découpe et de drapage. Cette chambre garantit une température de 22 ± 1°C, une humidité relative de 50 ± 5% et moins de 100 000 particules de poussière de taille inférieure à 0.5 µm par mètre cube d'air sous une pression de 30 Pa. Ces conditions permettent d'éviter au maximum la pollution le matériau et d'accroître ainsi la qualité de la pièce.

Si le processus de fabrication de ces semi matériaux est analysé dans le but de comprendre la formation de la porosité au sein du matériau, plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant :

- Emprisonnement de cavités gazeuses lors de l'imprégnation du renfort. Cette hypothèse est difficilement vérifiable. Le matériau étant non polymérisé, l'observation par microscopie optique ou électronique à balayage n'a pas donnée de résultat concluant.
- Présence de solvant dans la résine lors de l'imprégnation. Cette hypothèse sera vérifiée dans la troisième partie de ce chapitre, à l'aide de la mesure du taux de matière volatile contenue dans un préimprégné.
- Absorption d'humidité par la résine lors de sa mise en œuvre.
- Mauvaises conditions de stockage (température, temps, étanchéité de la poche en polyéthylène thermo-soudée…).

Ces deux dernières hypothèses seront analysées en détail dans le chapitre III.

Il est nécessaire, lors de la réception des rouleaux de préimprégné de faire un contrôle qualité afin de vérifier que les produits fournis correspondent bien au cahier des charges imposé par le client.
Ce contrôle qualité a été effectué sur chacun des rouleaux utilisés lors de cette étude. Il est succinctement détaillé dans la deuxième partie de ce chapitre afin de définir précisément les principales propriétés du préimprégné et du stratifié une fois polymérisé. Ces propriétés serviront de références dans toute la suite de l'étude.

II.2 Caractérisation de type contrôle réception des préimprégnés

Chaque société cliente ayant un cahier des charges spécifique pour chaque type de matériaux, les essais qui seront présentés dans cette partie ne sont pas généralisables à tous les préimprégnés.
Pour cette étude, les opérations de contrôle qualité effectuées par la société Airbus Opération S.A.S. sur les deux types de préimprégnés cités dans le paragraphe précédent ont servi de référence.
En général le contrôle réception d'un matériau composite est divisé en deux parties : une partie pré-polymérisation, où le grammage du préimprégné, ses teneurs massiques en matière volatile, en fibre et en matrice sont déterminés à l'aide d'essais physico-chimiques. Une seconde partie, post-polymérisation consiste à caractériser les principales propriétés mécaniques des stratifiés mis en œuvre à partir du préimprégné.
L'objectif de cette étude étant d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à la porosité dans le stratifiés, seuls les mesures ayant un rapport plus ou moins proches avec ces défauts seront développés, à savoir :

- La détermination du taux massique de matière volatile présent dans le préimprégné. Cette matière volatile est susceptible de s'évaporer sous l'effet de la température lors de la polymérisation pour former les défauts de porosité.
- La détermination de la teneur massique et volumique en fibre et en résine dans le stratifié, ainsi que la teneur volumique en porosité. Cet essai définira les valeurs de référence des taux volumiques de porosité obtenus pour chaque matériau sur plaque mince (< 10 mm) après un cycle de polymérisation standard.
- Enfin le dernier paramètre intéressant à évaluer concerne la rhéo-cinétique de la résine. Ce paramètre est utilisé dans le chapitre V relatif à la modélisation, d'où la nécessité de déterminer à la fois la viscosité et le taux de réticulation de la résine en fonction du temps et de la température. La validité de la modélisation proposée pour simuler ce paramètre tout au long de la polymérisation sera discutée à la fin de cette partie.

II.2.1 Teneur en matière volatile du préimprégné

Il est important de connaître la teneur en matières volatiles du préimprégné car ce paramètre donne des indications sur les cycles de température et de pression et sur les produits d'environnement à utiliser lors de la polymérisation. Par exemple, si le taux massique en matière volatile est important, c'est à dire supérieur à 1%, la pression hydrostatique devra être appliquée sur la pièce quelques minutes après l'évaporation de tous ces solvants pour favoriser leur évacuation hors de la pièce.
Ce test consiste à mesurer la perte de masse d'un morceau de préimprégné de 100 cm² avant et après un étuvage de 15 minutes à 160°C. La température de l'étuve doit être égale à la température ambiante au départ de l'essai afin de ne pas emprisonner de matière volatile par une réticulation très rapide de la résine. Cet essai ne pourra en revanche pas donner d'indication sur la température d'évaporation et donc sur la nature de la (des) matière(s) volatile(s) présente(s) dans la résine.

En suivant ce protocole expérimental répété pour 5 éprouvettes différentes par matériau, les valeurs moyennes suivantes ont été obtenues : 0,35 ± 0,07% de teneur massique en matière volatile pour la F1/R1 et 0,5 ± 0,03% pour la F2/R1. Ces teneurs massiques résumé dans le tableau 2.1 sont relativement faibles par rapport à d'autres nappes imprégnées par voie solvant [Naganuma et al, 2009]. La masse surfacique ainsi que le taux de résine évalués pour ces deux nappes sont donnés à titre indicatif.

Type d'essai	F1/R1	F2/R1
Teneur en matière volatile	**0,35 ± 0,07 %**	**0,5 ± 0,03 %**
Masse surfacique (g/m²)	406 ± 2	404 ± 3
Taux massique de résine	33 ± 2 %	37 ± 1 %

Tableau 2.1 : Résultats des essais physico-chimiques effectués sur les préimprégnés avant polymérisation.

<u>Remarque</u> : Les compositions des matières volatiles évaporées peuvent être déterminées si ces gaz sont recueillis et analysés par chromatographie ou par analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Quelques tests on été effectués en utilisant un équipement d'analyse thermogravimétrique relié à un appareil d'IRTF. Nous avons ainsi espéré déterminer la nature des gaz évaporés en fonction de la température imposée à l'échantillon, et ainsi identifier la nature du gaz pouvant créer certaines porosités. La quantité maximale d'échantillon utilisable pour ce type d'expérience (< 10 mg) est cependant trop faible pour obtenir des résultats exploitables. La nature exacte de ces gaz n'a donc pas pu être déterminée.

II.2.2 Taux de porosité

En plus des éprouvettes destinées aux essais mécaniques, 6 échantillons de dimensions 10x20x2 mm sont débités dans la plaque unidirectionnelle. Ces échantillons sont destinés à la mesure du taux de porosité par attaque acide, en suivant la procédure développé rapidement au paragraphe 1.7.3.
Les masses volumiques de la résine R1 et des fibres F1 et F2 ont été déterminées en fonction des données fournisseurs.
Les taux volumique de porosité obtenus présentés par le tableau 2.2 permettent de valider la bonne qualité des pièces polymérisées. Ils sont en effet inférieurs à 2%, limite à partir de laquelle les pièces structurales sont rebutées. Les valeurs non négligeables des écarts types peuvent être interprétées par une hétérogénéité de composition en matrice et en fibre au sein de la pièce. Ceci est particulièrement vrai pour la F2/R1. L'imprécision intrinsèque à la méthode par attaque acide est aussi une des causes génératrice d'écart type important, conformément aux conclusions de la norme NF EN 2564.

	Masse volumique éprouvette (g/cm^3) ρ_c	**Teneur massique de fibres (%)** M_f	**Teneur massique de résine (%)** M_m	**Taux volumique de fibres (%)** V_f	**Taux volumique de résine (%)** V_m	**Taux volumique de porosité (%)** V_0
Moyenne F1/R1	**1,584**	**68**	**32**	**59,6**	**40,0**	**0,4**
Ecart type	0,005	0,5	0,5	0,6	0,50	0,2
Moyenne F2/R1	**1,570**	**67**	**33**	**58,6**	**40,3**	**1,1**
Ecart type	0,009	1,6	1,6	1,7	1,8	0,3

Tableau 2.2 : Teneur massique et volumique de résine, de fibre et de porosité dans les stratifiés.

En plus du taux volumique de porosité, cet essai permet d'obtenir quelques renseignements concernant la résine. En effet, le fournisseur mentionne des taux massiques en résine dans ces matériaux voisins de 35%. Or les résultats du tableau 2.2 quantifient des teneurs massiques de résine après polymérisation de 33±1,5% pour la F2/R1 et 32±0,5% pour la F1/R1. Ceci montre que la quantité de résine évacuée hors de la pièce durant l'étape de polymérisation est très faible. Cette perte de masse, appelée 'flot' caractérise la capacité qu'à la résine à s'écouler hors du stratifié durant sa phase de réticulation. La pression peut être appliquée en début de cycle de réticulation sans problème d'essorage.

II.3 Caractérisation du comportement cinétique et rhéologique de la résine lors de sa réticulation

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser puis d'identifier un modèle cinétique de réticulation de la réaction chimique de la R1, ainsi que son comportement rhéologique en fonction de la température imposée et du temps lors de la polymérisation. Cette modélisation permettra de définir des plages de temps-température-transformation (diagramme TTT, [Mounif et al., 2008]) pour lesquelles les préimprégnés à base de résine R1 peuvent être mis en œuvre. Elle permettra de calculer le taux de réticulation théorique de la matrice en fin de polymérisation, toujours en fonction du temps et de la température imposés. Comme la réaction chimique de polymérisation est exothermique, il n'est pas possible d'imposer rapidement au système des températures élevées. Les risques d'emballement de la réaction pourraient engendrer des endommagements irréversibles au sein des pièces épaisses où la quantité initiale de résine est très importante.
Il est donc important de caractériser la cinétique de réaction de la résine afin de trouver le meilleur compromis entre la durée du cycle de cuisson et la température à imposer lors de la polymérisation pour favoriser la réaction de réticulation tout en contrôlant son exothermie. Cette caractérisation est réalisée à partir d'essais effectués uniquement sur de la résine seule et non sur du préimprégné.
Au préalable, une présentation bibliographique ciblée sur ce thème permet de présenter quelques études et quelques modèles rhéologiques pertinents pour ce travail.

II.3.1 Etat de l'art des modélisations rhéo-cinétiques des résines époxydes

L'obtention de pièce de qualité, c'est à dire ayant des propriétés mécaniques optimales pour des éléments de structures, nécessite une excellente maîtrise des aspects thermiques, de la rhéologie du système et du procédé de mise en forme. Une abondante littérature fait état des recherches entreprises dans les deux premiers domaines pour les résines époxydes.
Au niveau de la caractérisation thermique des résines époxydes, les travaux de Kamal et Sourour [Kamal et al., 1973], [Sourour et al., 1976] font office de références. Ces deux chercheurs ont mis en avant un modèle cinétique décrit par l'équation (2.1). Celui-ci permet de déterminer la vitesse de la réaction chimique de réticulation en fonction du temps et de la température lors d'une polymérisation isotherme de la résine.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^{m}(1-\alpha)^{n} \qquad (2.1)$$

avec α le taux de réticulation, ou la fraction de groupements moléculaires époxydes ayant réagi à l'instant t défini par l'équation (2.2), m et n, deux constantes indépendantes de la température et k un paramètre caractéristique de la cinétique de réaction dépendant de la température suivant une loi de type Arrhenius.

$$\alpha = \frac{H_R}{H_t} \tag{2.2}$$

avec H_R (J), l'énergie thermique dégagée par la résine entre le début de réaction et l'instant t considéré, H_t (J) l'énergie totale dégagée par l'échantillon lors d'une transformation chimique complète.

A l'aide des mesures effectuées par DSC (Differential Scanning Calorimetry), il est possible de déterminer l'énergie thermique instantanée H_R dégagée par l'échantillon de résine lors de sa réticulation exothermique. Ce modèle cinétique est en bonne adéquation avec les mesures expérimentales effectuées sur deux systèmes de polymères thermodurs différents : un polyester insaturé et une diamine aromatique couplée avec de l'époxyde. Ce modèle est par la suite soit repris directement pour modéliser la cinétique de réticulation d'autres polymères thermodurs [Montserrat et al., 1999], soit modifié pour prendre en compte d'autres phénomènes chimiques [Karkanas et al., 2000(a)].
Bailleul [Bailleul et al., 1996], [Bailleul et al., 2003] a cherché à modéliser la cinétique de réaction d'une résine époxyde utilisée dans le milieu aéronautique. Son approche, plus généraliste que Kamal, propose une loi empirique reposant sur un découplage des phénomènes :

- liés à la température ; modélisés par une loi Arrhènienne et représentés par la fonction *K(T)* ;
- liés à l'avancement de la réticulation ; modélisés par une fonction polynomiale $G(\alpha)$.

Cette loi a par la suite, fait l'objet d'amélioration [Msallem et al., 2008], pour devenir celle présentée par l'équation (2.3). Elle a été utilisée avec succès pour améliorer le cycle de température imposé lors de la polymérisation d'une pièce épaisse, afin d'obtenir un taux de réticulation uniforme en épaisseur.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} K(T)G(\alpha) & si \quad T > T_g \\ 0 & si \quad T < T_g \end{cases} \qquad \begin{aligned} G(\alpha) &= \sum_{i=0}^{i=7} b_i \alpha^i \\ K(T) &= K_{ref} \exp\left(-A\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right) \end{aligned} \tag{2.3}$$

avec T_{ref} (K), la température de référence, A une constante adimensionnelle, K_{ref} (s^{-1}) une constante liée à la cinétique de réaction, b_i les coefficients de la loi polynomiale, et T_g (K) la température de transition vitreuse.

Ce type d'approche, reposant sur un découplage des phénomènes de température et des phénomènes liés à l'avancement de la réaction, a aussi été développé par Skordos [Skordos et al., 2001]. Ses résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement pour la résine RTM6 ainsi que pour une autre résine de référence commerciale non détaillée au comportement rhéologique très similaire à la R1 [Msallem et al., 2009]. Bien que ne nécessitant aucune information chimique sur la composition de la résine, cette méthode requiert l'élaboration d'un algorithme d'optimisation pour déterminer les deux fonctions *K(T)*, $G(\alpha)$.
Une grande majorité des lois développées pour modéliser la cinétique des réactions chimiques des polymères thermodurcissables est résumée par Halley [Halley et al., 1996] en fonction de la nature des monomères. Cette synthèse présente aussi les plus importantes lois rhéologiques

utilisées pour modéliser la viscosité de la résine en fonction du temps, du taux d'avancement et de la température.

La loi la plus simple (2.4) est développée par Mussatti [Mussatti et al., 1973] : .

$$\eta = \eta_\infty \exp(kt) \tag{2.4}$$

avec η (Pa.s) la viscosité du polymère, η_∞ (Pa.s) une constante, k (s^{-1}) une constante indépendante de la température, et t (s) le temps.

Il est alors très facile de trouver la valeur des différents paramètres en traçant ln(η) en fonction de t pour différentes températures. Les résultats sont concluants mais ne sont pas applicables à tous les types de résines époxydiques. En effet ils ne tiennent pas compte du changement de phase de la résine autour du point de gel. Ce modèle a alors été amélioré pour devenir le modèle dit d'Arrhenius d'ordre n :

$$n\eta = n\eta_\infty + \frac{E_{a\eta}}{R_b T} + \int k_\infty \, exp\left(\frac{E_{ak}}{R_b T}\right) dt = n\eta_\infty + \frac{E_{a\eta}}{R_b T} + K\alpha \tag{2.5}$$

avec n l'ordre de la réaction chimique, η_∞ (Pa.s) une évaluation de la viscosité de la résine entièrement réticulée, $E_{a\eta}$ (J/mol), l'énergie d'activation visqueuse, k_∞ *et* K des constantes cinétiques, et E_{ak} (J/mol) l'énergie d'activation cinétique.

De nombreuses études utilisent ce modèle pour obtenir les variations de la viscosité des systèmes polymères époxydes : [Lee et al., 1982], [Buggy et al., 1996], [Theriault et al., 1999], [Lee et al., 2000], [Laza et al., 2005]. Ce modèle reste cependant très empirique et difficilement utilisable car les énergies d'activations intervenant dans son expression sont dépendantes du taux de réticulation [Yousefi et al., 1997].
L'équation de Williams-Landel-Ferry exprimée par l'équation (2.6) est aussi la base d'un grand nombre de lois rhéologiques.

$$\eta = \eta_S \exp\left(-C_1 \frac{T - T_S}{C_2 + T - T_S}\right) \tag{2.6}$$

avec η (Pa.s) la viscosité du polymère, T_S (K) une température de référence, C_1 et C_2 (K) deux constantes universelles et η_S (Pa.s) la viscosité de la résine à la température T_S (K).

Cette loi présente l'avantage de prendre en considération les phénomènes de modification de structure du polymère intervenant autour de sa transition vitreuse. En effet, T_S est généralement choisie égale à la température de transition vitreuse du polymère, pour utiliser les valeurs suivantes des constantes C_1 et C_2 : $C_1 = 17{,}44$ et $C_2 = 51{,}6$ K. Cette équation reste cependant valable quasi exclusivement pour observer le comportement mécanique dynamique de la résine dans l'intervalle T_g et $T_g + 50°C$. En modifiant quelque peu son expression, Karkanas [Karkanas et al., 2000(b)] a réussi à modéliser entièrement le comportement rhéologique d'un système Epoxy/Amine. Les constantes C_1 et C_2 sont en revanche modifiées en deux fonctions dépendantes de la température.

Enfin, le dernier modèle développé par Castro et Macosko [Castro et al., 1980] utilise les informations cinétiques du modèle de Kamal et Sourour pour déterminer en premier les variations du taux de réticulation de la résine α, notamment autour de son point de gel, puis d'utiliser ces informations pour le calcul de la viscosité selon la relation suivante :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{A+B\alpha} \tag{2.7}$$

avec η (Pa.s) la viscosité du polymère, η_0 (Pa.s) la viscosité à l'instant initial, α_{gel} le taux de réticulation de la résine au point de gel, et *A* et *B* deux constantes.

Ce type de modèle est très utilisé pour simuler le comportement rhéologique des résines polymérisées très rapidement par RIM (Reaction Injection Molding) [Yousefi et al., 1997].

II.3.2 Etude cinétique de la réticulation de la résine R1

II.3.2.1 Analyses calorimétriques différentielles à balayages expérimentales

Les essais DSC ont été réalisés sur une DSC de TA Instrument de type Q100 représentée à la figure 2.8. Elle peut imposer des températures allant de – 60°C jusqu'à 500°C, sous balayage de diazote.



Figure 2.8 : Equipement utilisé pour faire les analyses DSC.

Les échantillons de résine époxyde pure sont prélevés dans un film épais de résine (5 mm) préalablement décongelé dans son emballage étanche, à l'aide d'un emporte pièce de façon à obtenir des masses de matériau reproductibles, inférieures à 7 mg.

II.3.2.2 Exploitation des données DSC obtenues après balayage en température

Les premières analyses DSC non isothermes ont été réalisées à partir de trois rampes de température différentes : 3, 5 et 10°C/min. L'échantillon est chauffé de la température ambiante (environ 20°C) jusqu'à 300°C.
La chaleur totale de réaction H_T (J) est alors calculée en deux étapes. La première consiste à soustraire du signal obtenu les valeurs mesurées dans exactement les mêmes conditions mais avec une capsule vide, appelé signal «blanc ». Une fois cette soustraction effectuée, l'aire du pic exothermique très prononcé obtenu autour de 180°C et hachurée sur la figure 2.9 est intégrée à l'aide d'une méthode classique telle que la méthode des trapèzes. La ligne de base par rapport à laquelle se fait l'intégration est une droite passant par les points A et B d'abscisse 20 min et 38 min, droite représentée en pointillé sur la figure 2.9. Ce choix est cependant critiquable et peut amener quelques imprécisions sur les résultats à venir, comme le montre les études faites par Kretzschmar [Kretzchmar et al., 1989] et Bandara [Bandara, 1986]. L'utilisation de cette droite reste néanmoins conforme à ce que préconise le logiciel TA Universal Analysis® d'exploitation des résultats développé par le fournisseur de la DSC.
Les courbes expérimentales font apparaître la présence, un peu après 25 min, d'un petit pic endothermique de flux de chaleur. Celui-ci pourrait être représentatif de la fusion ou de la cristallisation d'un composé secondaire (thermoplastique) présent dans la résine. Le peu d'information disponible sur la composition chimique de la résine ne permet toutefois pas d'expliquer avec précision la présence de ce pic endothermique. Ce dernier masque une partie de l'énergie dégagée au début de la réticulation de la résine, ce qui perturberait la valeur finale d'énergie massique dégagée par l'échantillon. Dans cette étude, le choix a été fait de négliger cette partie de courbe en procédant à un lissage avant intégration.

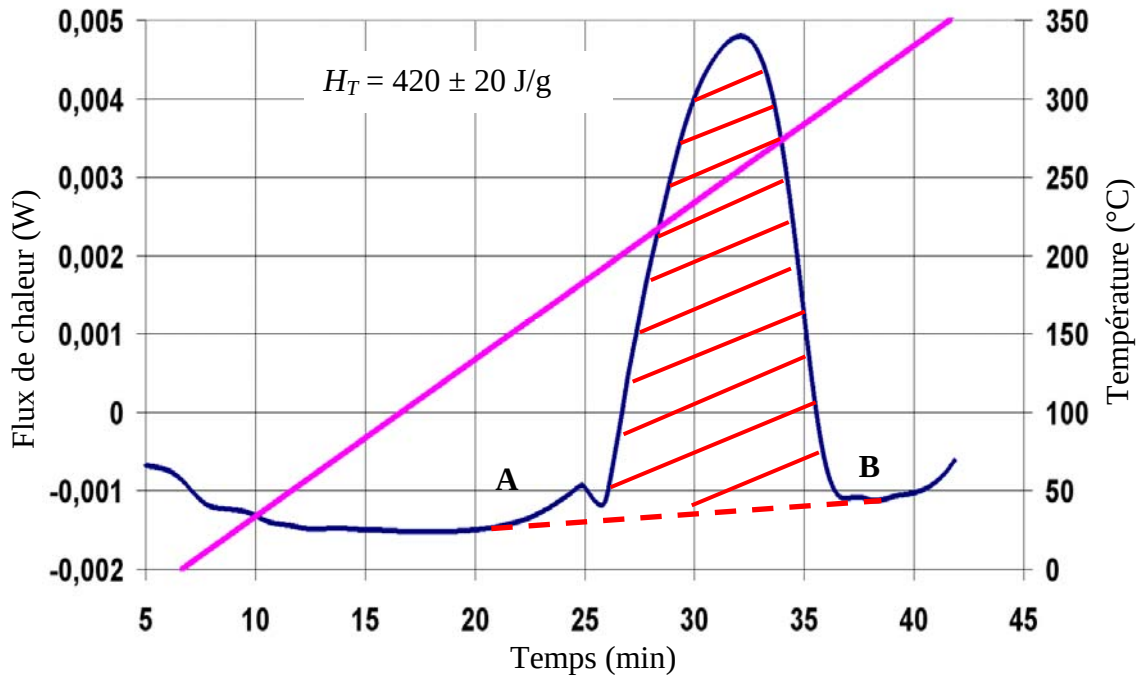


Figure 2.9 : Détermination de l'énergie massique dégagée lors de la réaction de polymérisation totale d'un échantillon de résine R1.

II.3.2.3 Exploitation des données DSC Isothermes

Dans une deuxième campagne d'essais, des DSC isothermes ont été réalisées pour 6 températures différentes, depuis 160°C jusqu'à 210°C, tous les 10°C (figure 2.10). La courbe obtenue pour l'isotherme 190°C montre un défaut d'étalonnage de la DSC, les données correspondantes ne seront pas prises en compte dans la suite de l'étude.

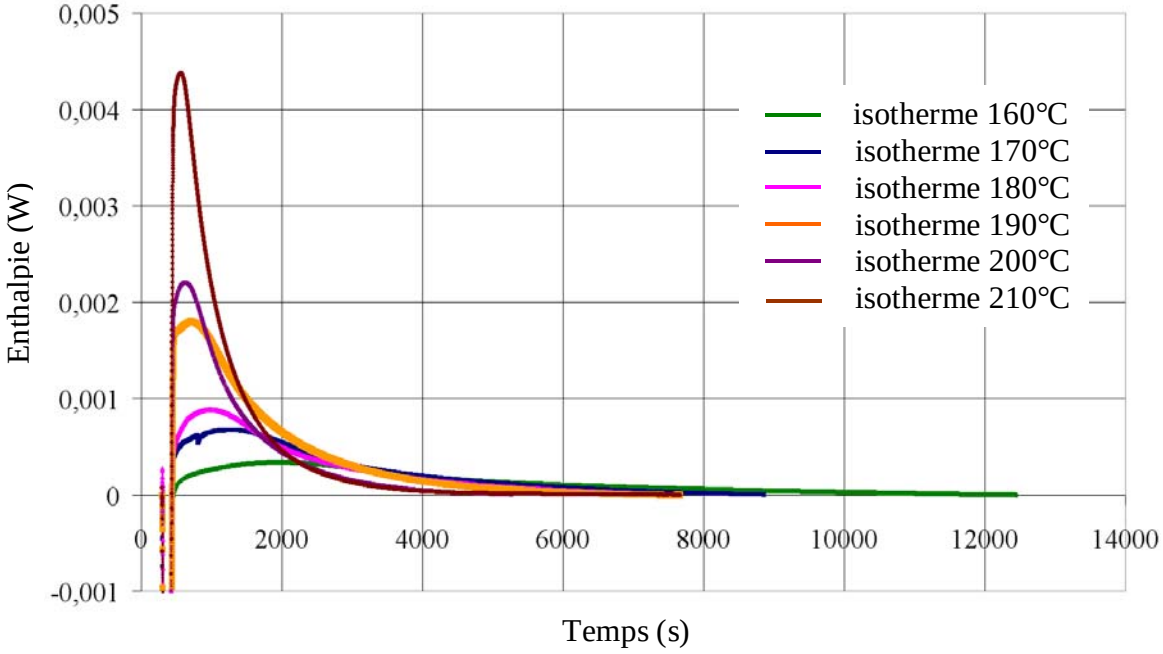


Figure 2.10 : Enthalpie de réaction en fonction de la température isotherme imposée et du temps.

Après chaque essai isotherme, l'échantillon est rapidement refroidi dans la chambre de la DSC jusqu'à 80°C puis chauffé de nouveau à 10°C/min jusqu'à 300°C. Cette nouvelle rampe de température a pour objectif de déterminer l'enthalpie résiduelle de réaction H_R. Cependant, les problèmes liés à la définition de la ligne de base, indispensable pour l'intégration des pics exothermiques post-polymérisation, ne permettent pas d'obtenir des résultats convaincants. C'est pourquoi ces balayages post isotherme ne seront pas présentés ici. Il est toutefois possible de confirmer qu'après 2h10 à l'isotherme 210°C, la résine a entièrement polymérisé car plus aucun pic exothermique n'est observé.
Les données obtenues par DSC sont recueillies à l'aide d'un ordinateur et d'un logiciel adapté puis exploitées à l'aide des logiciels Excel® et Matlab®, notamment pour l'intégration des aires des pics par la méthode des trapèzes.

II.3.2.4 Analyse des résultats DSC

La valeur moyenne de l'énergie massique, H_T (J/g), obtenue par intégration des pics exothermiques relevés lors des différents balayages en température (10°C/min, 5°C/min et 3°C/min) est de l'ordre de **420 ± 20 J/g**.
Celles des pics exothermiques obtenus lors des essais isothermes, présentés à la figure 2.10, sont présentées par le tableau 2.3.

Température d'isotherme (°C)	160	170	180	190	200	210
Energie massique isotherme, H_i (J/g)	209	260	300	/	381	423

Tableau 2.3 : Enthalpies de réaction évaluées lors des essais isothermes.

L'enthalpie de réaction H_i calculée est comparée à H_T. Il est alors facile de remarquer que les H_i sont tous inférieurs à H_T sauf l'enthalpie de réaction relevée à 210°C qui est équivalente. Cela confirme que la polymérisation de la résine à l'isotherme 210°C est totale.

II.3.2.5 Vitesse de réaction et taux de réticulation

Comme indiqué dans la partie bibliographique, l'un des paramètres le plus utilisé pour étudier la cinétique chimique d'une résine thermodurcissable est le taux de réticulation noté α. La détermination de ce paramètre en fonction du temps et de la température permet de définir ou d'optimiser le cycle de polymérisation imposé lors de la cuisson d'une pièce à matrice époxy. L'objectif est bien sur d'atteindre en fin de cuisson un taux de réticulation le plus proche possible de 1, c'est à dire tel que tous les monomères présents initialement dans la résine du préimprégné aient tous réagi. Les propriétés mécaniques de la pièce seront alors optimales.
La vitesse de réaction $\left(d\alpha/dt\right)$ peut être calculée en fonction du temps en utilisant les flux de chaleur mesurés lors des essais DSC isothermes $\left(dH/dt\right)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T}\frac{dH}{dt} \tag{2.8}$$

Cette vitesse de réaction dépend du temps et de la température, comme le montre la figure 2.11.

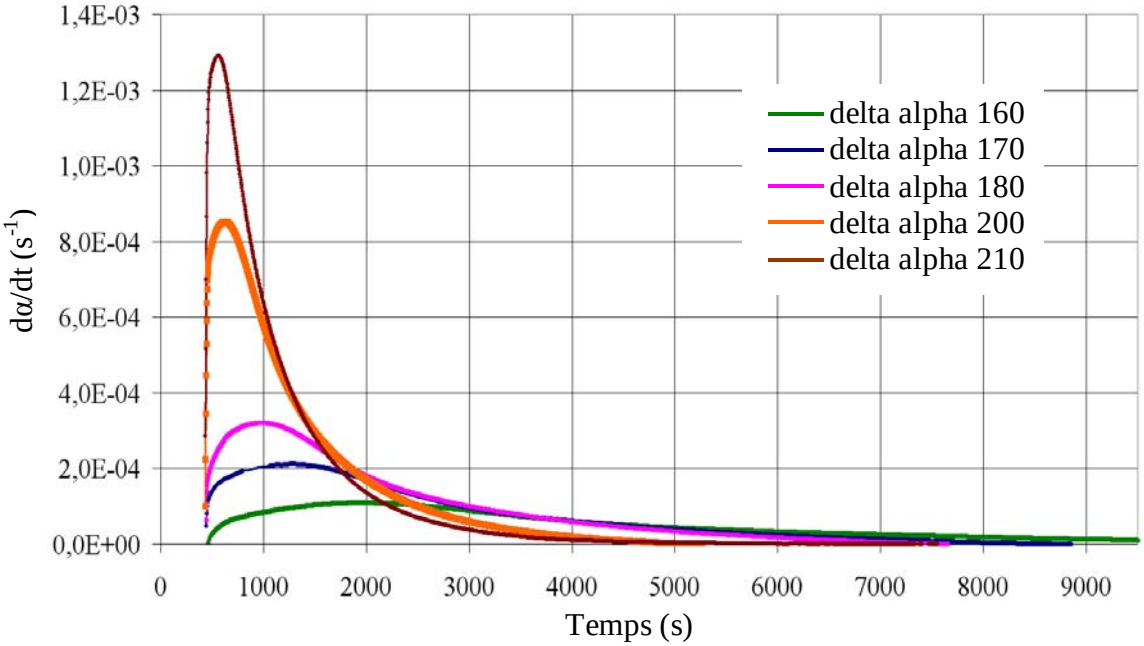


Figure 2.11 : Vitesse de réaction en fonction du temps aux différentes températures d'isothermes imposées

Il est logique de remarquer que plus la température de l'isotherme est importante et plus cette vitesse de réaction atteint des valeurs importantes, conformément à l'exothermie de la réaction, activée et amplifiée par la température. En utilisant la définition de la vitesse de réaction, le taux de réticulation (α) de la réaction peut être calculé en fonction du temps, par intégration partielle des aires sous les courbes isothermes de la figure 2.11 :

$$\alpha = \frac{1}{H_T}\int_0^t \left(\frac{dH}{d\tau}\right) d\tau \qquad (2.9)$$

avec τ la variable d'intégration.

La représentation graphique de l'évolution de ce paramètre en fonction du temps et de la température est présentée figure 2.12.

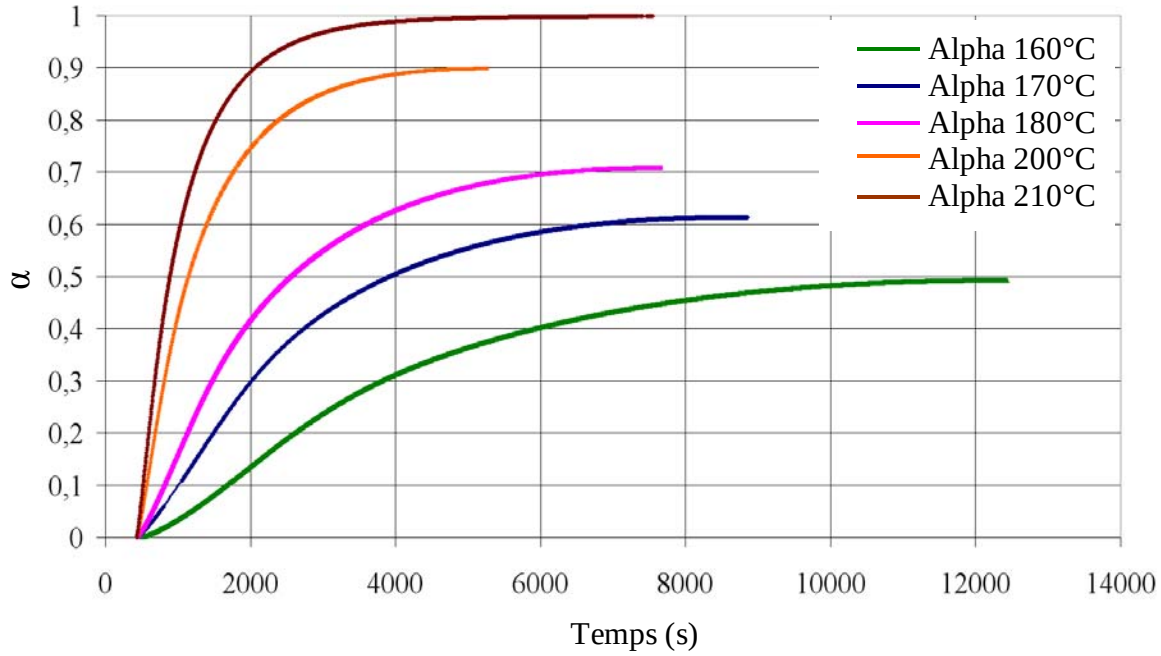


Figure 2.12 : Taux d'avancement de réaction calculés en fonction du temps pour les différentes températures imposées.

Comme attendu, plus la température d'essai est élevée et plus le taux de réticulation tend asymptotiquement vers 1. A partir de ces courbes, les taux de réticulation obtenus en fin de réaction noté α_{max}, sont déterminés en fonction de la température (tableau 2.4).

Température d'isotherme (°C)	160	170	180	190	200	210
Taux de réticulation maximal α_{max}	0,49	0,61	0,70	/	0,90	1

Tableau 2.4 : Taux de réticulation maximal atteint en fonction de la température imposée.

Il est aussi possible de tracer la courbe donnant les taux d'avancements maximaux en fonction de la température imposée au système. D'après la valeur du coefficient de corrélation linéaire, r^2, très proche de 1, cette courbe peu être assimilée à une droite affine représentée à la figure 2.13 et d'équation :

$$\alpha_{max} = 0{,}00994\,T - 3{,}8009 \qquad r^2 = 0{,}9984 \tag{2.10}$$

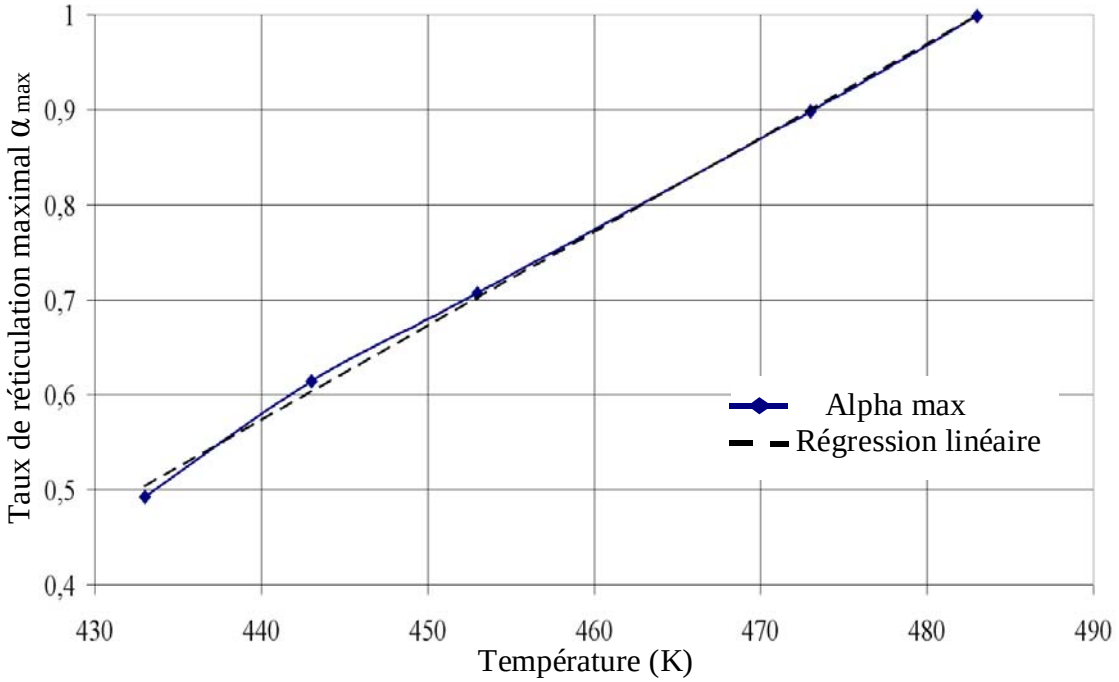


Figure 2.13 : Taux d'avancement de la réaction en fin de cuisson isotherme à différentes températures.

Le taux d'avancement maximal de la réaction peut à présent, être calculé quelle que soit la température imposée au système.

II.3.2.6 Modélisation de la cinétique de polymérisation

L'objectif de cette partie est de trouver un modèle cinétique permettant de simuler l'avancée de la réaction et par conséquent, de retrouver les données isothermes et non isothermes obtenues par DSC. De part la nature complexe de la réaction chimique de réticulation de la résine thermodurcissable R1, un modèle phénoménologique est préféré pour interpréter les résultats. Le modèle modifié de Kamal et Sourour présenté à l'équation (2.11) s'est révélé être le plus représentatif de notre système. Celui-ci a été utilisé avec succès par Lee [Lee et al., 2000], et Ivankovic [Ivankovic et al., 2003]. Il permet de prendre en considération le comportement autocatalysé de la réaction chimique en début de cycle de polymérisation ainsi que la limitation de la vitesse de réaction par les phénomènes de diffusion en fin de réaction. Ce modèle repose sur l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(k_1 + k_2\alpha^m\right)\left(\alpha_{max} - \alpha\right)^n \tag{2.11}$$

avec α_{max} le taux maximal de réticulation atteint par la réaction pour une température donnée, k_1 (s^{-1}), k_2 (s^{-1}), m et n des paramètres cinétiques intrinsèques au système.

Ces 4 derniers paramètres (k_1, k_2, m et n) sont déterminés par méthode inverse à l'aide des données isothermes recueillies par DSC. Cette méthode consiste à faire varier les paramètres recherchés afin de minimiser la différence entre les données expérimentales et les données calculées. Pour ce faire, un algorithme a été développé. Celui-ci repose sur une procédure d'optimisation SQP (Sequential Quadratic Programming) programmée à l'aide du logiciel Matlab®. Afin de faciliter la résolution de cet algorithme, l'ordre total de la réaction ($m + n$) est supposé voisin de 2. Cette hypothèse retrouvée dans plusieurs travaux différents sera vérifiée par la suite. Les valeurs des paramètres m et n sont indépendantes de la température, contrairement aux paramètres k_1 et k_2 qui augmentent en fonction de la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$k_i = k_{i0}\, exp\left(-\frac{E_{ai}}{R_b T}\right) \tag{2.12}$$

avec k_{i0} une constante caractéristique de la vitesse de réaction, E_{ai} (J.mol^{-1}) l'énergie de réaction, T (K) la température imposée lors de la réaction chimique et R_b (J.mol^{-1}. K^{-1}) la constante universelle des gaz parfaits.

La figure 2.14 montre les régressions linéaires des ln(k_i) déterminés par méthode inverse, en fonction de *1/T*. Ces régressions linéaires permettent de calculer les facteurs pré exponentiels k_{i0}, et les énergies d'activation E_{ai}.

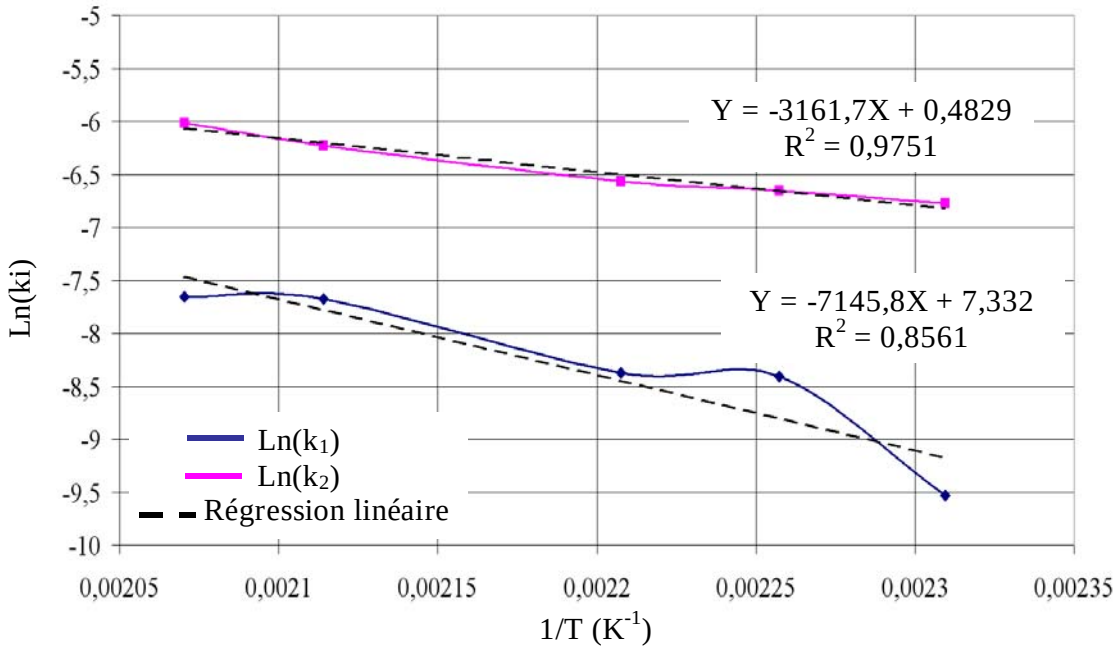


Figure 2. 14 Détermination par régression linéaire des paramètres de la loi d'Arrhenius intervenant dans le modèle cinétique modifié de Kamal Sourour.

Les valeurs des paramètres thermocinétiques intervenant dans le modèle modifié de Kamal Sourour sont résumées dans le tableau 2.5 :

k_{10} (s^{-1})	k_{20} (s^{-1})	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	n	m	α_{max}
1528	1,6	59,41	26, 29	1,49	0,51	0,0099T-3,8009

Tableau 2.5 : Valeurs des paramètres cinétiques intervenant dans le modèle cinétique modifié de Kamal Sourour appliqué à notre résine.

A partir de ces résultats, les vitesses de réactions chimiques définies par l'équation 2.11 sont calculées et représentées à la figure 2.15. Puis par intégration, les taux de réticulations caractérisant l'avancée de la réaction sont calculés et représentés à la figure 2.16 en fonction du temps et de la température d'isotherme imposée. Les résultats théoriques sont représentés par les courbes épaisses, tandis que les résultats expérimentaux sont ceux représentés par les courbes fines.

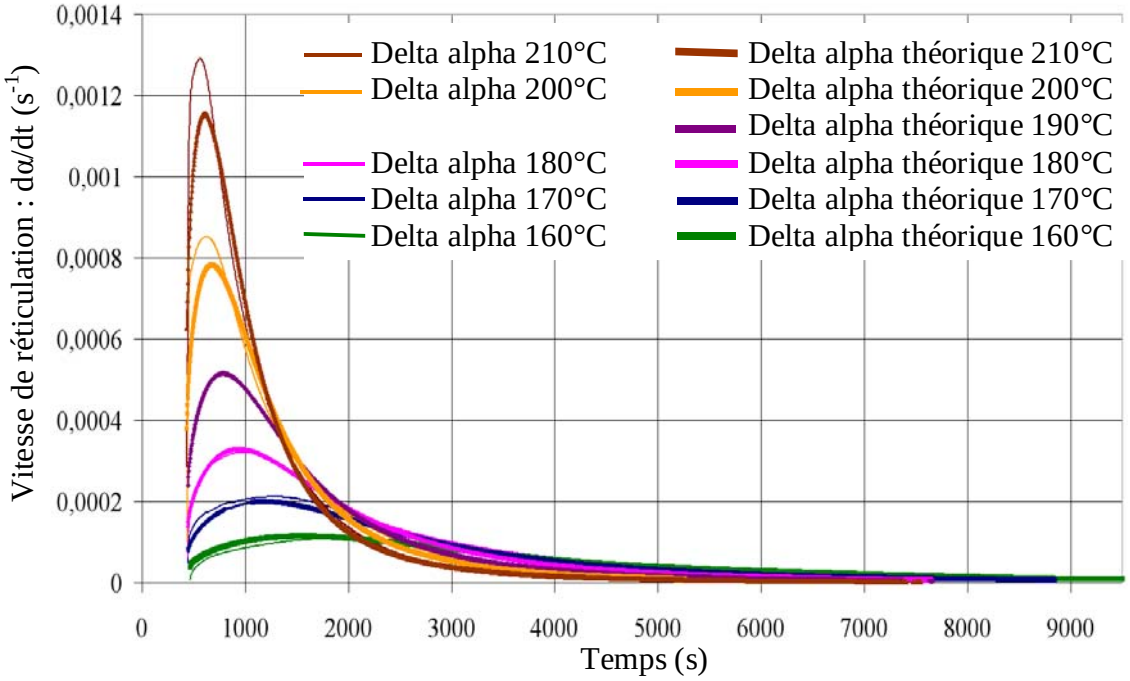


Figure 2.15 : Comparaison des vitesses de réaction théoriques et expérimentales en fonction du temps et des différentes températures d'isothermes imposées.

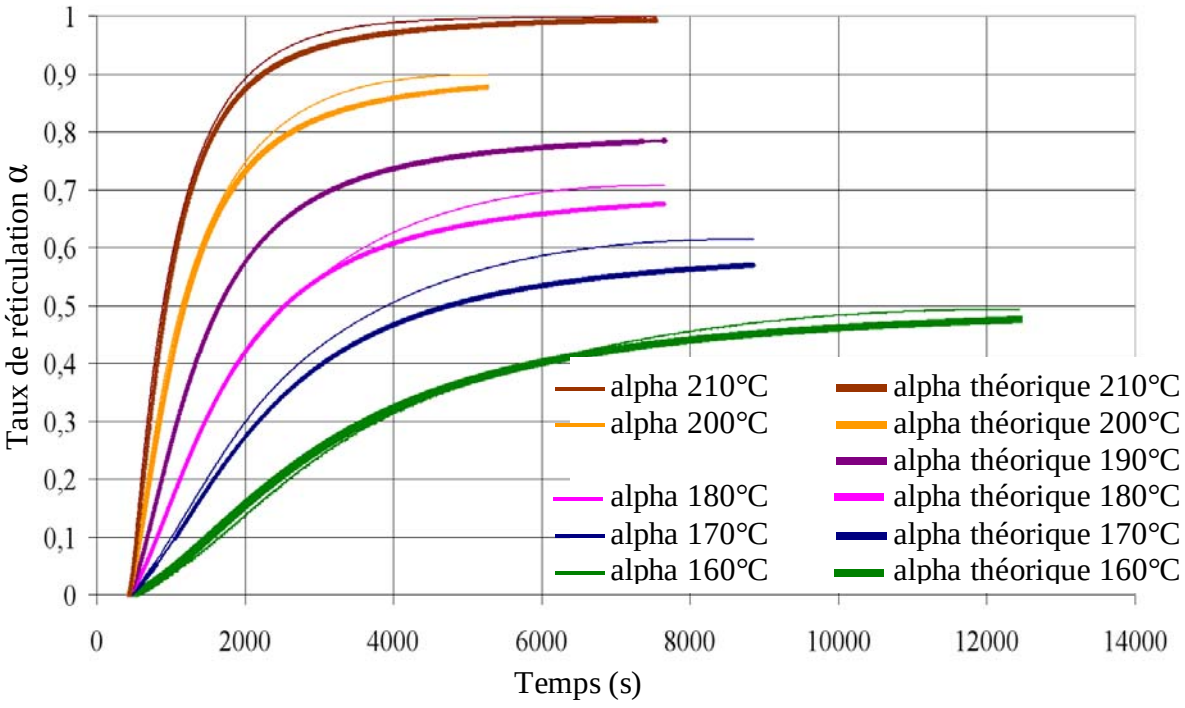


Figure 2.16 : Comparaison des taux de réticulation théoriques et expérimentaux obtenus en fonction du temps et des différentes températures d'isothermes imposées.

Le modèle cinétique modifié de Kamal et Sourour ainsi que l'hypothèse selon laquelle l'ordre de la réaction chimique est égal à 2 semblent pouvoir être utilisables avec une bonne précision pour prédire la cinétique de polymérisation de notre système lorsque celui-ci est soumis à une température constante.

A présent, il paraît intéressant de se rapprocher des conditions de polymérisation utilisées dans le milieu industriel. Lors d'une cuisson en autoclave, la résine va subir non plus une température uniforme mais plutôt une rampe homogène de température. Cette rampe peut être ponctuée d'un ou plusieurs paliers isothermes pour homogénéiser la température au sein de la pièce, ceci jusqu'à atteindre l'optimum de température permettant de limiter l'exothermie de la réaction chimique tout en favorisant la polymérisation complète du polymère. Les essais DSC effectués en imposant différentes vitesses de montée en température (10°C/min, 5°C/min et 3°C/min) peuvent être utilisés et comparés avec ceux calculés à l'aide du modèle décrit par l'équation 2.11, en faisant varier les paramètres k_1, k_2 et α_{max} en fonction de la valeur de la température.

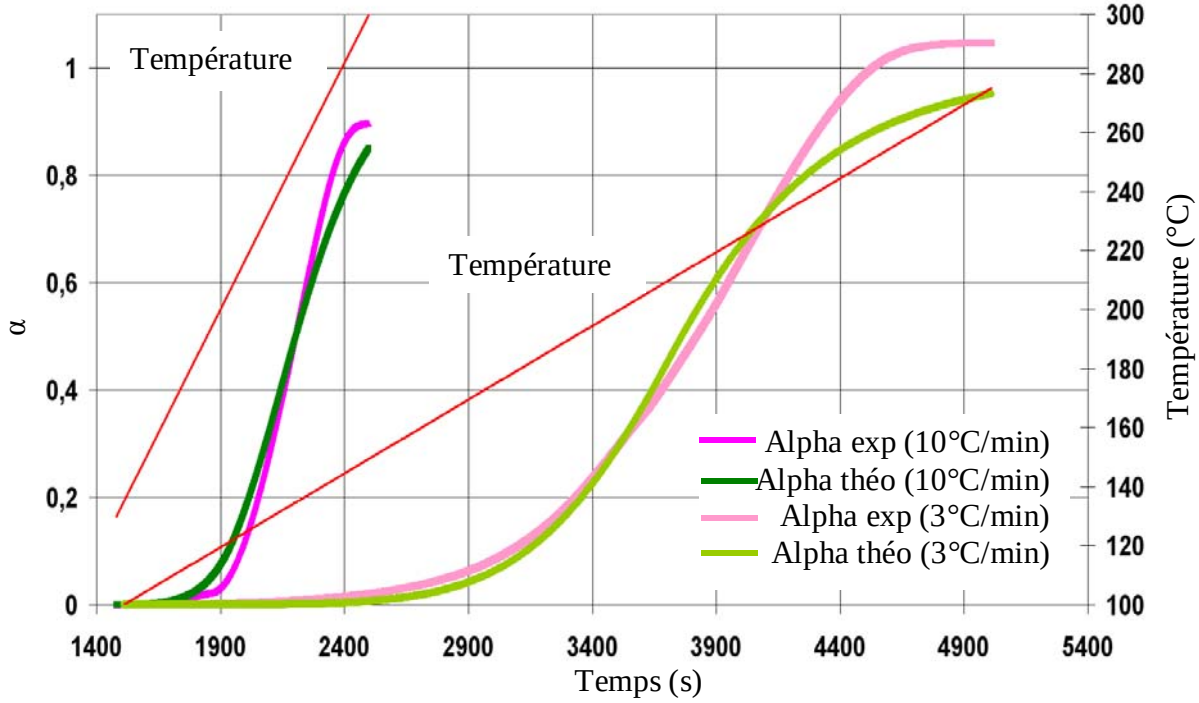


Figure 2.17 : Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux décrivant le taux de réticulation de la polymérisation en fonction du temps et de la température.

Une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et résultats théoriques est constatée, sur une grande partie de la plage de température exploitée. Les différences observées en fin de polymérisation, c'est à dire lorsque $\alpha > 0,8$ sont significatives mais restent acceptables dans le cadre d'une première estimation. De plus ces différences sont en parties dues à la valeur de l'énergie massique exothermique H_T choisie pour définir le taux de réticulation maximal égal à 1. La courbe correspondant au taux de réticulation expérimental mesuré lors du balayage à 3°C/min montre que l'énergie massique dégagée par l'échantillon lors de la polymérisation est supérieure au 420 $J.g^{-1}$, valeur moyenne définie dans le paragraphe II 3.2.4. Ceci explique pourquoi le taux de réticulation final obtenu lors de ce balayage est supérieur à 1, ce qui théoriquement est impossible.

Néanmoins, le fait de pouvoir simuler à l'aide de la même relation, le comportement de la résine sous des conditions isothermes et non isothermes permet d'envisager une modélisation rhéo-cinétique complète de la résine, en imposant des conditions thermiques très similaires à celles employées habituellement dans le milieu industriel.

II.3.3 Etude du comportement rhéologique de la résine R1

II.3.3.1 Analyses rhéologiques expérimentales

Les mesures rhéologiques de la résine R1 sont faites à l'aide d'un rhéomètre HAAKE MARS® représenté figure 2.18, pour les mêmes températures isothermes que celles utilisées lors des essais de thermocalorimétrie.



Figure 2.18 : rhéomètre utilisé pour effectuer les relevés de la viscosité de la résine R1 en fonction de la température.

Les géométries plan/plan utilisées ont un diamètre de 20 mm, diamètre qui permet de mesurer des viscosités comprises entre 100 et 10^6 Pa.s. Le rhéomètre applique au plateau supérieur un mouvement sinusoïdal de fréquence fixée f = 0,1 Hz, et de déformation imposée ε = 5%. Le couple et le déphasage sont mesurés, afin d'obtenir les composantes visqueuses G'' et élastique G' de la viscosité complexe η^*. Les mesures en cisaillement oscillatoire imposé sont préférées à celles réalisées sous contrainte imposée. Il est en effet possible d'imposer une déformation au matériau lorsqu'il est dans un état liquide mais aussi dans un état caoutchouteux et même vitreux contrairement à la contrainte. Ce matériel et cette configuration semblent donc être les mieux adaptés pour le type de mesure que l'on souhaite effectuer [Bouton, 2001].
Les viscosités complexes isothermes (η^*) sont représentées à la figure 2.19 en fonction du temps pour différentes températures d'essai.

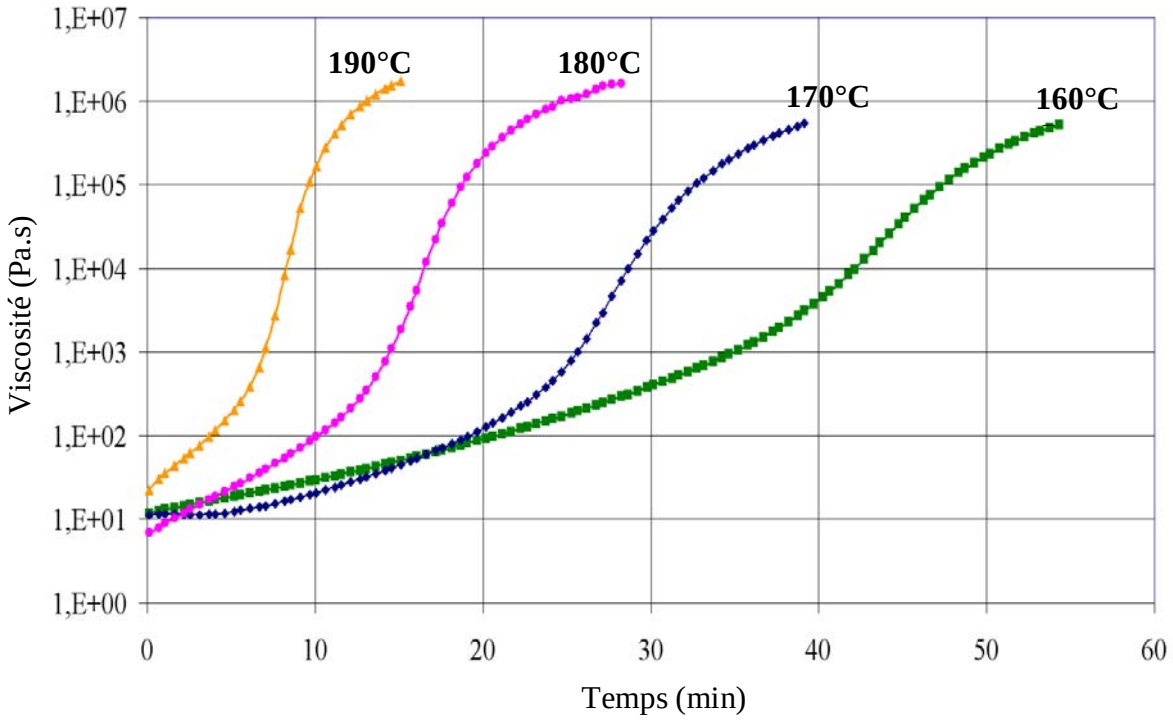


Figure 2.19 : Viscosité de la résine R1 en fonction du temps et de la température isotherme imposée.

La viscosité de la résine est relativement faible (≈ 10 Pa.s) en début d'essai, puis augmente lentement avec le temps. Au bout d'un intervalle de temps variable dépendant de l'isotherme considérée, la viscosité du polymère augmente de plus en plus rapidement. Cette variation est attribuée au phénomène de gélification.

II.3.3.2 Détermination du point de gel

La gélification est définie comme étant la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique [Barrère et al., 1997]. Cette transformation est caractérisée par l'apparition d'un réseau macromoléculaire infini. La viscosité du système tend alors vers l'infini, le polymère ne peut plus être mis en forme. La gélification apparaît pour un avancement de la réaction chimique défini et calculable. Celui-ci dépend en effet, de la fonctionnalité, de la réactivité et de la proportion des réactifs. Ne connaissant pas la composition exacte de notre résine, il ne sera pas possible ici, de la calculer. En revanche, ce paramètre peut être mesuré expérimentalement. La gélification ne gênant pas le processus de réticulation, ce phénomène n'est pas détecté par des techniques uniquement sensibles à la réaction chimique, comme la DSC.
Différents critères sont proposés dans la littérature pour définir de manière répétable ce phénomène : [Barrère et al., 1997], [Ivankovic et al., 2003], [Lelli et al., 2009] :

- le point d'intersection des courbes représentatives de *G'* et *G''*, les modules élastique et visqueux respectifs de la viscosité ;
- le point d'inflexion de la courbe représentative de *G''* ;
- le point où la tangente *tan(δ)* est indépendante de la fréquence des sollicitations (*tan(δ)* étant définie par le rapport entre *G''* et *G'*).

Selon la théorie sur la gélification développée par Flory, ce phénomène a toujours lieu au voisinage du même taux de réticulation, à condition que la réaction chimique ne dépende pas de la température. Bien que catalysée par l'apport de chaleur, cette hypothèse est vérifiée par

la R1. La viscosité de cette résine est tracée en fonction de son taux de réticulation, ceci pour les 4 isothermes 160°C, 170°C, 180°C et 190°C. Les taux de réticulation de la résine sont calculés à partir du modèle cinétique développé précédemment. Pour tenir compte de la vitesse de chauffe du four du rhéomètre qui met environ 15 minutes pour atteindre la température de consigne, un terme correctif a été introduit. En effet, durant cet intervalle de temps, la résine initie sa réticulation. La résine a donc déjà faiblement polymérisée lorsque les mesures rhéologiques débutent. Pour tenir compte de ce phénomène, les taux de réticulations initiaux correspondant à l'état de la résine lors du début des mesures rhéologiques ont été calculés à l'aide du modèle identifié au paragraphe II.3.2.6 et sont résumés dans le tableau 2.6.

Température d'isotherme (°C)	160	170	180	190
Taux de réticulation initial	0,02	0,04	0,06	0,1

Tableau 2.6 : Taux de réticulation de la résine évalué au départ des mesures rhéologiques.

L'évolution de la viscosité est tracée en fonction du taux de réticulation sur la figure 2.20. Elle montre qu'effectivement, la résine présente un état rhéologique stable pour un taux de réticulation donné, ceci quelque soit la température d'essai isotherme considérée. Il est ainsi possible de constater que ces 4 courbes sont concourantes au voisinage de 10^4 Pa.s. Bien que non représenté ici, c'est en effet autour de cette valeur de viscosité que les modules élastiques *G'* et visqueux *G''* se croisent, définissant ainsi le début de la gélification de la résine. Graphiquement, la valeur du taux de réticulation au point de gel (est estimée à $\boldsymbol{\alpha_{gel}}$ **= 0,345 ± 0,005**. Cette valeur est dès lors considérée constante et indépendante de la température, conformément à la théorie développée par Flory.

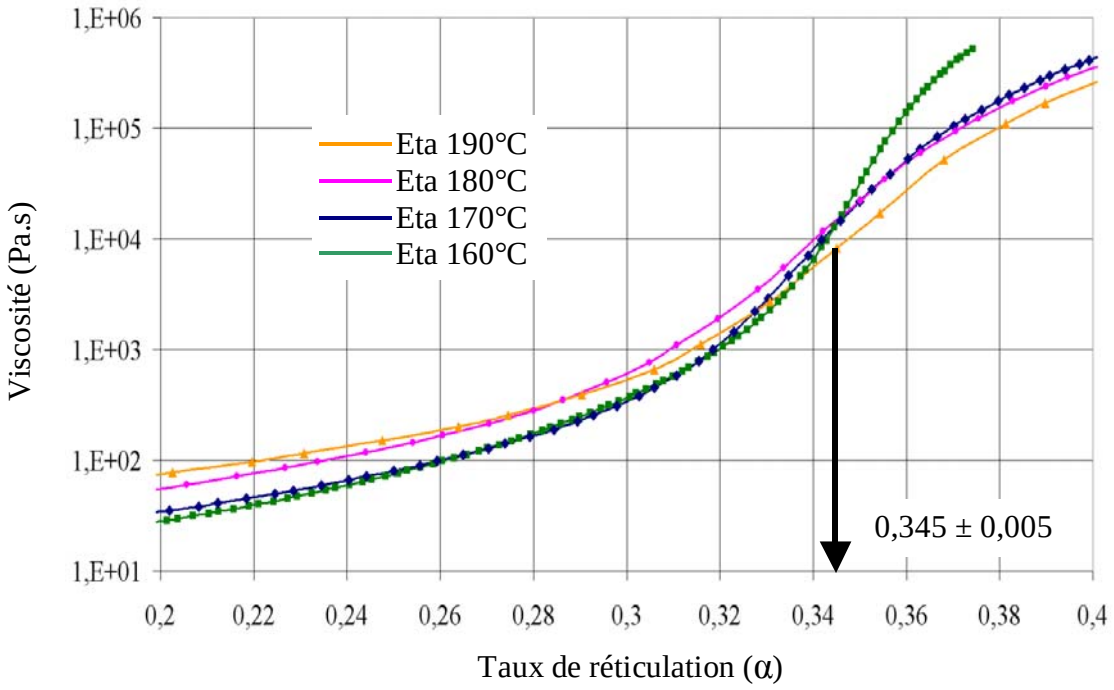


Figure 2.20 : Viscosité de la résine R1 en fonction du taux d'avancement de la réaction chimique de polymérisation : détermination de taux de réticulation α_{gel} lors de la gélification.

Après le point de gel, la viscosité de la résine R1 est trop importante pour pouvoir envisager une modification significative de la mise en forme de la pièce. Cela signifie que la porosité présente à ce moment au sein de la pièce ne pourra plus être ni extraite, ni réduite. Il est donc primordial d'agir avant cette limite pour limiter la croissance et le nombre de ces défauts au sein de la pièce.
A présent, la modélisation de l'évolution de la viscosité avant son point de gel peut être abordée.

II.3.3.3 Modélisation de la viscosité

En supposant que l'influence de la cinétique de polymérisation puisse être découplée de l'effet de la température, il est possible d'utiliser un modèle de Castro et Macosko modifié qui permette de prendre en compte simultanément ces deux effets [Ivankovic et al., 2003], [Lelli et al., 2009] :

$$\eta(T,\alpha) = \eta_g \exp\left[-\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}\right]\left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right)^{n_{rhéo}} \quad (2.13)$$

avec η_g (Pa.s) la viscosité du polymère à la transition vitreuse (généralement fixée à 10^{12} Pa.s, α_{gel} le taux de réticulation de la résine au début de la gélification, T_g la température de transition vitreuse du polymère et $n_{rhéo}$ une constante.

Afin de faciliter la modélisation, la température de transition vitreuse du polymère a été choisie égale à celle du monomère avant polymérisation (T_{g0}) : $T_g = T_{g0} = 275$ K.
La détermination des constantes C_1, C_2 et $n_{rhéo}$ se fait par méthode inverse, à l'aide d'un algorithme d'optimisation, ou directement par régression linéaire en utilisant des approximations judicieuses. Cette seconde méthode est développée ci dessous. Après quoi, les hypothèses effectuées seront validées en comparant les résultats avec ceux obtenus via la méthode inverse.

Afin d'utiliser la régression linéaire, il est nécessaire de réarranger l'équation 2.13 en 2.14.

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = n_{rhéo}\ln\left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right) - \frac{C_1(T-T_{g0})}{C_2+T-T_{g0}} \quad (2.14)$$

Les mesures effectuées aux quatre différentes isothermes 160°C, 170°C, 180°C et 190°C, sont utilisée pour tracer $\ln(\eta/\eta_g)$ en fonction de $\ln(\alpha_{gel}/(\alpha_{gel}-\alpha))$. Le coefficient directeur de cette droite sera égal à la constante $n_{rhéo}$, et les différentes ordonnées à l'origine donneront le terme $C_1(T-T_{g0})/(C_2+T-T_{g0})$. Sur la figure 2.21, les points expérimentaux sont représentés par des symboles, tandis que la régression linéaire de chacune des isothermes est représentée par une droite continue.

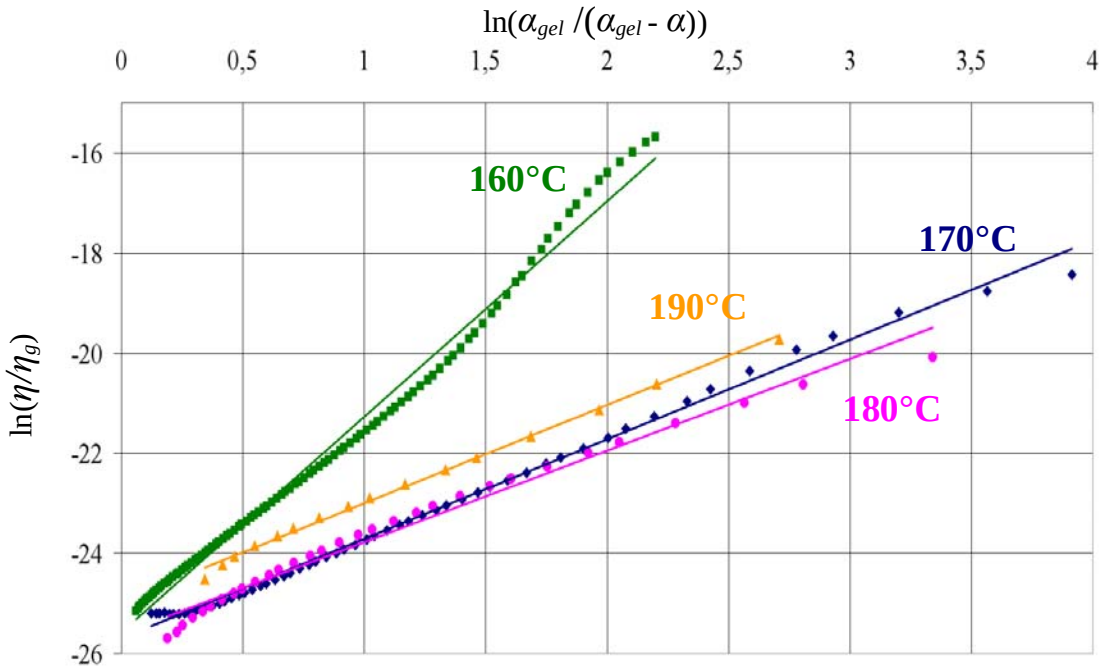


Figure 2.21 : Régression linéaire permettant de déterminer les coefficients de la loi rhéologique du modèle de Castro Macosko modifié.

Les résultats obtenus pour chacune des isothermes sont présentés dans le tableau 2.7.

Température (°C)	**Coefficient directeur $n_{rhéo}$**	**Ordonnée à l'origine $C_1(T-T_{g0})/(C_2+T-T_{g0})$**	**Coefficient de corrélation (r^2)**
160	4,31	25, 574	0,99
170	1,99	25, 705	0,9957
180	1,83	25,607	0,9813
190	1,96	24,959	0,9968

Tableau 2.7 : Coefficients directeurs et ordonnées à l'origine des différentes régressions linéaires permettant de déterminer les constantes intervenants dans le modèle de Castro/Macosko modifié.

A partir de ces résultats, il est possible de valider l'approximation linéaire des données, de part les valeurs des coefficients de corrélation, toutes très proches de l'unité. En première approximation, il est possible d'estimer la valeur de la constante rhéologique $n_{rhéo}$ en calculant la moyenne des quatre valeurs obtenues : $\boldsymbol{n_{rhéo} = 2,5 \pm 1,2}$. La validité de cette valeur reste toutefois discutable, notamment au vu de son écart type de 1,2.
En notant *b* l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires précédentes, il et possible d'écrire les relations suivantes :

$$b = \frac{C_1(T - T_{g0})}{C_2 + T - T_{g0}} \quad ou \quad \frac{1}{b} = \frac{C_2}{C_1}\frac{1}{(T - T_{g0})} + \frac{1}{C_1} \qquad (2.15)$$

Une nouvelle régression linéaire de la courbe donnant 1/*b* en fonction de 1/(T-T_{g0}) permet en général, d'identifier C_1 et C_2. Cependant, la figure 2.22 montre que la régression linéaire diffère fortement de l'allure expérimentale. Cette méthodologie n'est donc pas appropriée pour déterminer la valeur des constantes C_1 et C_2.

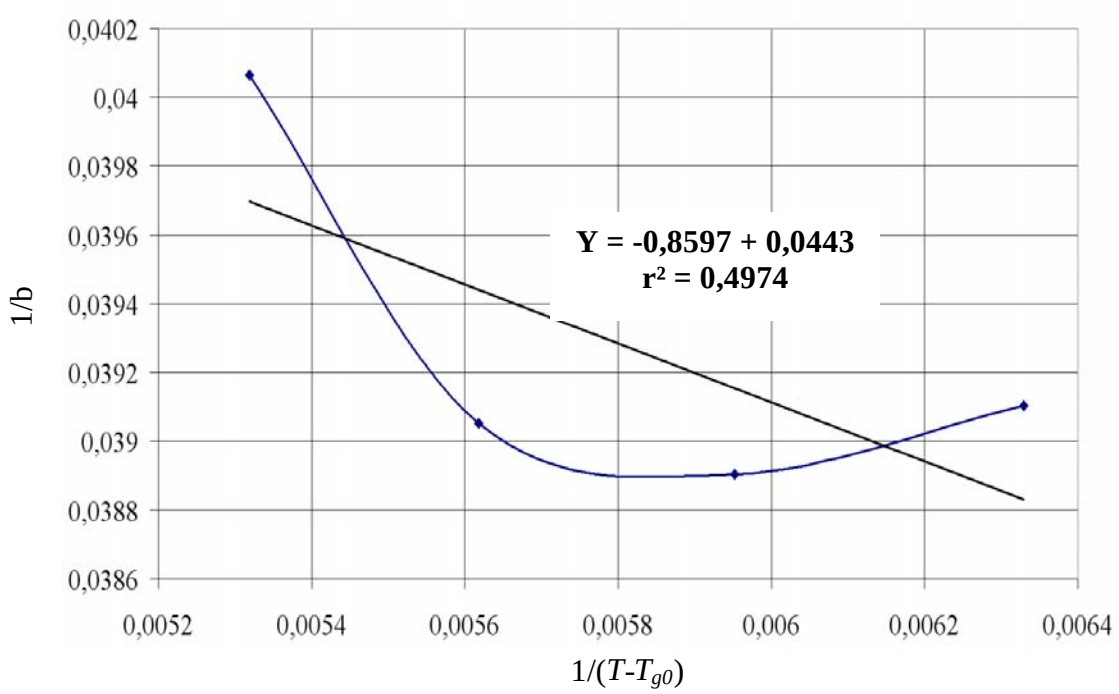


Figure 2. 22 : Régression linéaire non satisfaite pour déterminer la valeur des coefficients C1 et C_2.

En utilisant la valeur du coefficient rhéologique $n_{rhéo}$ déterminée précédemment, il est possible de réarranger une nouvelle fois l'équation 2.13 afin d'obtenir une autre relation propice à la régression linéaire (équation 2.16).

$$\frac{T-T_{g0}}{C_1}+\frac{C_2}{C_1}=\frac{T-T_{g0}}{n_{rhéo}\ln\left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right)-\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right)} \qquad (2.16)$$

Un nouvel essai rhéologique réalisé en imposant un balayage en température permet de tracer le terme $\frac{T-T_{g0}}{n_{rhéo}\ln\left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right)-\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right)}$ en fonction de T-T_{g0}. La droite ainsi obtenue a pour coefficient directeur $1/C_1$ et l'ordonnée à l'origine est égale au quotient : C_2/C_1. Cette droite est représentée en rouge sur la figure 2.23.

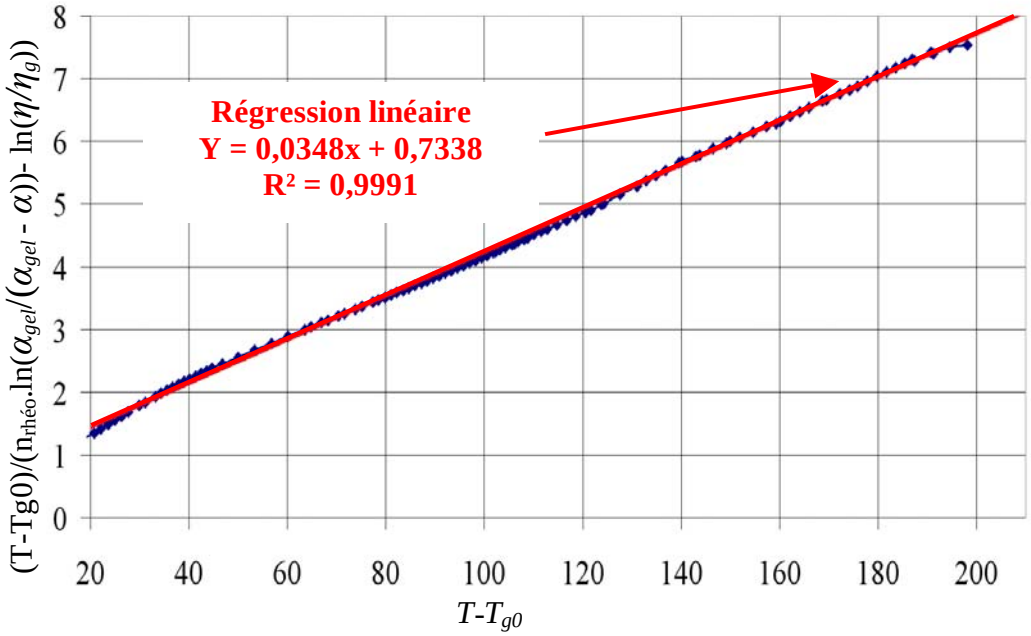


Figure 2.23 : Détermination des constantes C1 et C2 à partir des données rhéologiques obtenues lors d'un balayage en température (3°C/min).

Le calcul du taux de réticulation en fonction du temps et de la température se fait en utilisant le modèle modifié de Kamal et Sourour, développé au paragraphe II.3.4. Le balayage en température a été fait à la vitesse de 3 degrés par minute. Les configurations de l'essai rhéologique restent inchangées par rapport aux mesures isothermes (même plateau parallèle, même fréquence d'oscillation etc…). A l'aide des résultats donnés par la régression linéaire, les valeurs des constantes C_1 et C_2 sont calculées : $\boldsymbol{C_1 = 28,7}$ et $\boldsymbol{C_2 = 21,1}$ K. Il est alors intéressant d'effectuer un essai rhéologique complémentaire avec une vitesse de balayage différente, afin de valider les valeurs obtenues pour ces deux paramètres. Cette validation se faire à l'aide d'une procédure par méthode inverse. Cette dernière consiste à optimiser les paramètres C_1, C_2 et $n_{rhéo}$ dans le modèle modifié de Castro Macosko afin que la différence entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux soit minimale. Cette procédure est programmée sur le logiciel Matlab®, toujours à l'aide de la fonction d'optimisation SQP. Le tableau 2.8 présente les différences entre les résultats obtenus à l'aide des deux précédentes régressions linéaires (méthode directe) et ceux obtenus à l'aide de la procédure d'optimisation (méthode inverse).

	C_1	C_2	$n_{rhéo}$
Méthode directe	28,7	21,1	2,5 ± 1,2
Méthode inverse	29,9±0,6	30,0±0,1	2,1±1,1

Tableau 2.8 : Comparaison des valeurs des coefficients intervenants dans la loi rhéologique : différence entre méthode directe et méthode inverse.

Quelle que soit la méthode sélectionnée, les valeurs des coefficients intervenant dans la modélisation de la viscosité sont très proches. Les résultats entre les simulations et la mesure expérimentale sont présentés sur la figure 2.24 : en rouge la température, en orange la viscosité théorique calculée par méthode inverse, en vert la viscosité calculée à l'aide de la méthode directe et en bleu la viscosité mesurée.

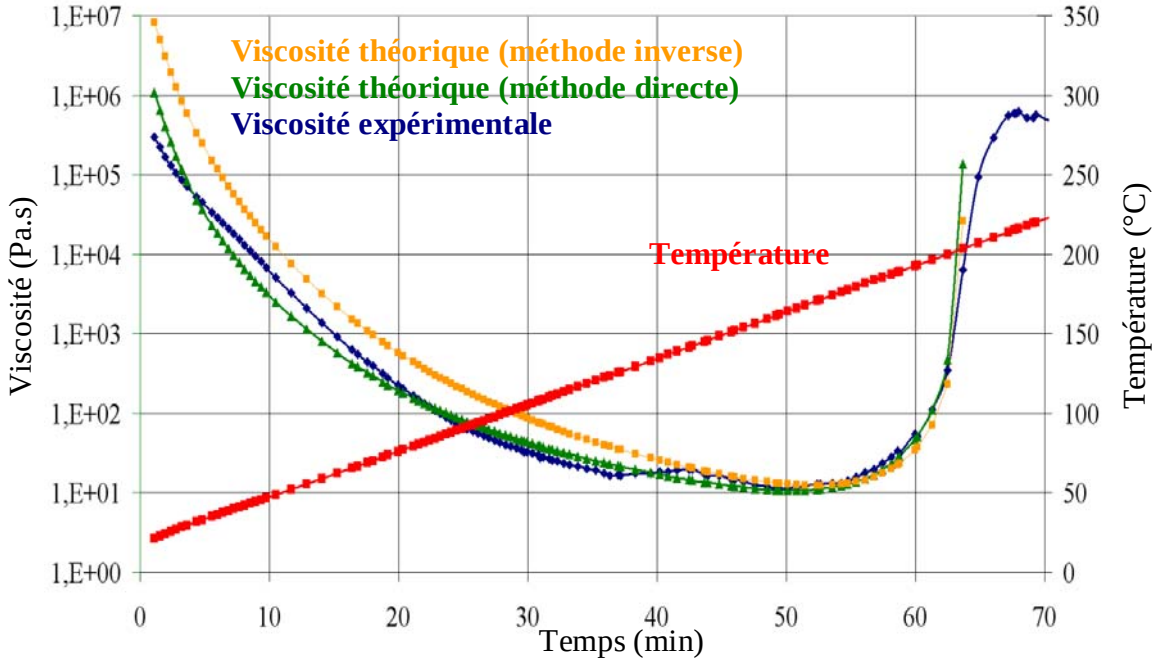


Figure 2.24 : comparaison entre la viscosité modélisée et les données rhéologiques obtenues expérimentalement.

Les résultats obtenus montrent qu'initialement la viscosité diminue lorsque la température augmente. La réaction chimique n'est pas encore thermiquement activée. Vers 150°C, la viscosité atteint son minimum, puis commence à augmenter de manière exponentielle sous l'effet de la réticulation. Vers 210/220°C la viscosité atteint un nouveau plateau, dû à la méthode de mesure. La viscosité étant voisine de 10^6 Pa.s, le système ne peut plus être considéré comme un fluide visqueux. Le modèle développé atteint sa limite de validité. En revanche, la théorie prend bien en compte la diminution de la viscosité due à l'augmentation de la température, lorsque le système n'a pas commencé à réagir. Le minimum calculé correspond très précisément au minimum de viscosité mesuré (différence inférieure à 1%). Ensuite la rapide solidification du réseau macromoléculaire est bien pris en compte numériquement jusqu'au point de gel, qui est la limite de validité du modèle.

A partir de la figure 2.24, il paraît pertinent d'utiliser les coefficients rhéologiques déterminés par la méthode directe. Ce modèle a été utilisé pour calculer la variation de viscosité de la résine R1 au cours du cycle industriel standard recommandé pour la polymérisation de pièces épaisses. Le résultat est comparé à l'expérimentation figure 2.25.

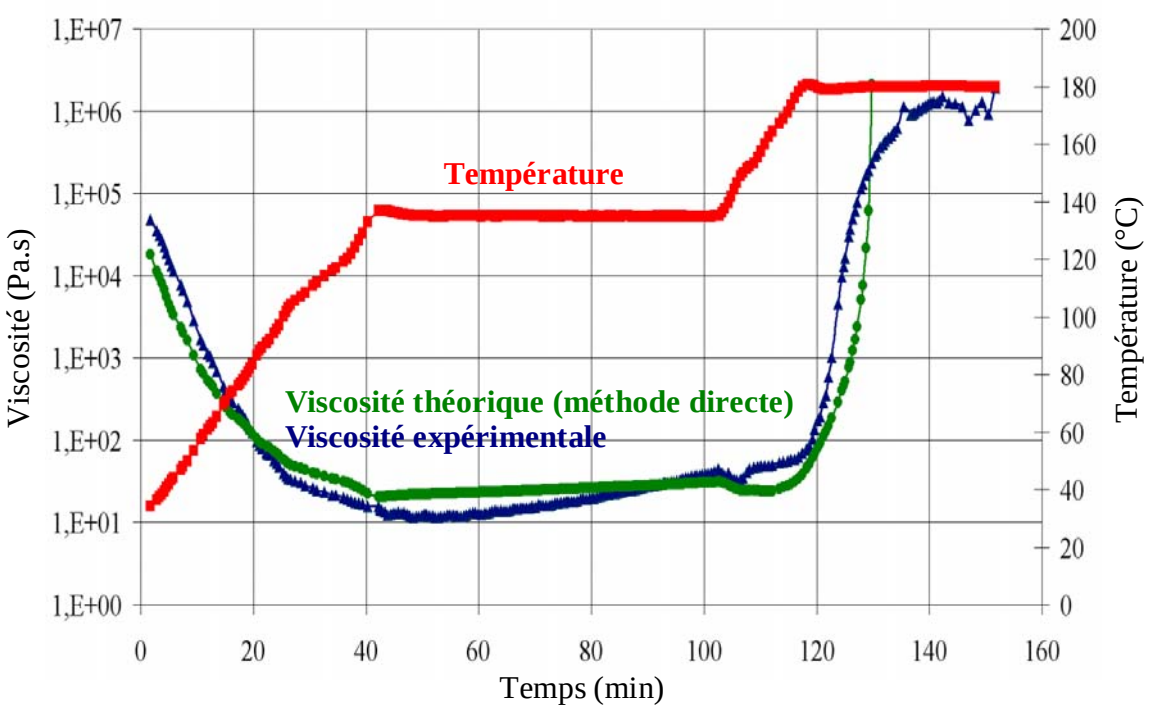


Figure 2.25 : Comparaison entre le comportement rhéologique de la résine déterminé à l'aide du modèle de Castro Macosko modifié et les mesures expérimentales.

La présence du plateau en température retarde quelque peu l'apparition du point de gel. Il permet d'uniformiser la température au sein des pièces épaisses, et de limiter ainsi l'exothermie de la réaction chimique. La bonne adéquation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux est confirmée. Toutes les valeurs des paramètres déterminées précédemment pourront être utilisées directement pour les modélisations des différents cycles étudiés dans la suite de ce travail. Ce type de modèle pourrait cependant encore être amélioré, notamment en déterminant la variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de réticulation. Cette variation est généralement modélisée par la loi de Di Benedetto [Mounif et al., 2006], mais nécessiterait une campagne d'essai thermocalorimétrique importante.

II.3.3.4 Conclusion sur la modélisation du comportement rhéo-cinétique de la résine

Le modèle cinétique modifié de Kamal et Sourour présenté par l'équation 2.11 est utilisé pour modéliser l'avancement et la vitesse de la réaction chimique. Cette réaction exothermique est activée thermiquement à partir d'environ 100°C. Le phénomène de gélification s'opère lorsque la résine atteint un taux de réticulation compris entre 0,3 et 0,4, quelque soit le cycle de température imposé. Le comportement rhéologique de la résine R1 peut être modélisé à l'aide du modèle modifié de Castro Macosko, présenté à l'équation 2.13. Les constantes intervenant dans ce modèle ont été déterminées à l'aide d'une méthode directe permettant, à partir des résultats expérimentaux isotherme et non isotherme, de tracer les régressions linéaires adéquates et d'une méthode indirecte. Enfin, la très bonne corrélation entre résultats théoriques et résultats expérimentaux confirme la validité de la modélisation rhéo-cinétique du comportement visqueux de la résine lors de sa réticulation. Dans le chapitre V, ces équations seront utilisées dans le modèle mécanique prédictif de l'évolution de la taille d'une

porosité sphérique en fonction des conditions de température et de pression imposées au système.

Concernant les valeurs de la viscosité proprement dite de la résine lors de sa réticulation, il est possible de remarquer que, quelque soit le cycle de température imposé, son minimum est de l'ordre de grandeur d'une dizaine de Pascal seconde. Cette valeur est largement supérieure à la viscosité des résines telle que la RTM6, couramment utilisée dans les procédés de mises en œuvre des polymères par injection, ou infusion. A titre de comparaison, la RTM6 possède un minimum de viscosité d'environ 10^{-2} Pa.s, et l'eau a une viscosité de 10^{-3} Pa.s à 20°C. Ces faibles valeurs de viscosité sont indispensables pour permettre l'imprégnation du renfort sec lors de l'injection. Les possibilités d'écoulement de la résine R1 seront donc considérablement réduites par cette viscosité importante. Cet effet non négligeable est à prendre en considération pour l'élaboration du cycle optimal de polymérisation. La quantité de résine qui migre hors de la pièce lors de l'application de la pression hydrostatique est donc très faible. Il est alors difficile d'envisager l'évacuation de la porosité par le biais d'un écoulement de résine vers l'extérieur de la pièce.

II.4 Conclusion sur la caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude

Parmi tous les essais de caractérisation du matériau, la quantification du taux massique de matière volatile présente dans le préimprégné a été particulièrement étudié. Bien qu'à première vue relativement faible, les taux massiques de matière volatile peuvent très rapidement se transformer en un volume de gaz important, selon la température et la pression imposées durant la réticulation de la résine. Par exemple, sous 7 bar de pression et sous une température de 180°C, 0,5% massique de solvant présent dans 1m² de préimprégné pourrait créer entre 100 et 600 cm^3 de gaz à évacuer suivant la nature de ce solvant.

Un second type d'essai étudié est celui permettant d'évaluer le taux volumique de porosité présent au sein des plaques polymérisées. Ce paramètre évalué sur des plaques fines de 2 mm d'épaisseur et polymérisées suivant un cycle industriel standard est de l'ordre de 0,4% pour la F1/R1, et de 1,1% pour la F2/R1. Ce dernier type de matériau semble bien plus sensible à la porosité que la F1/R1, peut être en raison du mode d'imprégnation du préimprégné. Ces taux volumiques de porosité mesurés par attaque acide sont toutefois inférieurs à la limite maximale voisine de 2% imposée par l'avionneur, ce qui permet de valider le bon déroulement de la polymérisation.

Enfin, le comportement rhéo-cinétique de la résine R1 a été modélisé. La cinétique de réticulation de la résine R1 a été décrite à l'aide du modèle modifié de Kamal et Sourour. Ce modèle est ensuite utilisé au sein du modèle rhéologique modifié de Castro et Macosko afin de coupler les effets thermiques et cinétiques sur la modification de la viscosité de la résine. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données mesurées expérimentalement. Cette modélisation met en avant un minimum de viscosité voisin de 10 Pa.s qui reste 1000 fois supérieure à celui typiquement observé sur une résine utilisée dans les procédés de mise en forme par injection (LCM, RTM). Cette valeur importante de la viscosité reste un paramètre influant à prendre en compte lors de l'élaboration du cycle de polymérisation. Ainsi, la pression pourra être appliquée dès le début du cycle, sans risque 'd'essorage'.

Au vu des résultats d’essais physico-chimiques avant polymérisation sur les deux préimprégnés et des essais mécaniques post polymérisation sur stratifiés, les préimprégnés livrés pour cette étude sont conformes au cahier des charges de l’avionneur. Ces matériaux seront utilisés pour le reste de l’étude en gardant à l’esprit les différentes dates de péremption à partir desquelles le matériau deviendra inutilisable, et en suivant rigoureusement sa traçabilité (donc son évolution) lors de chaque utilisation.

Chapitre III

III. Identification expérimentale des causes favorisant la création de porosités

Ce chapitre a pour objectif d'analyser les différentes étapes de fabrication d'une pièce stratifiée en carbone/époxy. Pour chacune d'elle, une série d'expériences sera mise en place afin de mettre en évidence les paramètres ou phénomènes physico-chimiques pouvant créer directement ou indirectement de la porosité.

III.1 Sources possibles de création de porosité lors de la fabrication d'une pièce composite

– Le rouleau de préimprégné est décongelé dans son emballage étanche en polyéthylène pendant 24h à température ambiante. La poche en polyéthylène sert à protéger le préimprégné de la condensation de l'humidité présente dans l'atmosphère. Cette humidité condensée peut diffuser dans la résine du préimprégné et pourrait s'évaporer lors de la polymérisation. En considérant cette hypothèse, une première cause thermodynamique de création de la porosité peut être mise en avant, selon les phénomènes développés au paragraphe I.5.2.
  Cette cause de création de la porosité est abordée dans un grand nombre de travaux supposant que le gaz emprisonné dans la porosité est quasi exclusivement composé de vapeur d'eau. Cela présume que la bulle est créée par nucléation des molécules d'eau absorbées lors de l'étape de mise en œuvre. Cette hypothèse sera étudiée en détail tout au long de la deuxième partie de ce chapitre (paragraphe III 2).

Une fois l'équilibre thermique établi entre le rouleau de préimprégné et la température de la salle blanche, la poche en polyéthylène est découpée afin de dérouler la nappe de préimprégné sur la table de découpe, pour un drapage manuel, ou de placer le rouleau sur la tête de pose d'une machine automatisée de découpe et de drapage présentée à la figure 1.5. Cette dernière est alors autonome pour découper et draper les plis. Pour un drapage manuel, l'opérateur va prélever à l'aide d'un cutter et d'un gabarit chaque pli aux dimensions voulues, et suivant une orientation prédéfinie des fibres. La figure 3.1 est un exemple d'une coupe pour laquelle les fibres sont orientées à – 45°: il faut tourner le rectangle découpé de – 45° pour avoir sa longueur horizontale.

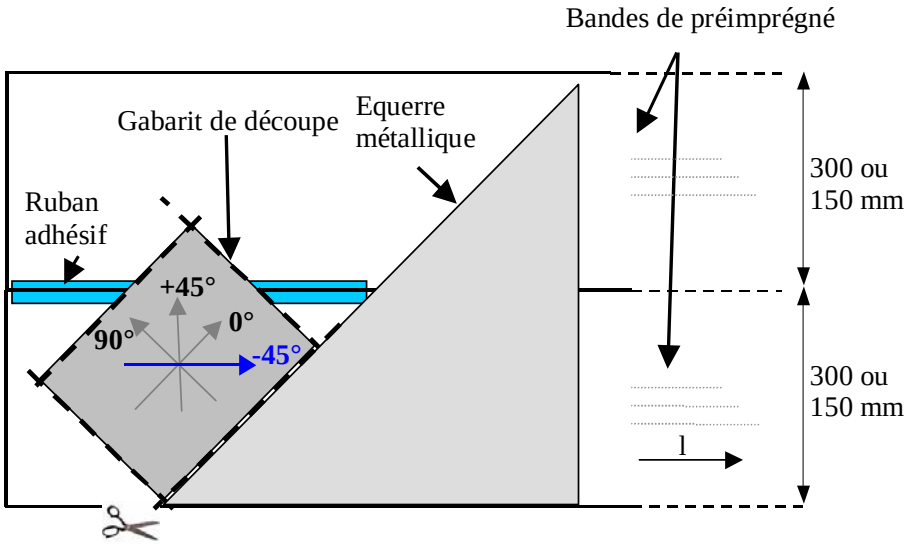


Figure 3.1 : Découpe d'un pli dans lequel les fibres seront orientées à – 45°.

Une fois tous les plis découpés, ils sont drapés suivant une séquence d'empilement prédéfinie, variable suivant les différents types de pièces.

– Lors du drapage, lorsque celui-ci est effectué manuellement, il est vivement conseillé d'effectuer un compactage régulier afin d'assurer la bonne adhésion des plis entre eux, et de favoriser l'évacuation des éventuelles bulles d'air qui auraient pu venir se loger aux interplis. Ce compactage est effectué en plaçant l'éprouvette sur une table de drapage schématisée par la figure 3.2 et en créant un différentiel de pression d'environ 0.8 bar entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane souple. La pression ainsi exercée sur la pièce favorise l'adhésion des différents plis ainsi que l'évacuation des matières volatiles. Dans le cas d'un drapage automatisé, ce compactage est directement effectué via la pression exercée sur le pli lors de sa dépose, par le rouleau presseur de la tête de la machine. La deuxième cause de création 'mécanique' de la porosité, abordée au paragraphe I.5.1 intervient lors de cette étape de drapage. Il est donc important de s'intéresser à l'effet de la pression appliquée lors de l'étape de compactage sur l'apparition ou la disparition partielle voire totale de la porosité créée par voie mécanique. Ceci sera l'objectif de la troisième partie de ce chapitre (paragraphe III 3).

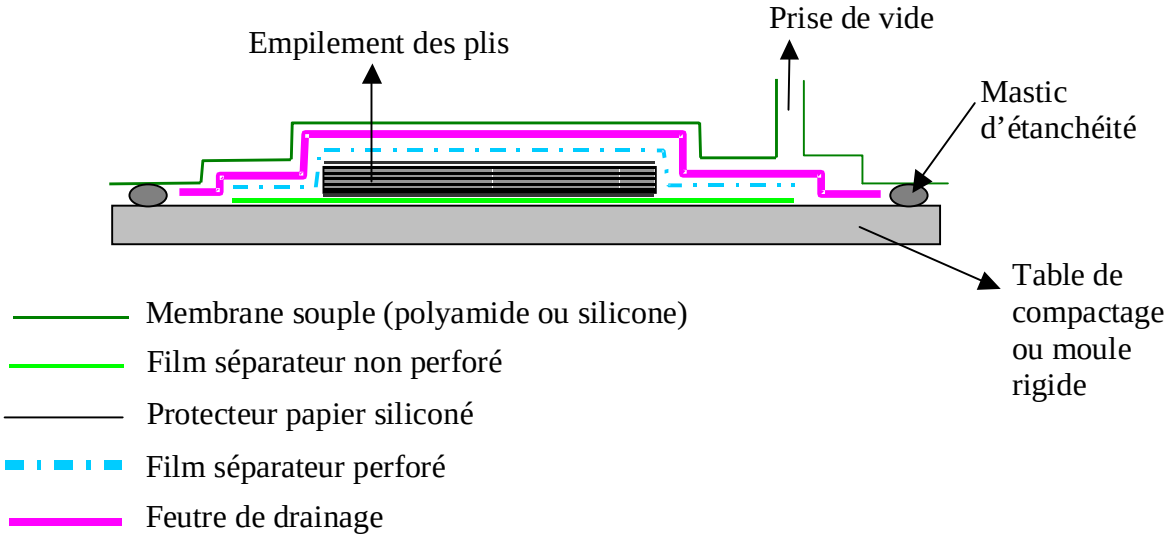


Figure 3.2 : Configuration de compactage.

- Lorsque tous les plis sont drapés et compactés, le moule de polymérisation est préparé, communément appelée ‘opération de marouflage’. Le moule est composé d’un plateau rigide sur lequel sont positionnés les différents produits d’environnement ainsi que la pièce, formée par l’empilement compacté des différents plis de préimprégné. La description précise de ce moule représenté par la figure 3.2 est faite selon les recommandations du fournisseur du préimprégné. Le tout est recouvert d’une membrane souple, elle-même percée de deux prises de vide reliées au dispositif de régulation du vide. Chaque produit d’environnement a une fonction particulière qui est détaillée dans la quatrième partie de ce chapitre (paragraphe III.4). La nature du marouflage peut aussi être une des causes favorisant la présence de porosité. En effet, certains produits d’environnement favorisent ou limitent l’évacuation des gaz générés lors de la polymérisation. Le marouflage n’agit donc pas directement sur la création de la porosité mais plutôt sur transfert hors de la pièce. L’étude de ce paramètre peu abordé dans la littérature constitue l’objet de la quatrième partie de ce chapitre.

Un résumé des différents points clés mis en avant expérimentalement permettant de limiter la création et présence de ces cavités gazeuses au sein d’une pièce stratifiée conclura ce chapitre.

III.2 Diffusion de l'humidité dans le préimprégné

III.2.1 Contexte et description du phénomène

III.2.1.1 Etape de fabrication et de stockage

Entre le moment où les fibres d'une part et la résine d'autre part sont produites par les fabricants et le moment où le préimprégné est placé dans l'autoclave pour la réticulation de sa résine, le composite est en contact permanent avec l'humidité de l'air ambiant. Ce contact est limité à partir du moment où le préimprégné est stocké dans la poche en polyéthylène. En revanche l'imprégnation du renfort par la résine se fait sous atmosphère ambiante, sans contrôle du taux d'humidité. L'absorption d'eau par le préimprégné peut donc débuter dès sa phase de mise en œuvre.
Une fois imprégné, le rouleau de préimprégné est placé dans la poche en polyéthylène accompagné d'un sachet de gel de silice, afin d'assécher au maximum l'air également présent dans cet emballage. Celui-ci est alors thermosoudé afin d'en assurer l'étanchéité. Le matériau est ensuite suspendu dans un carton d'emballage afin de le protéger au maximum lors des étapes de stockage et de livraison. Comme il a été mentionné précédemment, le stockage et la livraison se fait à basse température (-18°C), ce qui ralentit considérablement la cinétique d'une éventuelle diffusion d'humidité au sein du matériau. L'étape de décongélation se fait toujours sans ouvrir la poche et dans une salle blanche, où température (21 ± 1°C) et taux d'humidité (50 ± 5%) ambiant sont contrôlés avec attention. Lors de sa décongélation (environ 24h), le préimprégné est en équilibre avec l'air contenu dans la poche, dont le taux d'humidité est très faible (< 10 %) grâce au gel de silice, si la poche est étanche. Une fois la nappe décongelée, l'emballage est ouvert pour pouvoir utiliser le préimprégné.
A cet instant, la F1/R1 et la F2/R1 contiennent entre 0,3 à 0,5 % massique de matière volatile (test de teneur en matière volatile paragraphe II.2.1), ce qui représente environ 2 g de gaz par mètre carré de nappe. Or suivant la loi des gaz parfaits, 2 gramme d'eau liquide peut se transformer en 600 cm^3 de vapeur à 180°C et 7 bars de pression. Ce volume représente tout de même plus de 142000 porosités sphériques de rayon 1 mm.

III.2.1.2 Etape de découpe et de drapage

Une fois sorti de son emballage, le préimprégné est découpé et drapé, soit automatiquement, soit manuellement. Comme l'a mentionné le fournisseur, le préimprégné peut être drapé pendant 15 jours après sa décongélation. Il peut ensuite rester encore 15 jours au contact avec l'atmosphère ambiante avant la polymérisation. Cela fait donc un total de 30 jours pendant lesquels l'humidité de l'air peut diffuser au sein du matériau.
Il devient alors intéressant d'évaluer la quantité d'eau que le préimprégné peut absorber en fonction du temps, de la température de la salle blanche et du taux d'humidité de l'air ambiant. L'objectif consiste à quantifier l'importance de ce phénomène d'absorption et de conclure quant à l'effet de ce paramètre sur la création de la porosité. Pour ce faire, plusieurs campagnes d'essais de vieillissement humide du préimprégné sont réalisées afin de déterminer la cinétique de diffusion de l'humidité dans le préimprégné.
Cette évaluation est ensuite complétée par une analyse de la composition chimique de la résine ayant subie un vieillissement humide. Ceci permet d'étudier l'impact de l'eau absorbée sur les divers constituants intervenant dans la formulation de ce mélange de polymère. Enfin

les taux de porosité mesurés sur des éprouvettes mises en œuvre avec du préimprégné vieilli sous différentes conditions de vieillissement imposées sont comparés.

III.2.2 Mise en évidence du phénomène : Etat de l'art

La diffusion de l'eau dans les composites à fibres de carbone et matrice époxy a été très largement étudiée [Pomies et al., 1992], [Buehler et al., 2000], [Weitsman et al., 2002]. Cependant, ces travaux ne portent quasi exclusivement que sur des composites déjà polymérisés. Certaines démarches peuvent toutefois être adaptées pour évaluer les principaux paramètres intervenant dans la diffusion de l'humidité dans les préimprégnés.

III.2.2.1 Phénomènes mis en jeu

'**L'eau libre**' à l'intérieur d'une résine époxyde est présente sous forme de molécules liées par liaison hydrogène sur les sites hydrophiles du réseau époxyde. Ce type de liaison faiblement énergétique se rompt très facilement. Sous l'effet d'un gradient de concentration en eau, ces molécules vont diffuser, des zones de fortes concentrations hydriques vers les zones de plus faibles concentrations (figure 3.3). Ce déplacement moléculaire est réversible.

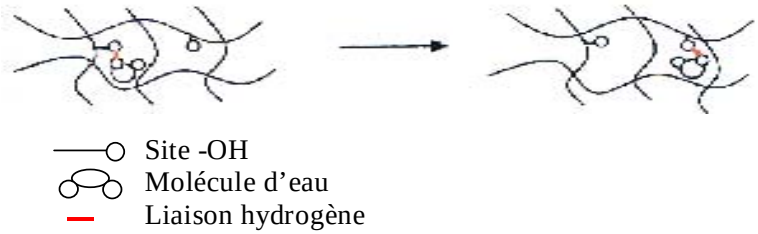


Figure 3.3 : Propagation Fickienne de l'eau au sein d'un réseau polymère [Hamidi et al., 2005].

La diffusion de Fick vient se coupler à un autre processus mis en évidence par Tcharkhtchi [Tcharkhtchi et al., 2000]. Les groupements époxydes de la résine du préimprégné et les molécules d'eau présentes au sein du réseau forment un diol représenté à la figure 3.4. L'eau qui se décompose en suivant cette réaction chimique est appelée '**eau liée**'. Cette décomposition est aussi réversible et sa cinétique est caractérisée par deux constantes de vitesse k_h et k_r. Au vu de l'évaluation de ces paramètres faite par Didierjean [Didierjean, 2004] sur la F1/R1 polymérisée, l'effet réversible (k_r) de la réaction est négligé pour la suite de l'étude : $k_h > 10.k_r$.

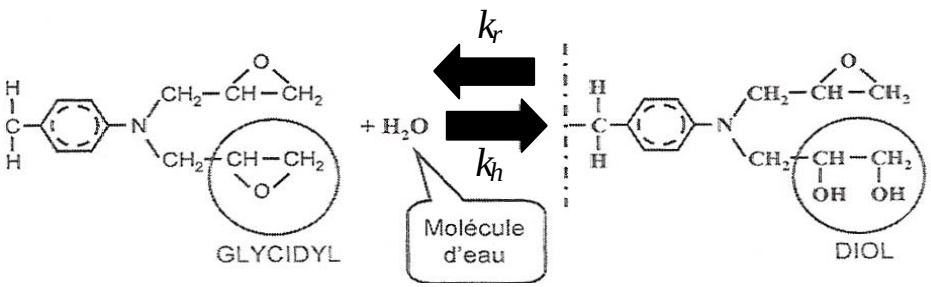


Figure 3.4 : Hydrolyse de la fonction glycidyl en un groupement moléculaire –diol.

III.2.2.2 Modélisation de la propagation de l'eau

La modélisation de la propagation de l'eau est abordée afin d'identifier les paramètres influents sur la cinétique de diffusion.
Les premières études menées sur le vieillissement hydrique des matériaux composites à matrice organique [Shen et al., 1976] ont mis en avant un mécanisme de propagation de l'eau au sein des composites fibres de carbone et résine époxyde. Il se modéliser par les lois de Fick dont les caractéristiques, dans le cas de la reprise hydrique, sont le coefficient de diffusion D ($m^2.s^{-1}$) et la masse de l'éprouvette à saturation $m_{épr}(\infty)$ (g). Il est important de préciser à ce niveau de l'étude que la diffusion sera supposée unidirectionnelle, suivant l'épaisseur h de l'éprouvette parallélépipédique, représentée à la figure 3.5.

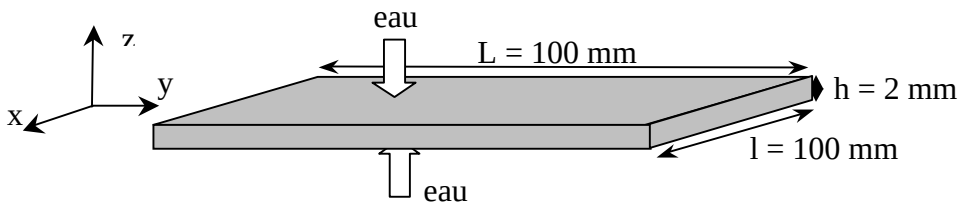


Figure 3.5 : Représentation schématique des éprouvettes utilisées pour étudier la diffusion de l'humidité dans les préimprégnés.

III.2.2.2.1 Le modèle de diffusion de Fick

Le phénomène de conduction de la chaleur est, à l'image de la diffusion, un processus de déplacement moléculaire. Fick s'inspira en 1855 de la loi de conduction de la chaleur découverte par Fourier en 1822, et établit les fondements de la diffusion. Le gradient de concentration d'espèce diffusante induit un flux $\vec{J}$ qui lui est proportionnel. La vitesse de diffusion (première loi de Fick) est caractérisée par le coefficient de diffusion D selon l'équation (3.1) :

$$\vec{J} = -D\,\vec{grad}\,C \tag{3.1}$$

Avec C ($mol.m^{-3}$) la concentration en molécule diffusante, D ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion et J ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) le flux de matière suivant l'axe z.

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.
La conservation de la quantité de matière au sein d'un élément volumique représentatif de notre système (3.2) combiné à l'équation (3.1) permet d'obtenir la seconde loi de Fick (3.3) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div\left(\vec{J}\right) \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div\left(-D\,\vec{grad}\,C\right) \tag{3.3}$$

Lorsque <u>la diffusion est unidirectionnelle</u> (suivant z), et que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{J} = -D\frac{\partial C}{\partial z} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \tag{3.4}$$

La courbe classique caractéristique d'un mode d'absorption fickien est représentée par l'évolution, en pourcentage, de la masse d'un échantillon $\%m_{épr}(t)$ par rapport à sa masse initiale : $\%m_{épr}(t) = 100\dfrac{m_{épr}(t) - m_{épr}(0)}{m_{épr}(0)}$ en fonction de $\sqrt{t}$ (figure 3.6). On remarquera la présence de la valeur plateau, $\%m_{épr}(\infty)$, représentative de l'état saturé du matériau, c'est à dire lorsqu'il a absorbé une masse d'eau correspondant à se saturation noté $m_{eau}(\infty)$.

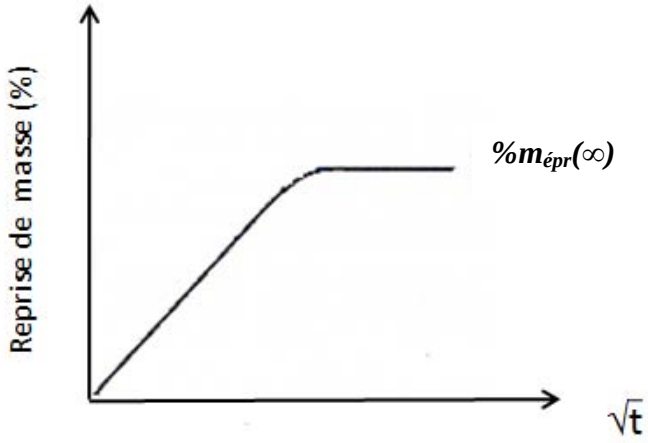


Figure 3.6 : Caractéristiques d'une courbe d'absorption suivant un mécanisme de diffusion fickien.

La littérature [Crank, 1975] propose des solutions analytiques à de nombreux problèmes dont le cas de la diffusion dans une plaque pour laquelle les dimensions surfaciques sont grandes par rapport à son épaisseur *h*. Ainsi, si cette plaque contient une masse d'eau $m_{eau}(0)$ à l'état initial, que son coefficient de diffusion *D* est indépendant de la position considérée, et qu'elle est plongée dans un milieu de concentration C_0 en espèce diffusante, on a :

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(-1)^p}{(2p+1)^2}\exp\left(-\frac{D(2p+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right)\cos\left(\frac{(2p+1)\pi z}{h}\right) \tag{3.5}$$

Avec $C(z,t)$ la concentration en espèce diffusante au temps *t* à la distance *z*, C_0 la concentration initiale au même endroit. L'origine $z = 0$ est fixé au milieu de l'épaisseur de l'éprouvette. Ce paramètre varie alors dans l'intervalle suivant : $-h/2 < z < h/2$

Le taux massique d'eau absorbée au temps *t* est donné par la relation (3.6):

$$\frac{m_{eau}(t) - m_{eau}(0)}{m_{eau}(\infty) - m_{eau}(0)} = \int_{-h/2}^{h/2}\frac{C}{C_0}\frac{dz}{h} \tag{3.6}$$

En supposant que le matériau est initialement sec ($m_{eau}(0) = 0$), on obtient :

$$m(\lambda) = \frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} \exp\left(-(2p+1)^2 \pi^2 \lambda\right) \quad (3.7)$$

Avec $\lambda = t/\tau$ où $\tau = h^2/D$ le temps caractéristique de diffusion.

Cette solution analytique peut être approchée suivant l'écart par rapport au début de la diffusion.

Pour $\frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \leq 0.5$, soit $t < \tau/20$, on a, à 10^{-3} près :

$$m_0(\lambda) = \frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\lambda} \quad (3.8)$$

Pour $\frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \geq 0.6$, soit $t > \tau/15$, on a, à 10^{-3} près :

$$m_\infty(\lambda) = \frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\pi^2 \lambda\right) \quad (3.9)$$

III.2.2.2.2 Effet de la géométrie

L'hypothèse de propagation unidirectionnelle faite au début de ce paragraphe n'est plus valable pour des éprouvettes épaisses. Un paramètre de correction géométrique β valable pour un faible taux d'absorption est alors introduit dans l'expression du coefficient de diffusion, [Shen et al., 1976], [Popineau, 2005] :

$$D_{réel} = D_{obs}\, \beta^2 \quad \text{avec} \quad \beta = 1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{L} \quad (3.10)$$

avec L la longueur et l la largeur de l'éprouvette (figure 3.5).

Les fibres de carbone ayant un comportement totalement neutre vis à vis de la diffusion de l'eau, l'ensemble des études de vieillissement hydrique des composites carbone/époxy se base principalement sur le comportement de la résine.

III.2.2.2.3 Effet de la température

En pratique, le coefficient de diffusion varie avec la température, le phénomène de diffusion est activé thermiquement. D suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température du milieu :

$$D = D_0\, e^{-\frac{Ea}{R_b T}} \quad (3.11)$$

avec E_a (J.mol^{-1}) l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau dans le polymère, R_b (J.K^{-1}.mol^{-1}) la constante des gaz parfaits, T (K) la température, D_0 (m².s^{-1}) un coefficient caractéristique de la diffusion.

III.2.2.2.4 Effet du taux d'humidité

Selon les travaux de Loss et Springer [Loss et al., 1979], la masse d'eau à saturation $m_{eau}(\infty)$ varie peu en fonction de la température mais dépend directement du degré d'humidité du milieu (*HR%*) suivant une loi puissance :

$$m_{eau}(\infty) = a(HR\%)^b \qquad (3.12)$$

avec *a* et b deux constantes dépendant de la nature du polymère. Pour les résines époxydes, $0.05 < a < 0.07$ et $1.3 < b < 1.8$ [Popineau, 2005].

Comme le taux d'humidité n'a pas d'influence sur la valeur du coefficient de diffusion [Mercier, 2006], c'est à dire sur la vitesse de diffusion de l'eau, *D* sera considéré indépendant de (*HR%*) et reste constant pour une température donnée.

III.2.2.2.5 Autres modèles de diffusion

Dans de nombreuses circonstances, les cinétiques d'absorption d'eau par des polymères ou des composites à matrice polymère présentent des écarts par rapport au comportement fickien (figure 3.7).

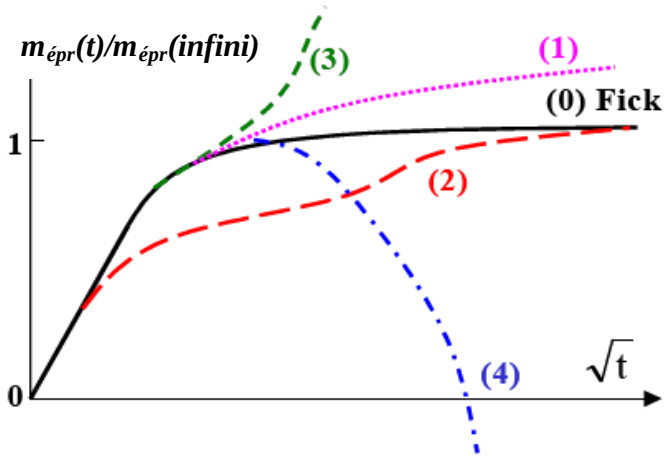


Figure 3.7 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétique d'absorption d'eau non fickienne [Weitsman, 2006].

- La courbe (0) correspond à la diffusion fickienne classique vue précédemment.
- La courbe (1) correspond à la diffusion pseudo-fickienne caractérisée par une prise de masse continue, sans atteindre l'équilibre [Weitsman, 1990].
- La courbe (2) correspond à la cinétique de type Langmuir [Carter et al., 1978], [Didierjean, 2004].
- La courbe (3) est accompagnée d'une rapide prise de masse, souvent synonyme de grandes déformations du matériau [Weitsman, 2006].
- La courbe (4) correspond à des dégradations physiques ou chimiques du matériau, telles que l'hydrolyse ou des coupures de chaînes polymères, car une perte de masse est observée après un certain temps de vieillissement.

Cependant, pour une première évaluation du phénomène de diffusion de l'eau dans les préimprégnés, le modèle de Fick sera utilisé.

III.2.2.3 Conclusion

A l'issue de ce développement théorique, il a été montré qu'en supposant la diffusion fickienne, la température et le taux d'humidité du milieu sont les deux principaux paramètres qui influencent sur la cinétique de propagation des molécules d'eau au sein de la structure du préimprégné. La température agissant sur le coefficient de diffusion, et le taux d'humidité sur la masse d'eau à saturation, ces deux principaux facteurs sont à prendre en compte dans l'étude expérimentale pour identifier toutes les valeurs des paramètres intervenant dans le modèle de diffusion de Fick.

III.2.3 Evaluation de la cinétique d'absorption

Le premier objectif de cette partie expérimentale est de connaître la cinétique d'absorption de l'eau pour les deux matériaux utilisés dans cette étude. Le second consiste à évaluer le niveau de saturation des préimprégnés en fonction de la durée de vieillissement. La 'saturation totale' des éprouvettes étant très longue à obtenir (plusieurs mois) notamment sous des conditions de vieillissement proches de la réalité, seuls des niveaux de 'saturation partielle' seront relevés.

III.2.3.1 Plan d'expérience

Dimensions des éprouvettes vieillies en humidité relative

Les éprouvettes unidirectionnelles sont formées par un empilement de 8 plis de préimprégné, pour une taille finale de 100 x 100 x 2 mm (figure 3.5). De part cette géométrie, les effets de bords sont limités, la diffusion peut être supposée unidirectionnelle suivant l'axe *z*.

Dimensions des éprouvettes vieillies en immersion

Les phénomènes de diffusion en immersion étant beaucoup plus rapides et beaucoup plus nocifs pour le matériau, la géométrie de l'éprouvette a du être modifiée. Pour retarder la saturation, des géométries de 10 x 50 x 10 mm^3 ont été élaborées à partir d'un empilement de 32 plis toujours drapés de manière unidirectionnelle et compactés tous les 4 plis. Pour ce type d'éprouvette, il est indispensable d'inclure dans le calcul du coefficient de diffusion le paramètre correctif β^2 présenté au paragraphe III.2.2.2.2.

Conditions de vieillissement retenues

Les conditions de vieillissement retenues sont présentées par le tableau 3.1.

– *Choix des températures d'essais :*

3 températures différentes ont été imposées lors des campagnes de V.H. : 25°C, 35°C et 45°C.

- 25°C représente la température ambiante d'atelier maximale sous laquelle le préimprégné peut être manipulé, imposée pour la salle blanche.
- Les deux autres températures ont été choisies afin d'accélérer les phénomènes de diffusion. Elles restent cependant inférieures à 50°C pour ne pas initier la réticulation de la résine et garder une configuration d'essai représentative des phénomènes de diffusion observés sous conditions industriels.

3 températures ont aussi été imposées lors des campagnes de vieillissement en immersion : 6°C, 20°C et 40°C. L'écart de température entre la plus basse et la plus haute est amplifié. De plus, la température de 6°C est représentative d'une diffusion de l'eau condensée sur le matériau à la sortie du congélateur.

– *Choix des conditions humides* : les cinétiques d'absorption ont été déterminées en humidité relative et en immersion : 60%, 80%, 90% et 100%.
  - 60% d'humidité relative (H.R.) est très légèrement supérieure à la limite maximale admise en salle blanche.
  - 80% et 90% sont représentatives de l'humidité de l'air ambiant un jour de pluie,
  - et 100% représente la diffusion de l'eau liquide qui pourrait se condenser à la surface du matériau pendant sa phase de décongélation.

Taux d'hygrométrie (%HR)	Température (°C)	Préimprégné	Nombre d'éprouvette	Nombre de plis et Drapage
60%	25	F1/R1	3	8 plis drapés à 0°
		F2/R1	3	
	35	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	45	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
80%	25	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	35	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	45	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
90%	25	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	35	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	45	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
100% en immersion	6	F1/R1	3	32 plis drapés à 0°
		F2/R1	3	
	20	F1/R1	3	
		F2/R1	3	
	40	F1/R1	3	
		F2/R1	3	

Tableau 3.1 : récapitulatif des différentes conditions de vieillissement humides considérées.

III.2.3.2 Protocole expérimental

Le suivi cinétique de la diffusion de l'humidité dans le préimprégné se fait par mesure gravimétrique.

III.2.3.2.1 Le séchage

Chaque éprouvette est séchée pendant 12 heures à 50°C et sous 0,7 bar de dépression. D'après son diagramme de phase, l'eau est dans un état gazeux à cette température et sous cette

pression. La température de l'échantillon est limitée à 50°C pour éviter le début de polymérisation et la modification des phénomènes de diffusion.

III.2.3.2.2 Les relevés gravimétriques

Avant et après séchage ainsi que périodiquement pendant chaque campagne de V.H., les éprouvettes sont pesées à l'aide d'une balance Sartorius LA310S de précision supérieure à 0,1 mg. Avant de peser les éprouvettes immergées, celles-ci sont séchées à 40°C pendant 5 minutes, afin d'obtenir des conditions de pesée reproductibles. De plus, quelle que soit l'éprouvette considérée (immergée ou non-immergée), la masse relevée correspond à celle indiquée par la balance une fois que l'indicateur de précision s'affiche à l'écran, ce qui permet d'obtenir une masse à ± 0,5 mg près au bout d'environ 10 secondes.
La prise de masse par absorption d'eau de chaque éprouvette est calculée comme suit :

$$\%m_{eau}(t) = 100\frac{m_{épr}(t) - m_{épr}(0)}{m_{épr}(0)} \tag{3.13}$$

avec $\%m_{eau}(t)$ (%) la teneur en eau à l'instant t, $m_{épr}(t)$ (g) la masse de l'éprouvette à l'instant t et $m_{épr}(0)$ (g) la masse de l'éprouvette séche.

III.2.3.2.3 Le vieillissement humide

Une fois séchées et pesées, les éprouvettes sont placées au sein d'une enceinte climatique. Les conditions hygrothermiques définies dans le plan d'expérience sont uniformisées au sein de l'équipement à l'aide d'un système de ventilation, et sont contrôlées et enregistrées à l'aide de capteurs et d'un ordinateur. Cette instrumentation a ainsi permis de relever quelques disfonctionnements de l'appareil, notamment pour les campagnes de vieillissement humide à 25°C 90% d'HR après 60h de vieillissement, et pour la campagne à 35°C 90% d'HR, dès son commencement. Les résultats de cette dernière campagne ne sont pas pris en compte dans la suite de l'étude.

III.2.3.2.4 Echantillonnage pour analyse chimique

Pour certaines campagnes d'essais, un échantillon d'environ 5 g est prélevé sur une éprouvette témoin pour chaque type de matériau. Ces prélèvements servent aux analyses chimiques. Chaque échantillon est immédiatement placé dans une poche en polyéthylène thermosoudée puis stocké au congélateur, à –18°C. La cinétique de diffusion de l'humidité est ainsi considérablement ralentie, afin de figer au maximum l'état du matériau. Les analyses chimiques sont alors effectuées directement sur ces échantillons immédiatement après leur sortie du congélateur.

III.2.3.3 Résultats pour les éprouvettes vieillies sous atmosphère humide

Avant de présenter les résultats proprement dits concernant la prise de masse hydrique des éprouvettes, nous pouvons confirmer le rôle important de l'étape de séchage : en moyenne 0,2 ± 0,03 % massique de chaque éprouvette est évaporée à 50°C sous 0,7 bar de dépression. Si ces valeurs sont comparées à celles obtenues via le test de quantification de la matière volatile (≈ 0,35% massique pour la F1/R1 et 0,5% massique pour la F2/R1, résultats présentés au paragraphe II.2.1), environ la moitié des gaz évaporés serait de l'humidité absorbée par le matériau ou tout du moins volatils à 50°C et 0,7 bar de dépression.

Les résultats de reprise hydrique $\%m_{eau}(t)$ exprimé à l'équation (3.13) sont présentés en fonction de $\sqrt{t}$ afin d'être cohérent avec le modèle classique de diffusion de Fick (figure 3.8). Ces résultats représentent la moyenne obtenue à partir des 3 éprouvettes représentatives de chaque expérience différente.
La durée de chaque vieillissement humide a été considérablement raccourcie par rapport à un V.H. classique (plusieurs mois). Les éprouvettes sont placées pendant un maximum de 30 jours dans l'enceinte climatique. Au delà de cette limite, les préimprégnés sont périmés et donc plus utilisable dans le milieu industriel pour la fabrication de stratifiés.

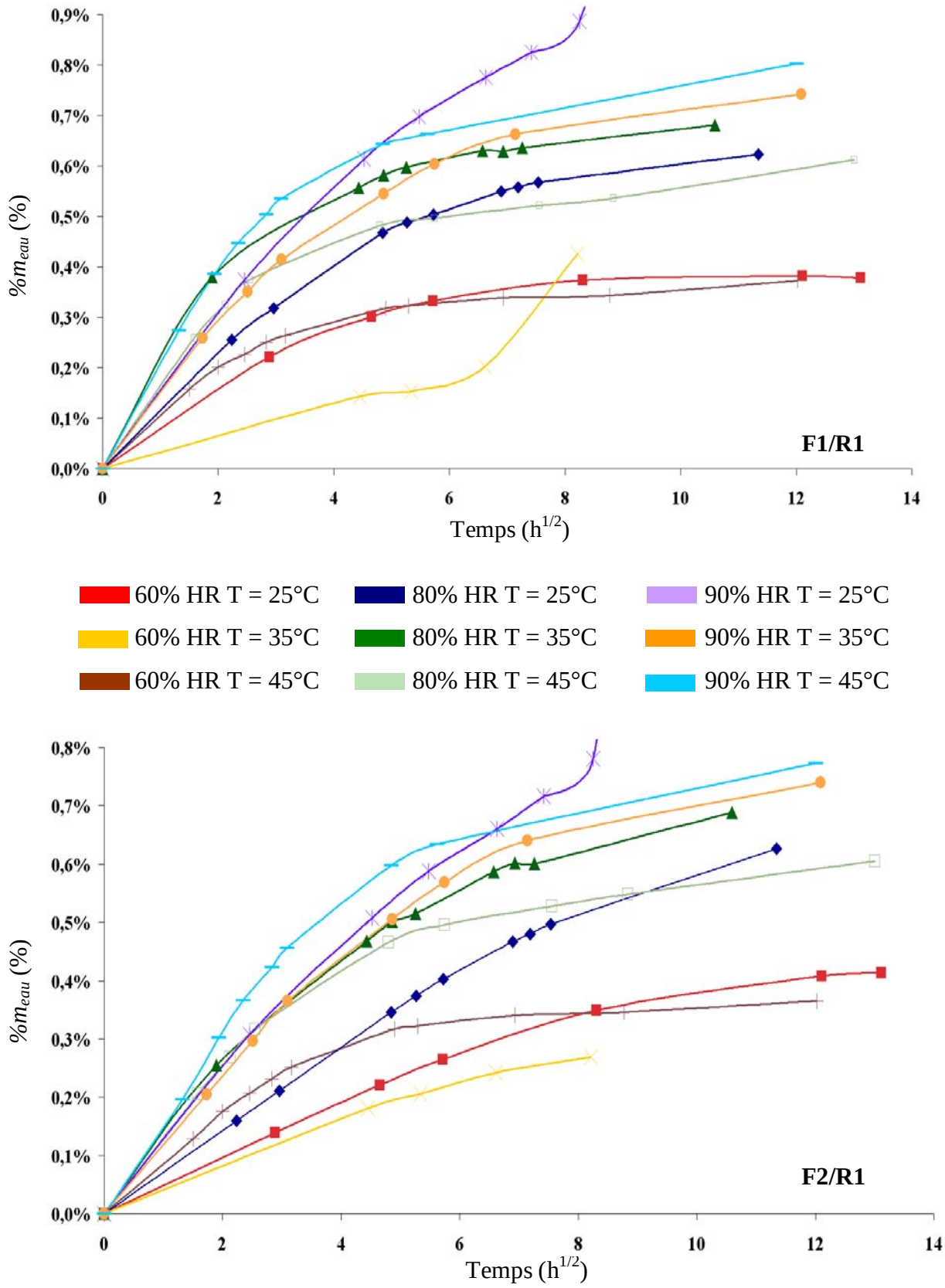


Figure 3.8 : Reprise hydrique des éprouvettes de (a) F1/R1 et (b) F2/R1, en fonction de la température et du taux d'humidité relatif.

Les résultats de la figure 3.8 sont très similaires à la courbe (1) présentée à la figure 3.7. Cette dernière est représentative d'une diffusion pseudo-fickienne caractérisée par une prise de masse continue sans atteindre d'équilibre (phénomène dit de seconde pente). Ce type de diffusion est caractéristique d'une diffusion à deux phases. La première phase caractérise les molécules mobiles qui diffusent instantanément au sein du polymère, tandis que la seconde caractérise les particules retardées car liées faiblement au réseau polymère. Cet effet retard est responsable de la seconde pente observée après 6 $h^{1/2}$ sur les courbes de la figure 3.8 [Weitsman, 1990]. De plus, il est vrai que les campagnes d'essais n'ont pas duré assez longtemps pour pouvoir mesurer avec précision la masse d'eau à saturation $m_{eau}(\infty)$ de chaque éprouvette, notamment pour les campagnes à 80 et 90 % d'H.R. Ces masses, indispensables pour le calcul du coefficient de diffusion, sont prises égales à la dernière valeur mesurée par gravimétrie. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.2.

Taux d'hygrométrie	60 %			80 %			90 %		
Température	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
$\%m_{eau}(\infty)$ **F1/R1**	0,38	0,43	0,37	0,62	0,68	0,61	0,89	0,74	0,8
MOYENNE	**0,39 ± 0,03**			**0,64 ± 0,04**			**0,81 ± 0,07**		
$\%m_{eau}(\infty)$ **F2/R1**	0,41	0,27	0,37	0,63	0,69	0,61	0,78	0,74	0,77
MOYENNE	**0,35 ± 0,07**			**0,64 ± 0,04**			**0,76 ± 0,02**		

Tableau 3.2 : Masse à saturation estimée au bout d'une semaine de V.H., par matériau pour chaque campagne d'essai.

La première remarque qui peut être faite à la vue de ces résultats concerne le très faible écart qu'il y a entre F1/R1 et F2/R1. Cette faible différence prouve bien que la diffusion de l'eau se fait par la résine R1, constituant commun aux deux types de préimprégné. De plus, la masse d'eau à saturation dépend peu de la température, conformément aux conclusions émises par Loos et Springer [Loss et al., 1979]. Il est possible de vérifier la relation 3.12 reliant le pourcentage massique d'eau à saturation $\%m_{eau}(\infty)$ en fonction du degré d'humidité ($HR\%$) suivant une loi puissance. La figure 3.9 montre les bonnes correspondances, malgré le nombre de points relativement faible, entre résultats expérimentaux et régression linéaire, permettant ainsi de déterminer les coefficients '*a*' et '*b*' des lois puissances (3.14) et (3.15).

F1/R1 $$\%m_{eau}(\infty) = 2{,}6.10^{-4}.(HR\%)^{1{,}8} \quad (3.14)$$

F2/R1 $$\%m_{eau}(\infty) = 1{,}2.10^{-4}.(HR\%)^{1{,}9} \quad (3.15)$$

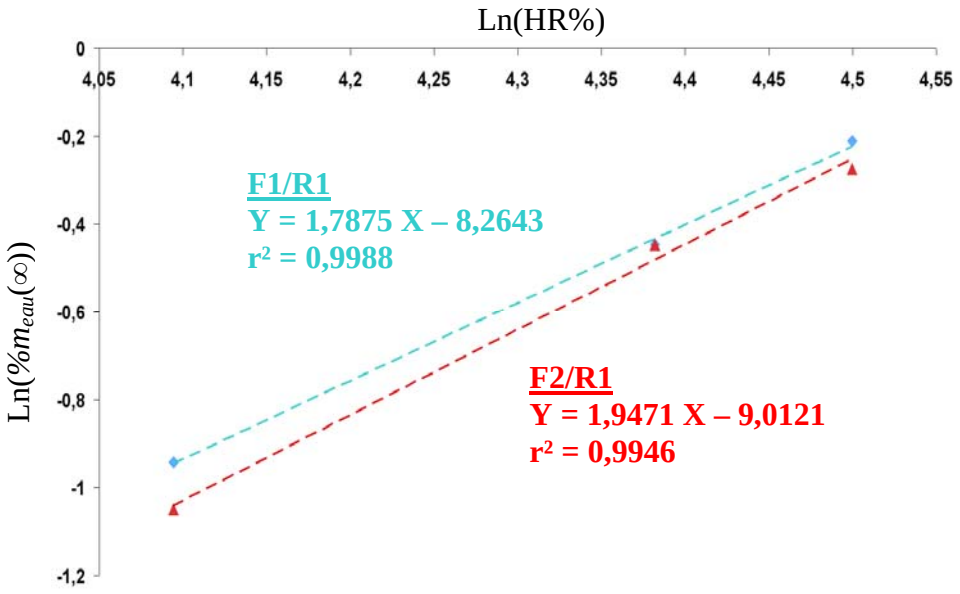


Figure 3.9 : détermination de la relation permettant de calculer le pourcentage massique d'eau absorbée par une éprouvette en fonction du pourcentage d'humidité relative imposé lors de la campagne d'essai.

Les valeurs obtenues pour les paramètres '*a*' et '*b*' ne sont pas dans les intervalles mentionnés par Popineau, [Popineau, 2005] : $0.05 < a < 0.07$ et $1.3 < b < 1.8$. L'exposant 'b' est du même ordre de grandeur que la borne supérieure de l'intervalle. En revanche le coefficient '*a*' est beaucoup plus faible que la borne inférieure 0,05, ceci notamment à cause de la durée relativement courte des vieillissements humides qui ne permet pas d'évaluer les véritables masses à saturation du préimprégné. De plus, Popineau a travaillé sur des stratifiés polymérisés tandis que les résultats présentés ci dessus concerne du préimprégné. L'ordre de grandeur du coefficient '*a*' reste néanmoins identique à ceux publiés par Kardos [Kardos et al., 1986] et Didierjean [Didierjean, 2004].

Les coefficients de diffusion pour chaque campagne d'essai sont calculés par deux méthodes :

- La première repose sur les équations (3.8), (3.9) et (3.10). Il est nécessaire de distinguer deux cas différents : dans le premier cas correspondant à $\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} \leq 0.5$, ce rapport de masse est tracé en fonction de $\sqrt{\lambda}$. Le coefficient directeur de cette droite est alors égal au terme $\left(\frac{4}{h\beta\sqrt{\pi}}\sqrt{D_{réel}}\right)$, ce qui permet de remonter très facilement à la valeur du coefficient de diffusion réel. Dans le second cas correspondant à $\frac{m_{eau}(t)}{m_{eau}(\infty)} \geq 0.6$, le terme $\ln\left[\frac{\pi^2}{8}\left(1-\frac{m_{eau}(\lambda)}{m_{eau}(\infty)}\right)\right]$ est représenté en fonction de *t*. Le coefficient directeur de cette droite donnera alors le terme $-\pi^2\frac{D_{réel}}{(h\beta)^2}$. Il est ici aussi très facile de retrouver la valeur du coefficient de diffusion correspondant aux différentes campagnes d'essais.
- La deuxième méthode consiste à utiliser un algorithme d'optimisation pour minimiser la différence entre les résultats théoriques, obtenus à l'aide de l'équation 3.7 et les résultats expérimentaux, interpolés à l'aide d'une spline cubique. L'introduction d'un

coefficient de pénalisation dans la boucle d'optimisation permet de centrer l'optimisation sur les premiers points de relevés gravimétriques (t < 20 h) qui sont les plus importants au niveau de la détermination du coefficient de diffusion. Les autres points n'en restent pas moins non négligeables.

Les deux méthodes donnent des résultats similaires. Cependant, la seconde permet de prendre en considération, tous les points expérimentaux, ce qui paraît plus rigoureux. Le tableau 3.3 ne présente que les résultats obtenus via cette seconde méthode.

Température	25°C			35°C			45°C		
Taux d'hygrométrie	60 %	80 %	90 %	60 %	80 %	90 %	60 %	80 %	90 %
F1/R1									
$D_{réel}$ $(mm^2.h^{-1})$	0,025	0,022	0,020	/	0,041	0,023	0,041	0,035	0,034
MOYENNE	0,022			0,032			0,037		
F2/R1									
$D_{réel}$ $(mm^2.h^{-1})$	0,010	0,010	0,018	0,013	0,021	0,018	0,036	0,025	0,025
MOYENNE	0,013			0,017			0,029		

Tableau 3.3 : Détermination des coefficients de diffusion des molécules d'eau en fonction des conditions de vieillissement humide imposées et du type de matériau.

Ces résultats montrent que la température accélère la diffusion, et que le taux d'humidité n'a pas d'influence sur la valeur du coefficient de diffusion, conformément aux travaux de Mercier [Mercier, 2006]. De plus, les disparités entre matériaux sont très marquées.
La régression linéaire du terme ln(D) en fonction de $1/T$ permet de déterminer les coefficients thermiques intervenant dans la loi d'Arrhenius exprimée en (3.11). Les résultats numériques sont résumés dans le tableau 3.4.

	E_a (J.mol^{-1})	**D_0 (mm^2.h^{-1})**	**r², coefficient de régression linéaire**
F1/R1	19390	60	0,941
F2/R1	32530	6080	0,965

Tableau 3.4 : détermination des coefficients thermiques intervenant dans la loi d'Arrhenius dictant la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la température.

Les valeurs des énergies d'activation E_a déterminées pour ces deux matériaux sont de l'ordre de grandeur attendu et publié par Kardos [Kardos et al., 1986], Didierjean [Didierjean, 2004] ou Popineau [Popineau et al., 2005], c'est à dire entre 20 et 60 kJ.mol^{-1}. En revanche la différence d'énergie d'activation entre F1/R1 et F2/R1 est notable alors que ces deux préimprégnés sont mis en œuvre à partir de la même résine. Le coefficient de diffusion D_0 pour la F2/R1 est très supérieur à celui mentionné par Kardos (environ 10 mm^2.h^{-1}), contrairement à la F1/R1. Ces différences pourraient être dues au faible nombre de points à partir desquels la régression linéaire a été effectuée. Elles pourraient aussi être expliquées en prenant en compte les deux modes d'imprégnation différents entre F1 et F2 : l'imprégnation homogène du pli (F1/R1) faciliterait la diffusion de l'humidité contrairement à l'imprégnation en surface (F2/R1).
Néanmoins, ces résultats peuvent servir à estimer la masse d'eau diffusée dans le préimprégné en fonction du temps, de la température et du taux d'hygrométrie.

III.2.3.4 Résultats pour les éprouvettes vieillies en immersion

La figure 3.10 représente les prises de masse des éprouvettes immergées. Pour un même taux d'hygrométrie, la loi (3.12) préconise une même valeur de masse à saturation pour chaque type de matériau, quelque soit la température imposée. Or même après un mois de V.H. en immersion, les disparités observées sur ce paramètre sont très importantes (supérieures à 10%). Cette loi ne semble donc pas appropriée pour calculer la masse à saturation d'une éprouvette de préimprégné en immersion.

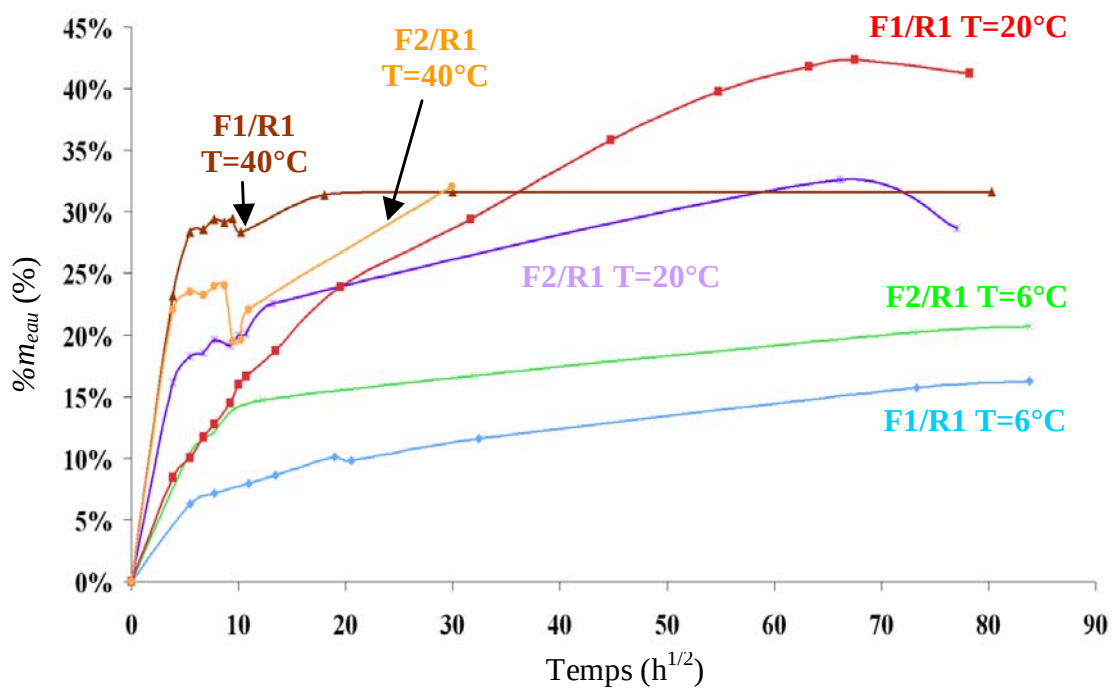


Figure 3.10 : Représentation des pourcentages massiques d'eau absorbée en fonction de la racine carrée du temps.

Ces courbes montrent que la diffusion de l'eau liquide au sein du matériau est au moins dix fois plus rapide que la diffusion de l'eau sous sa forme gazeuse. Par conséquent, la condensation de l'eau liquide sur le préimprégné favorise sa diffusion au sein du matériau. Tout dommage généré sur la poche en polyéthylène protectrice du matériau, tout défaut de thermosoudage, ou toute erreur de manipulation (décongélation du rouleau hors de son emballage) peut engendrer une absorption massive d'eau.

III.2.3.5 Résumé

La problématique principale rencontrée dans le cadre de cette étude concerne le comportement non-fickien de la grande majorité des résultats de suivis gravimétriques d'absorption hydrique des préimprégnés F1/R1 et F2/R1. Ces relevés montrent l'apparition d'un phénomène dit de 'seconde pente' ne permettant pas l'identification précise d'une valeur de masse à saturation. Une erreur de 5% sur la détermination de cette masse à saturation ($m_{eau}(\infty)$) s'accompagne automatiquement d'une erreur de 10% pour l'identification du coefficient de diffusion *D*. L'utilisation du modèle de Weitsman [Weitsman, 1990], [Didierjean, 2004] aurait permis d'obtenir des simulations du comportement en reprise hydrique plus précis car il prend en compte cet effet de seconde pente. Ce modèle nécessite cependant la mise en place d'une procédure de résolution numérique via une discrétisation

spatio-temporelle du système d'équations différentielles non linéaires proposée par Weitsman. L'objectif de cette étude étant d'obtenir une première estimation des quantités d'eau absorbées en fonction des conditions de V.H. imposées, le modèle de Fick a été utilisé au dépend du modèle de Weitsman bien plus long à modéliser. Ainsi, l'expression (3.7), donne très rapidement une approximation correcte à ± 10% des masses d'eau absorbées par le préimprégné en fonction du temps, de la température et du degré d'hygrométrie imposé à l'échantillon. La figure 3.11 est un exemple de ce genre d'estimation. Elle représente les cinétiques d'absorption d'humidité de la F1/R1 et de la F2/R1 en se plaçant dans une salle blanche (20°C et 50% H.R.) et en supposant les préimprégnés secs lors de l'ouverture de leurs emballages après la décongélation.
En 24h au moins 0,1% massique d'humidité pour la F2/R1 et au moins 0,2% pour la F1/R1 sont absorbés. Ces données sont multipliées par 2 pour la F2/R1 et par 1,5 pour la F1/R1 au bout de 7 jours de vieillissement dans les mêmes conditions.

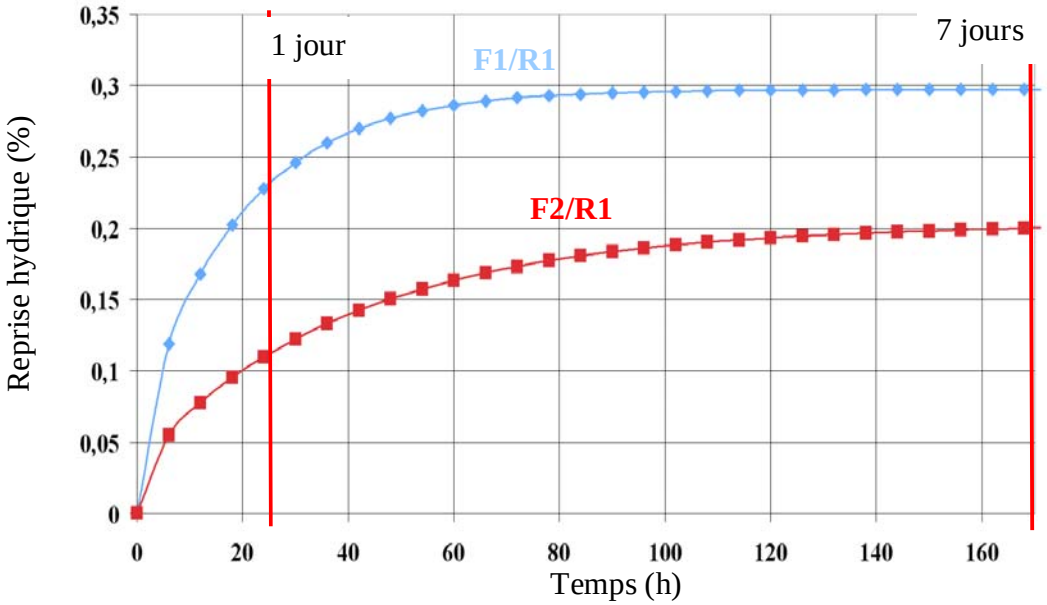


Figure 3.11 : Reprise hydrique en fonction du temps du préimprégné à 20°C et 50% d'humidité.

III.2.4 Impact de l'humidité sur la structure chimique de la résine et sur le taux de porosité

Une fois absorbée, l'humidité peut être liée à la structure de la résine soit par des liaisons faiblement énergétiques, de type hydrogène (eau libre), soit par des liaisons covalentes d'origine chimique, beaucoup plus difficiles à rompre (eau liée). La figure 3.4 est un exemple de modification chimique par hydrolyse de la fonction glycidyl présente au sein des monomères époxydiques. Il est important de connaître quel pourcentage de cette humidité absorbée interagit avec la résine et inversement, quelle quantité d'eau est mobile au sein du polymère. La quantité d'eau libre fera l'objet d'attention particulière car ce sont ces molécules qui s'évaporent facilement sous l'apport de chaleur pour créer de la porosité.

III.2.4.1 Estimation des pourcentages d'eau libre et d'eau liée

Le profil des courbes d'absorption hydrique présentées aux figures 3.8 (a) et (b) est représentatif d'une augmentation de la masse sèche de l'éprouvette, augmentation induite par exemple, par une réaction d'hydrolyse entre l'eau et la résine.
La mesure de la masse de l'éprouvette après désorption de l'eau libre permet de quantifier l'eau liée ayant réagi chimiquement avec la résine. La méthode préconisée pour évaluer cette masse consiste à sécher l'éprouvette vieillie dans un dessiccateur pendant 8 jours à température ambiante. On supposera alors que toute l'eau libre présente avant séchage dans l'éprouvette aura diffusée hors de la pièce. Cette hypothèse est confirmée par le profil asymptotique de la courbe de désorption tracée à l'aide des relevés gravimétriques effectués pendant ces 8 jours de séchage.
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.5. L'augmentation massique générée par la réaction chimique est calculée avec la relation 3.16 sous forme de pourcentage par rapport à la masse initiale de l'éprouvette (avant vieillissement humide):

$$\%m_{épr_sèche} = 100.\frac{m_{épr_sèche} - m_{epr}(0)}{m_{epr}(0)} \qquad (3.16)$$

avec $m_{épr_sèche}$ (g) la masse de l'éprouvette obtenue après séchage au dessiccateur.

Cette augmentation massique peut aussi être exprimée toujours sous forme de pourcentage mais par rapport à la masse d'eau absorbée par l'éprouvette à la saturation (équation 3.17). Ce pourcentage présente l'avantage de quantifier directement l'eau absorbée dite 'liée' et celle dite 'libre'.

$$\%m_{eau_liée} = 100.\frac{\%m_{épr_séche}}{\%m_{eau}(\infty)} \qquad (3.17)$$

avec $\%m_{eau_liée}$ (g) le pourcentage massique d'eau liée par rapport à la masse d'eau absorbée par l'éprouvette à saturation.

Taux d'humidité imposé lors du VH (%)	90%			60%	80%	90%
Température imposée lors du VH (°C)	25°C	35°C	45°C	45°C		
$\%m_{épr_sèche}$ F1/R1	0,03 ±0,002	0,09 ±0,01	0,11 ±0,01	0,07 ±0,01	0,08 ±0,01	0,11 ±0,01
$\%m_{eau_liée}$ F1/R1	4 ± 0,2	11 ± 1	14 ± 1	18 ± 2	13 ± 1	14 ± 1
$\%m_{épr_sèche}$ F2/R1	0,05 ±0,002	0,15 ±0,005	0,29 ±0,05	0,11 ±0,01	0,25 ±0,01	0,29 ±0,05
$\%m_{eau_liée}$ F2/R1	7± 0,3	20 ± 1	38 ± 8	31 ± 3	39 ± 2	38 ± 8

Tableau 3.5 : Pourcentage massique d'eau liée dans les éprouvettes séchées au dessiccateur en fonction des conditions thermiques et hygrométriques imposées lors du VH.

Ces résultats montrent que la quantité d'eau non désorbée lors du séchage au dessiccateur n'est pas négligeable. Plus la température imposée lors du VH est importante et plus le pourcentage massique d'eau liée est important, ceci pour les deux matériaux. L'influence du

taux d'hygrométrie est en revanche moins prononcée, notamment pour la F1/R1. La température et le taux d'humidité sont néanmoins deux paramètres qui favorisent la réaction chimique entre l'eau et la résine. De plus, bien que composée à partir de la même résine, la F2/R1 paraît bien plus sensible chimiquement à la présence d'eau que la F1/R1.
Cette remarque pourrait en partie, être expliquée par une modification de la composition chimique de la résine entre ces deux matériaux. Les composées bi, tri et tétra fonctionnels époxydiques seraient inchangés. En revanche, la quantité de thermoplastique pourrait varier d'une résine à l'autre. De plus la nature de ces thermoplastiques étant inconnue, nous pouvons tout à fait supposer la présence en plus grande quantité dans la F2 que dans la F1, de thermoplastiques très sensibles à l'eau, tels que les polyamides.

L'allure des courbes de diffusion ainsi que les masses résiduelles quantifiées après séchage des éprouvettes mettent en évidence une réaction chimique entre la résine et l'eau absorbée par le matériau. Afin de vérifier que l'eau réagit bien avec ces fonction glycidyl et non avec un autre constituant de la résine, quelques tests de caractérisation structurelle de la résine ont été effectués par infrarouge, puis par DSC/ATG.

III.2.4.2 Analyses infrarouges (IR)

La spectrométrie Infra Rouge à transformée de Fourrier par réflexion (ATR-FTIR) est utilisée dans le but de caractériser les évolutions chimiques éventuelles de la résine du préimprégné avant et après l'absorption d'humidité. Ce type d'analyse est uniquement qualitatif.
Le principe de cette méthode d'analyse repose sur l'absorption du rayonnement proche IR par la matière organique. Elle détecte notamment la présence de liaisons chimiques spécifiques dont la fonction alcool (C-OH). Or d'après la composition connue de la résine R1 (figure 2.2 à 2.5), aucun constituant ne comporte ce groupement moléculaire hormis si le pont époxyde du pré-polymère est hydrolysé (figure 3.4).
La mise en évidence d'un pic d'absorption lumineuse entre 1040 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} marquant la présence d'un alcool secondaire dans la résine [Bellamy, 1975], permettrait de confirmer sa modification structurale.

Ces expériences ont été menées au sein du laboratoire CIRIMAT à l'aide de l'appareil Nicolet FTIR série 5700. Les spectres présentés en bleu sur la figure 3.12 correspondent au signal obtenu à partir du matériau tel qu'il est livré par le fournisseur, ceux en rouge correspondent au matériau ayant subi un V.H. de 170 heures à 40°C et 95% d'H.R. Enfin, pour améliorer la clarté des résultats, les spectres ont été tronqués après 1500 cm^{-1}.

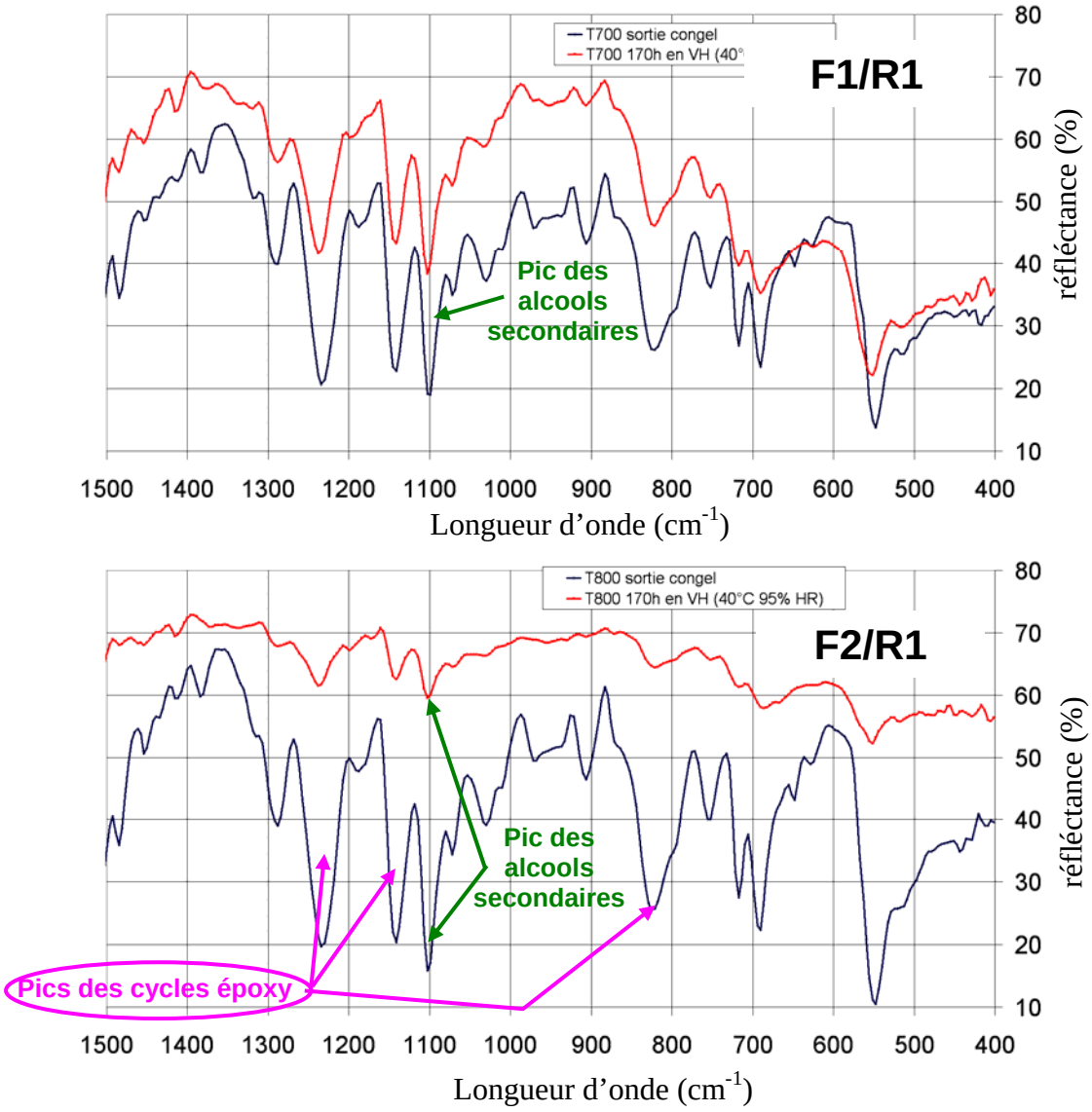


Figure 3.12 . Spectres infrarouges obtenus sur des matériaux sains (non vieillis) et des matériaux vieillis (170h à 40°C et 95% HR).

Pour chaque matériau, les spectres bleus et rouges sont très similaires. Il n'y a pas d'apparition ni de disparition de pics entre le matériau sain et le matériau vieilli, ce qui pourrait sous entendre qu'il n'y a pas de modification chimique au sein de la résine lors du vieillissement humide. La présence du pic représentatif des alcools secondaires à 1100 cm^{-1} est notamment détectée sur les spectres provenant des matériaux vieillis mais aussi des matériaux sains. La réaction d'hydrolyse a donc débuté soit avant le stockage à –18°C du préimprégné (notamment lors de sa fabrication), soit lors de la décongélation de l'échantillon, c'est à dire entre le moment ou il est sorti du congélateur et celui où il est placé dans le spectromètre IR. Ce pic pourrait aussi être dû à la présence au sein de la résine d'un constituant inconnu possédant un groupement moléculaire alcool.

Il est difficile de conclure à partir de ces analyses sur la possible modification chimique de la résine due au vieillissement humide, notamment parce que ce type d'analyse n'est pas quantitatif. L'analyse RMN aurait pu être une autre alternative pour mettre en évidence ce type de modification chimique [Popineau et al., 2005]. Elle est cependant plus difficile à

mettre en œuvre, contrairement aux analyses calorimétriques différentielles à balayages (DSC) et analyses thermiques gravimétriques (ATG) qui peuvent aussi prouver l'hydrolyse du pont époxyde en groupement moléculaire diol.

III.2.4.3 Mise en évidence de la réaction d'hydrolyse par ATG/DSC

Si on suppose qu'effectivement, une partie de l'eau absorbée réagit chimiquement avec la résine, elle pourrait alors inhiber une certaine quantité de fonctions glycidyles nécessaires à la polymérisation. L'énergie massique exothermique dégagée pendant la réticulation des monomères devrait diminuer proportionnellement en fonction de la diminution du nombre de groupements moléculaires glycidyls inhibés. Il est alors possible de mettre en évidence voir de quantifier l'importance de cette réaction par analyse thermique différentielles.
Pour cela, une DSC 111 (SETARAM) couplée à une ATG 92 (SETARAM) permettant de réaliser simultanément des relevés thermiques calorimétriques et gravimétriques a été utilisée. Cet équipement disponible au sein du laboratoire Rapsodee et du laboratoire CIRIMAT a été utilisé avec les conditions expérimentales suivantes : entre 30 et 50 mg de préimprégné introduit dans le creuset, une vitesse de chauffe de 5°C par minute, de 30 à 500°C (température supérieure permettant de faciliter le nettoyage du creuset), et sous un balayage de diazote. Ces conditions de manipulation sont un compromis entre les conditions optimales préconisées pour les analyses ATG (vitesse de chauffage lente) et les analyses DSC (vitesse de chauffage rapide).

Seuls les résultats les plus représentatifs obtenus avec les échantillons prélevés périodiquement pendant la durée de la première et deuxième campagne de V.H. sont présentés ici.

- Durant la première campagne de V.H., le taux d'hygrométrie imposé est voisin de 95% pour une température de 40°C. Les taux d'absorption obtenus sont conformes à ceux présentés à la figure 3.8.
- Concernant la seconde campagne, le taux hygrométrique est de 90% pour une température de 25°C. En raison d'un défaut de régulation en température de l'enceinte climatique, la température de la seconde campagne d'essai était inférieure à la température de consigne. Ceci a favorisé la condensation de l'humidité sur les préimprégnés. Les conditions de vieillissement humide de cette campagne sont proches d'un essai de vieillissement du préimprégné par immersion. Les taux massiques de reprise d'humidité pour cette campagne sont donc très importants (supérieures à 15% au bout de 8 jours).

Ces deux campagnes ont été choisies car les conditions imposées lors des V.H. sont les plus favorables à la réaction chimique entre l'eau et le préimprégné, conformément aux conclusions énumérées dans le paragraphe précédent (taux d'humidité important et température élevée). Les résultats sont présentés par les figures 3.13 *(a)* et *(b)*. Les courbes épaisses sont représentatives des mesures thermocalorimétriques, tandis que les courbes fines montrent le comportement thermogravimétrique des échantillons analysés.

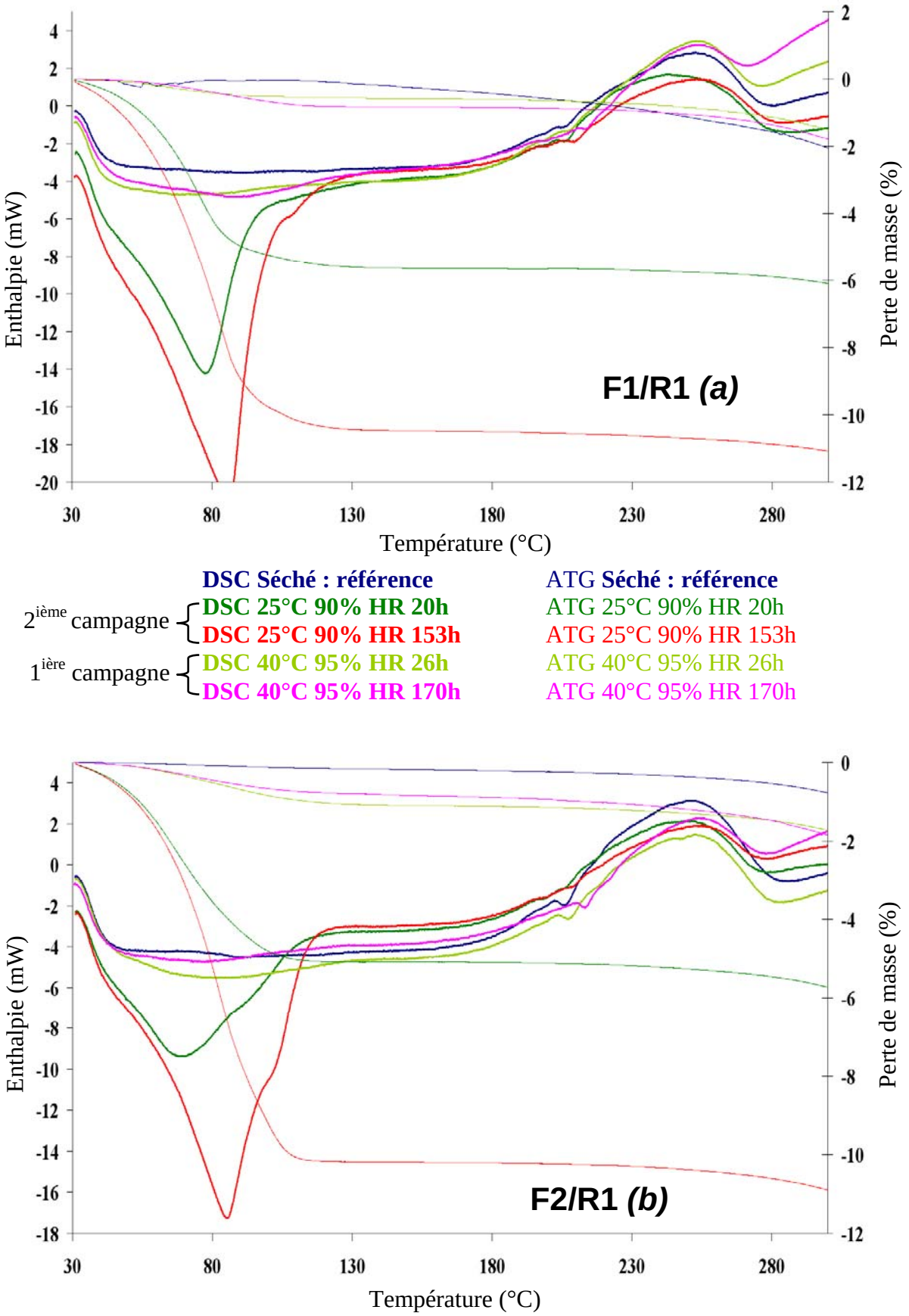


Figure 3.13 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et thermocalorimétriques obtenues pour des échantillons de F1/R1 (a), et F2/R1 (b), prélevés à différents moments du vieillissement humide.

- L'échantillon de préimprégné prélevé après l'étape de séchage, c'est à dire à t = 0 h, sert de référence (courbe bleue). Quelque soit le matériau considéré, cet échantillon ne présente pas de perte de masse particulière entre la température ambiante et 230°C. Au delà de cette limite, la résine se décompose en créant des gaz tel que le monoxyde ou dioxyde de carbone. Pour l'échantillon de F1/R1, les mesures ATG ont été perturbées, c'est pourquoi la courbe de perte de masse en fonction de la température est un peu chaotique.
- Les autres courbes correspondant aux échantillons vieillis décrivent des pertes de masse significatives entre 60°C et 120°C. Plus l'échantillon est resté longtemps dans l'enceinte climatique, et plus la perte de masse mesurée dans cet intervalle de température est importante.
- Les pertes de masse relevées pour les échantillons vieillis à 25°C et 90% d'humidité sont très importantes par rapport à celles mesurées à partir des échantillons vieillis sous 40°C, 95%. Ceci est du à la condensation de l'humidité sur les éprouvettes qui a accéléré les phénomènes de diffusion et donc augmenté les quantités d'eau absorbées.
- Les pertes de masses mesurées à 130°C pour chaque échantillon correspondent à ± 1% près, aux masses d'humidité absorbées par ces mêmes échantillons relevées par gravimétrie en fin de V.H.

Concernant les analyses calorimétriques, toutes les courbes épaisses présentent un pic exothermique entre 180 et 280°C. L'aire de ce pic est proportionnelle à la quantité de groupements glycidyls qui réagissent lors de la polymérisation (paragraphe II.3.2). En intégrant ces aires entre 150°C et environ 280°C (à la fin du pic de réticulation) et en rapportant cette énergie à la masse de l'échantillon analysé, la quantité de groupements moléculaires qui polymérisent peut être comparée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6 sous la forme d'un rapport entre l'énergie massique de l'échantillon analysé H_i et l'énergie massique $H_{réf}$ de l'échantillon de référence prélevé après séchage. Ainsi, si l'aire du pic exothermique intégré pour l'échantillon de référence est représentative d'une réticulation complète, l'expression $100.(1-H_i/H_{réf})$ donne le pourcentage de groupements glycidyls inhibés par l'eau lors du vieillissement humide.

	Référence	**Condensation**		**V.H.**	
Température imposée lors du VH	Après séchage	25°C	25°C	40°C	40°C
Taux d'hygrométrie imposé lors du V	Après séchage	90%	90%	95%	95%
Temps passé en VH	0h	20h	153h	26h	170h
% de groupements glycidyl inhibés pour la F1/R1	0%	/[1]	21%	24%	50%
% de groupements glycidyl inhibés pour la F2/R1	0%	21%	45%	25%	55%

Tableau 3.6 : Pourcentage de groupements moléculaires glycidyls inhibés par l'humidité lors du vieillissement humide.

Ces résultats sont en accord avec les hypothèses émises précédemment, à savoir que la température d'une part, et le taux d'humidité d'autre part favorisent la réaction d'hydrolyse de

[1] L'analyse DSC sur l'échantillon de F1/R1 vieilli à 25°C et 90% d'humidité relative n'a pas donné de résultats exploitables en raison d'un problème d'étalonnage de l'appareil.

la fonction glycidyl. Plus le temps passé en V.H. est important, et plus le nombre de groupements glycidyls inhibés est important. Ainsi, environ la moitié de ces groupements est inhibé au bout de 7 jours passés dans une atmosphère très humide. Cette modification chimique de la résine affecte directement la structure du réseau macromoléculaire tridimensionnel créé lors de la réticulation. Le nombre de ramifications inter chaîne est restreint, et les propriétés mécaniques de la pièce sont alors bien en deçà de celles attendues. Une étude mécanique effectuée parallèlement à ces travaux a ainsi mis en avant une diminution d'environ 20 ± 5% de la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire sur ces éprouvettes vieillies puis polymérisées.
En complément des analyses ATG, les masses d'eau libre absorbées lors des différents V.H. sont calculables par intégration des pics endothermiques observés autour de 100°C sur les courbes calorimétriques. L'aire de ces pics est proportionnelle à la masse d'eau évaporée hors des échantillons. Cependant, pour les pics endothermiques faiblement prononcés, la définition de la ligne de base indispensable à l'intégration est très délicate, ce qui introduire une erreur relativement conséquente (> 10%) sur l'estimation de la quantité d'eau libre présente dans l'échantillon.
Ces résultats montrent que plus le préimprégné reste longtemps en contact avec l'atmosphère humide et plus il contient d'eau libre favorable à la création de la porosité pendant l'étape de polymérisation.

Les résultats donnés par ces analyses DSC ont permis de confirmer la présence de la réaction d'hydrolyse des groupements moléculaires glycidyls, groupements indispensables à la polymérisation. De plus le couplage ATG/DSC met en évidence les deux formes différentes de l'eau au sein de la résine. La première forme dite 'libre', caractérise les molécules d'eau mobiles et évaporables autour de 100°C. C'est donc essentiellement sous cette forme que l'eau absorbée créée de la porosité. La seconde forme, appelée forme 'liée' est caractéristique d'une interaction chimique forte entre molécule d'eau et monomères de la résine. Elle est nuisible à la réaction chimique de réticulation car elle inhibe les sites glycidyls, et engendre d'importantes chutes des propriétés mécaniques de la pièce.

D'après les résultats obtenus après séchage au dessiccateur et ceux obtenus concernant les taux de groupements glycidyls inhibés, il est estimé qu'environ 10% de la masse d'eau absorbée par le préimprégné lors de sa mise en œuvre (60% HR, T = 21°C) réagira chimiquement avec la résine pour devenir de l'eau liée. La majorité de l'eau absorbée par le préimprégné devrait donc être présente sous forme libre au sein de la résine. 90% de la masse d'eau absorbée par le préimprégné lors de sa mise en œuvre est donc susceptible de se transformer en vapeur et donc en porosité lors de la polymérisation.
A partir de ces données, cette partie relative à l'absorption de l'humidité par le préimprégné peut être finalisée en s'intéressant à la relation entre quantité d'eau absorbée par le préimprégné durant son VH et le taux volumique de porosité mesuré après polymérisation.

III.2.5 Effet de l'humidité sur le taux de porosité

Une fois vieillies, les éprouvettes ont été polymérisées selon un cycle industriel. Puis, les taux volumiques de porosité de chaque éprouvette sont évalués par attaque acide. Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme à la figure 3.14, en fonction des conditions imposées lors du vieillissement humide du préimprégné et du pourcentage massique d'humidité absorbée au bout d'une semaine de V.H. Les importantes teneurs massiques d'humidité relevées sur les éprouvettes de F1/R1 et de F2/R1 vieillies à 25°C et sous 90% d'humidité sont dues à la mauvaise régulation thermique de l'enceinte climatique qui a favorisé la condensation de l'eau.

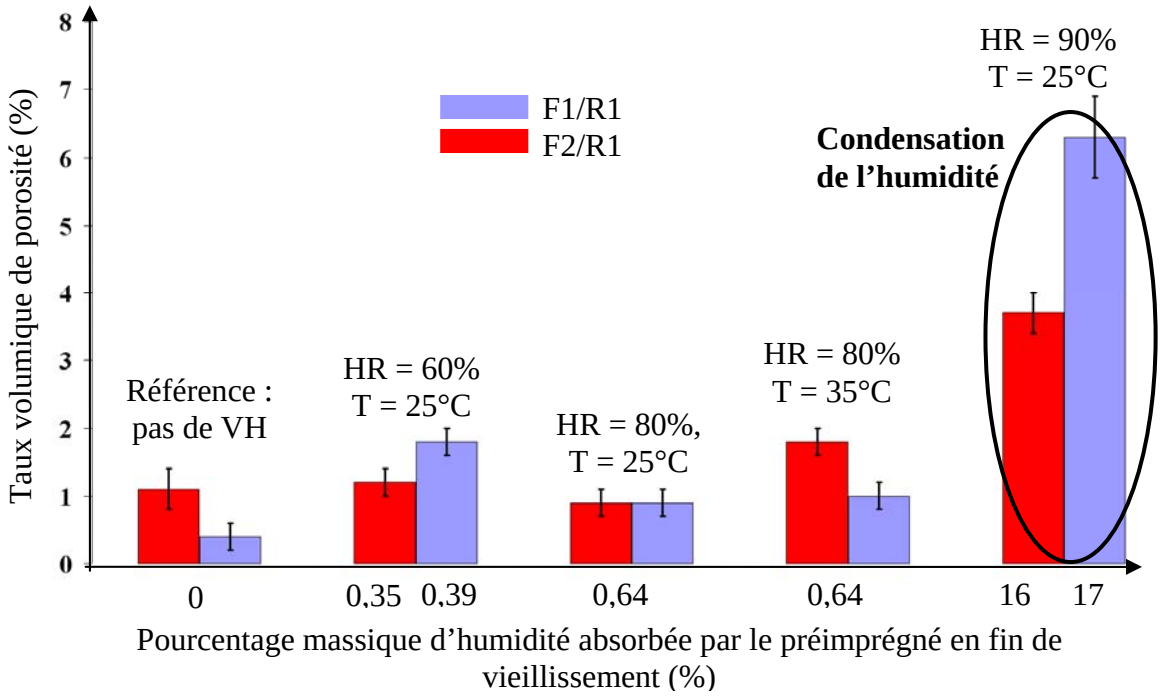


Figure 3.14 : Taux volumique de porosité après polymérisation en fonction des conditions de vieillissement humides imposées aux préimprégnés.

La porosité paraît peu sensible à la présence d'humidité pour les éprouvettes dont le pourcentage massique d'eau absorbée est inférieur à 0,64%. Ceci est dû aux bonnes conditions d'évacuation des matières volatiles crées lors de la polymérisation. En effet, les éprouvettes sont réticulées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le milieu industriel, c'est à dire de telle sorte à favoriser l'extraction hors de la pièce des matières volatiles. Pour des pourcentages massique d'eau absorbée supérieurs à 15%, les volumes de gaz à évacuer sont beaucoup plus importants, les taux volumiques de porosité augmentent donc considérablement. La condensation de l'eau sur les préimprégnés est donc très nocive pour la qualité de la pièce mise en œuvre à partir de ce matériaux.
Les dimensions relativement petites des éprouvettes utilisées dans cette étude contribuent aussi à favoriser l'extraction des matières volatiles. Il sera plus difficile sur des pièces de dimensions industrielles d'uniformiser ses conditions favorables à l'extraction des volatils.

III.2.6 Conclusion sur l'effet de l'humidité absorbée par le préimprégné

Ces travaux ont montré que le préimprégné absorbe de l'humidité lors de son imprégnation, mais aussi lors des étapes de découpe et de drapage. La quantité de cette humidité absorbée a été calculée en fonction du temps, de la température et du degré d'hygrométrie de l'atelier. Cette estimation se fait à l'aide des lois de Ficks ajustées empiriquement pour les matériaux de cette étude. A partir de ces résultats et sous conditions industrielles (50% d'H.R. et 20°C) pendant 5 jours, une pièce en préimprégné F1/R1 peut absorber de l'humidité jusqu'à 0,3% de sa masse et 0,2% pour le préimprégné F2/R1.
L'allure des relevés gravimétriques montre que l'eau ne diffuse pas seulement selon un modèle de Fick mais réagit aussi partiellement avec la résine du préimprégné. Les analyses ATG/DSC ont confirmé l'existence d'une réaction d'hydrolyse des groupements moléculaires glycidyls. Sous conditions industrielles, 10% de la masse d'eau absorbée par le préimprégné réagit chimiquement avec la résine. Cette réaction inhibe les sites réactionnels des époxydes, modifie la structure chimique de la matrice et réduire ces propriétés mécaniques. Les 90% massique d'humidité restant semblent avoir peu d'influence sur la création de la porosité, si cette quantité absorbée est 'inférieure à 1%' de la masse de l'éprouvette. Pour une mise en œuvre du préimprégné sous des conditions thermiques et hygrométriques proches du milieu industriel, l'humidité absorbée par ce semi produit a peu d'influence sur la création de porosité. Cette remarque n'est plus valable si les quantités d'eau diffusée dans la pièce avant réticulation sont 'supérieures à 1%' massique, c'est à dire lorsque l'humidité de l'air ambiant se condense sur le préimprégné lors d'une décongélation à l'air libre.
Ces derniers résultats restent cependant à confirmer car les petites dimensions des éprouvettes utilisées semblent être favorables à l'extraction des matières volatiles ce qui devrait être plus difficile à obtenir pour des pièces de dimensions industrielles.

III.3 Emprisonnement de poche d'air lors du drapage

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact de l'étape de compactage sur la création de la porosité. Pour cela, une coupe de deux éprouvettes de 32 plis de préimprégné ont été observées à la binoculaire. Sur la figure 3.15 (a), les plis de cette éprouvette ont été drapés sans aucun compactage tandis que sur la figure 3.15 (b) un compactage régulier sous vide tous les 4 plis a été effectué lors du drapage, conformément aux recommandations du fournisseur. La couleur verte représente la porosité.

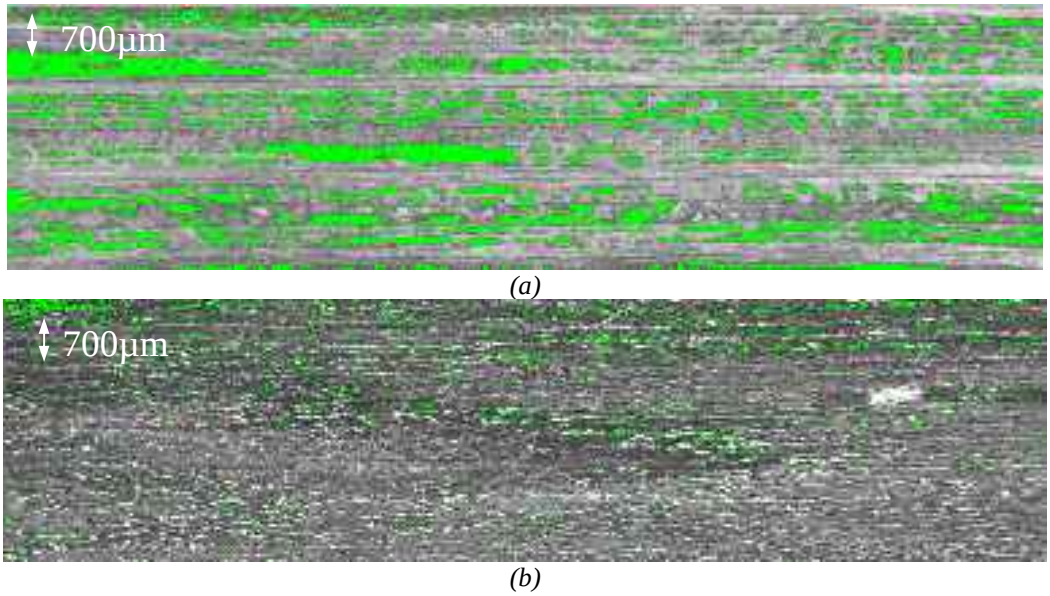


Figure 3.15 : Photographie d'une coupe d'éprouvette de 32 plis de préimprégné drapés sans compactage (a) et avec un compactage tous les 4 plis (b).

En comparant ces deux micrographies, le compactage est une étape indispensable à la mise en oeuvre du préimprégné afin de limiter la présence de bulles d'air qui viennent se loger entre les plis lors du drapage. L'expérience suivante consiste à mesurer l'épaisseur de plusieurs éprouvettes en fonction de leurs drapages et du niveau de compactage exercée entre le moule rigide et le contre moule souple en polyamide (figure 3.2). Ces données devraient permettre d'en déduire une différence de volume correspondant à la quantité d'air extraite hors de l'éprouvette grâce au compactage.

– **Influence du drapage**

Le drapage est le premier paramètre étudié. Une étude préalable a montré qu'un nombre minimal de 8 plis de préimprégné est nécessaire pour obtenir des résultats significatifs et interprétables. C'est aussi le nombre minimal de plis nécessaire au drapage quasi-isotrope, avec une symétrie miroir. Ces résultats sont comparés à un drapage qui ne fait intervenir que des angles de 90° entre deux directions de fibres consécutives, et à un drapage unidirectionnel pour lequel tous les plis sont drapés dans la même direction.

Cinq séquences d'empilement différentes sont étudiées :

- [0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°] : appelée séquence 1 sans plan de symétrie (S.P.S.1) ;
- $[0°/90°/0°/90°]_s$: appelée séquence 2 avec plan de symétrie (P.S.2) ;
- [90°/45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°] : appelée séquence 3 quasi isotrope sans plan de symétrie (Q.I.S.P.S.3) ;
- $[90°/45°/0°/-45°]_s$: appelée séquence 4 quasi isotrope avec plan de symétrie (Q.I.P.S.4). Cette dernière séquence est celle généralement utilisée dans le milieu industriel.
- $[0°]_8$: appelée séquence 5 unidirectionnelle (U.D.5).

Une seule éprouvette est drapée par matériau et par séquence d'empilement. Le drapage se fait manuellement, sans aucune pression appliquée. L'épaisseur de ces éprouvettes est alors mesurée. Elles sont ensuite compactées à l'aide de la table à compactage présentée à la figure 3.2, durant 15 minutes sous une dépression de 0,9 bar.

- **Influence de la pression**

Trois éprouvettes par matériau sont drapées selon la séquence d'empilement Q.I.S.P.4 $[90°/45°/0°/-45°]_s$. Ces empilements sont ensuite compactés une première fois sous une dépression de 0,3 bar, puis une deuxième fois sous 0,6 bar et enfin une troisième fois sous 0,9 bar.
L'ensemble du plan d'expérience est résumé à l'aide du tableau 3.7:

Séquence d'empilement	Nombre d'éprouvette par matériau	Matériaux	Valeur de la dépression pour laquelle l'épaisseur est mesurée
S.P.S.1 [0°/90°/0°/90°/0°/90°/0°/90°]	1	**F1/R1**	0 bar ; - 0,9 bar
		F2/R1	
P.S.2 $[0°/90°/0°/90°]_s$	1	**F1/R1**	0 bar ; - 0,9 bar
		F2/R1	
Q.I.S.P.S.3 [90°/45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°]	1	**F1/R1**	0 bar ; - 0,9 bar
		F2/R1	
Q.I.P.S.4 $[90°/45°/0°/-45°]_s$	3	**F1/R1**	0 bar ; - 0,3 bar ; - 0,6 bar ;- 0,9 bar
		F2/R1	
U.D.5 [0°, 8 plis]	1	**F1/R1**	0 bar ;- 0,9 bar
		F2/R1	

Tableau 3.7 : Récapitulatif du plan d'expérience utilisé pour comprendre l'effet du compactage sur la présence de porosité.

III.3.1 Montage expérimental utilisé pour mesurer l'épaisseur des éprouvettes

Les mesures sont réalisées à l'aide d'une colonne de mesure tribologique KMG 800 équipée d'un palpeur sphérique, représenté sur la figure 3.16. Cet équipement permet de mesurer une épaisseur supérieure au micromètre. L'éprouvette est placée sur le support élévateur de manière à placer le point de mesure entre les deux embouts palpeurs de la colonne de mesure et du support. La forme sphérique de ces deux embouts palpeurs permet d'accroître la précision de la mesure. Pour effectuer un relevé d'épaisseur, le palpeur de la colonne de mesure est positionné manuellement à environ 1 ou 2 mm au dessus de l'éprouvette. L'acquisition est alors lancée : le palpeur vient automatiquement au contact de l'éprouvette, contact détecté lorsque la force exercée par la machine pour positionner le palpeur est supérieur à 0,05 N. Après stabilisation de la mesure, la valeur de l'épaisseur de l'éprouvette est relevée en ce point précis à ± 1 µm près. Ce montage permet de résoudre les problèmes de planéité de l'éprouvette, problèmes qui ont été rencontrés en utilisant d'autres équipements. Enfin, une vérification de l'étalonnage de ce montage est effectuée entre chaque éprouvette.



Figure 3.16 : Montage tribologique utilisé pour mesurer les épaisseurs des éprouvettes au micromètre près.

Les deux faces de l'éprouvette au contact des deux palpeurs sont protégées par deux protecteurs en papier siliconé pour ne pas salir les embouts palpeurs avec la résine. Les épaisseurs de ces protecteurs sont mesurées au préalable. De plus, les protecteurs permettent de protéger l'éprouvette, et d'éviter ainsi toute perte de matière au contact des différents produits d'environnement lors du compactage. Celui-ci est réalisé en plaçant l'éprouvette dans un coffrage de silicone d'élastomère afin de limiter au maximum la modification des dimensions en largeur, en longueur et l'écrasement des bords de l'éprouvette.
Afin d'obtenir une valeur moyenne représentative de l'épaisseur de chaque éprouvette, 13 points de mesure doublés sont réalisés par éprouvette (figure 3.17). Aucune mesure n'est effectuée à moins d'un centimètre du bord afin de s'affranchir des effets de bord éventuels.

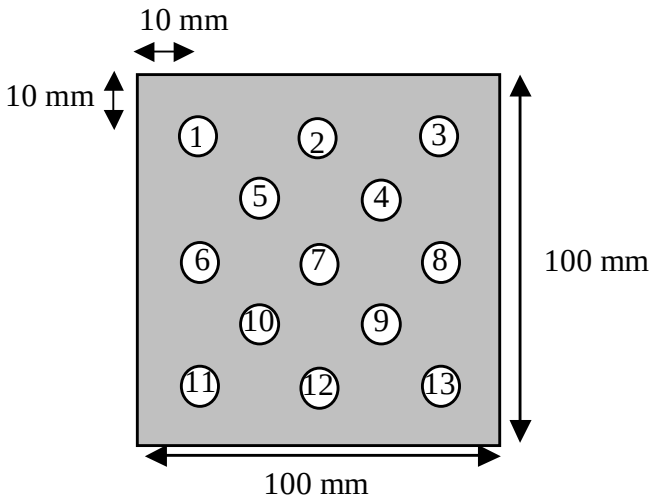


Figure 3.17 : Quadrillage de l'éprouvette par treize points de mesures.

III.3.2 Résultats et interprétations

L'épaisseur d'un pli élémentaire de F1/R1 et F2/R1 est obtenue en ôtant les épaisseurs des films protecteurs siliconés à la mesure de l'épaisseur de la nappe prise avec protecteur. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.8.

	Epaisseur (mm)	
	F1/R1	**F2/R1**
Protecteur	0,11 ± 0,003	0,12 ± 0,004
Un pli élémentaire	0,283 ± 0,018	0,286 ± 0,017
8 plis théoriques	2,265	2,286

Tableau 3.8 : détermination des épaisseurs des protecteurs d'un pli élémentaire et d'un empilement théorique de 8 plis de préimprégné F1/R1 et F2/R1.

La dernière ligne de ce tableau donne l'épaisseur théorique d'un empilement de 8 plis de préimprégné sans aucune bulle d'air emprisonnée entre les plis lors du drapage. Cette épaisseur sera utilisée comme référence. Les épaisseurs relevées, toutes éprouvettes confondues, sont comprises entre 2,4 mm et 2,7 mm, valeurs bien supérieures à l'épaisseur théorique. Ces résultats sont alors présentés sous forme de pourcentage d'écart entre épaisseur théorique et épaisseur réelle. Les pourcentages ainsi obtenus sont comparés en fonction de la séquence d'empilement, du matériau considéré, et de la dépression exercée à l'aide d'une représentation sous forme d'histogrammes, regroupés figures 3.18 et 3.20.

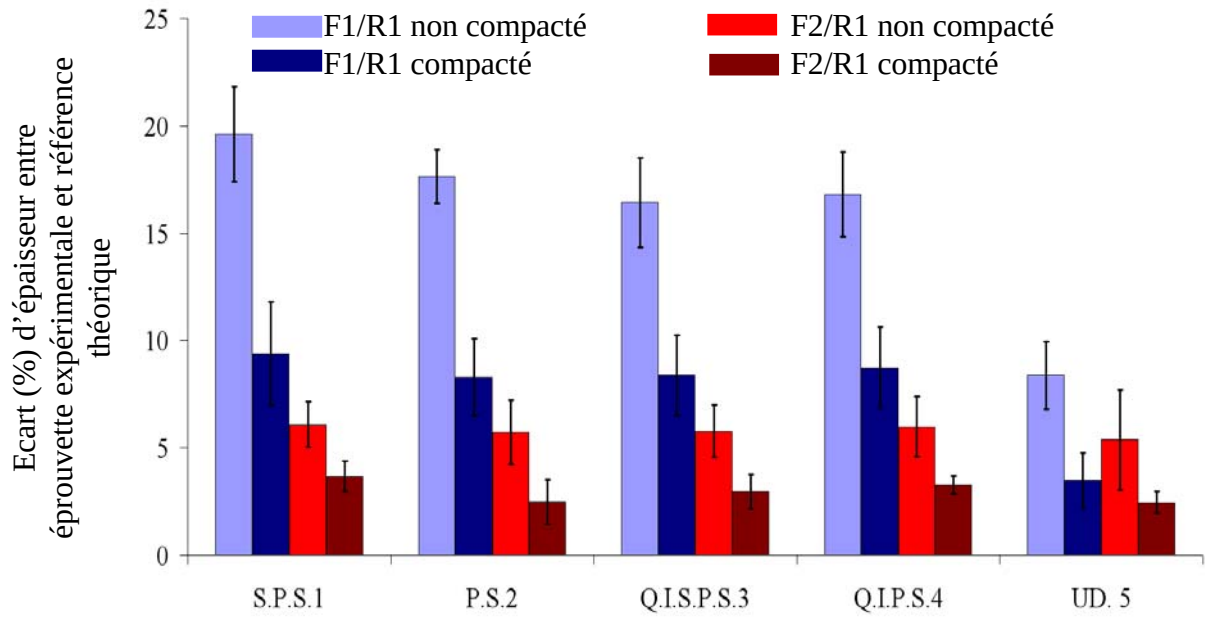
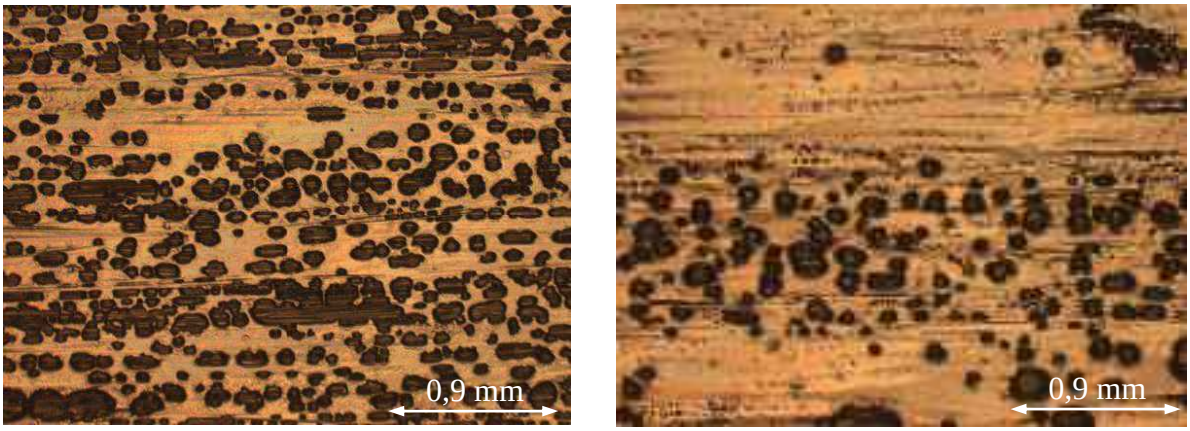


Figure 3.18: Influence de la séquence d'empilement et du compactage sur l'emprisonnement de bulles d'air aux interplis lors du drapage.

Les résultats présentés par cet histogramme montrent le rôle très important du compactage qui réduit de moitié l'écart entre l'épaisseur de l'éprouvette expérimentale et celle calculée théoriquement avec l'épaisseur d'un seul pli. Cet écart après compactage entre éprouvette expérimentale et éprouvette théorique est inférieur pour la F1/R1 à 0,2 mm soit un peu moins de 10% et inférieure à 0,1 mm (environ 3%) pour la F2/R1, ceci avec les drapages croisés. Si la différence d'épaisseur entre éprouvettes non compactées et éprouvettes compactées est uniquement due à la présence d'air entre les plis, il est indéniable que le compactage limite considérablement la quantité d'air piégé à évacuer lors de la polymérisation.
La figure 3.18 met aussi en évidence un second résultat concernant la séquence d'empilement. En effet, les écarts d'épaisseurs relevés pour les éprouvettes composées de 8 plis drapées tous dans la même direction (U.D.5) sont beaucoup plus faibles que ceux mesurés pour toutes les autres séquences de drapage considérées, notamment pour la F1/R1. La présence de plis de même orientation dans une séquence de drapage pourrait alors permettre de réduire la quantité d'air emprisonnée entre les plis par une meilleure imbrication des plis de même orientation consécutifs.
De plus, cet histogramme montre une grande différence suivant le matériau considéré. La F1/R1 est susceptible d'occlure plus d'air entre les plis que la F2/R1. Ceci peut être dû aux modes d'imprégnation propre à chacun des préimprégnés créant une différence de pégosité de la résine entre ces deux matériaux. La R1 de la F1 paraît plus pégueuse que celle de la F2, ce qui favoriserait l'emprisonnement d'air lors du drapage manuel. Cette impression est confirmée si l'état de surface d'un pli de chaque préimprégné est observé à la binoculaire (figure 3.19).



(a) F1/R1 *(b) F2/R1*

Figure 3.19 : Micrographies représentatives de l'état de surface du préimprégné F1/R1 (a) et F2/R1 (b).

Les états de surface présentés ont été observées sur plusieurs rouleaux de préimprégnés différents. Ils sont aussi caractéristiques de tout le rouleau, quelque soit la position d'où l'échantillon est prélevé. Les petites cavités noires à géométrie plus ou moins ronde observables sur ces photos représentent les parties du réseau fibreux non imprégnées, tandis que la couleur orange représente l'excès de résine qui n'a pas pénétré dans le renfort. La comparaison de ces deux photographies montre un défaut de mouillabilité de la résine, notamment pou la F1/R1 qui imprègne de manière très hétérogène le réseau fibreux. La quantité de résine en surface de la F2 parait être plus importante que pour la F1/R1, c'est pourquoi son état de surface semble plus homogène. La résine étant très visqueuse à température ambiante, il est inévitable d'emprisonner de grosses quantités d'air lors du drapage, lorsque deux plis sont positionnés l'un sur l'autre en particulier au niveau de ces cavités noires. Si la porosité reste ouverte, il est possible d'aspirer l'air qu'elle renferme pendant le compactage ou pendant la polymérisation. En revanche, si ces défauts sont fermés, l'air emprisonné ne pourra être évacué hors de la pièce par aspiration ou via le compactage. Il faudra alors attendre la diminution de la viscosité de la résine en début de cycle de polymérisation et optimiser les gradients de pression au sein de la pièce afin d'extraire cette matière gazeuse.

A présent l'influence de la valeur de la dépression exercée entre le moule rigide et le contre moule souple qui permet de compacter les éprouvettes peut être étudiée. Les résultats sont présentés par l'histogramme 3.20.

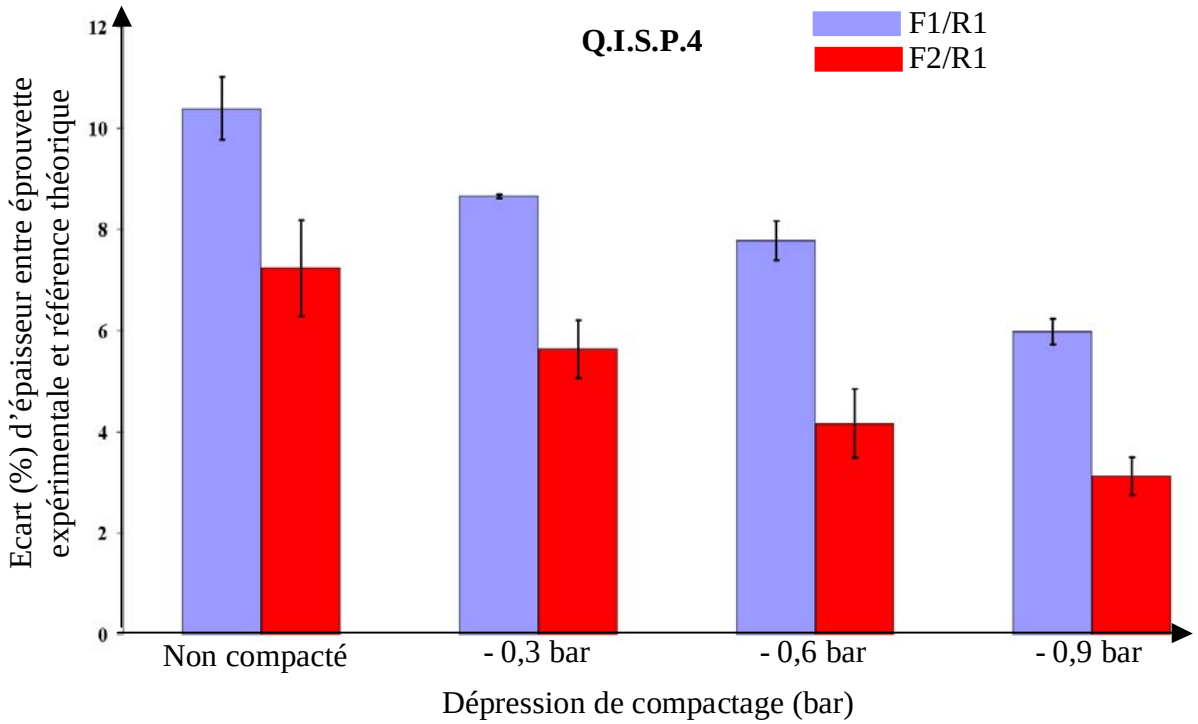


Figure 3.20 : Influence de la valeur de la dépression exercée lors du compactage sur l'épaisseur de l'éprouvette.

Plus la dépression est importante, meilleur est la compaction. On peut supposer qu'une dépression encore plus important que 0,9 bar pourrait permettre de réduire encore l'écart entre l'épaisseur des plaques expérimentales et celle calculée théoriquement. Une dépression trop importante pourrait cependant entraîner un écrasement de l'éprouvette et modifier ainsi ses dimensions voir ses caractéristiques mécaniques.
Même avec un compactage de 0,9 bar, il y a toujours un écart non négligeable d'épaisseur entre éprouvette expérimentale et empilement théorique. Cet écart pourrait représenter un volume d'air résiduel emprisonné dans les éprouvettes de 8 plis. Il est estimé à 1360 mm^3 pour la F1/R1 (soit environ 320 porosités d'un millimètre de rayon ou plus de 5% du volume de l'éprouvette) et à 715 mm^3 pour la F2/R1 (soit environ 170 porosités d'un millimètre de rayon ou 2,5% du volume de l'éprouvette). Ces estimations correspondent à des éprouvettes carrées de 100 mm de côté et de 8 plis d'épaisseur. A l'échelle d'un panneau monolithique utilisé dans la conception du caisson central d'un Airbus A380, ces résultats peuvent être multipliés par 10^4.

III.3.3 Conclusions et perspectives

Le compactage est une étape primordiale à ne pas négliger lors de la mise en œuvre d'un empilement de plis de préimprégné. Idéalement, la porosité créée par voie mécanique, c'est à dire par emprisonnement d'air entre les plis lors du drapage, est minimisée si l'éprouvette est compactée à chaque pli ajouté à l'empilement. Cette solution n'est cependant pas envisageable dans le milieu industriel. Pour la suite de cette étude, toutes les plaques mises en œuvres seront compactées tous les 4 plis, selon les recommandations du fournisseur de préimprégné. De plus, la dépression imposée lors de ce compactage pourrait être supérieure à 0,9 bar à condition de prendre les précautions nécessaires pour ne pas déformer la pièce autrement qu'en modifiant son épaisseur (coffrage de la pièce à 'aide d'un cadre rigide par exemple).
Cette étude concernant l'impact du compactage sur la présence de porosité soulève un certain nombre de perspectives pour compléter ces résultats :

- Etude d'un compactage régulier tous les 4 plis par rapport à un seul et unique compactage en fin de drapage. Ceci afin de mieux mettre en évidence la nécessité de compacter le plus régulièrement possible le stratifié lors de son drapage. Cette étude pourrait être menée sur des éprouvettes d'épaisseur avoisinant le centimètre (32 plis) pour amplifier les résultats et s'approcher des conditions industrielles.
- La durée du compactage est aussi un paramètre qui n'a pas été analysé et qui peut s'avérer important dans la réduction du nombre de bulles présentes au sein de l'empilement.
- Il pourrait être judicieux de travailler sur l'influence de la température de la nappe de préimprégné lors de son drapage. Plusieurs fournisseurs d'équipements de drapage automatique de préimprégné signalent qu'une augmentation localisée de la température de la nappe au moment de sa dépose pourrait améliorer à la fois sa drapabilité mais aussi diminuer la quantité d'air éventuellement emprisonnée entre les plis. Cette augmentation contrôlée de la température permettrait ainsi une meilleure homogénéisation de la surface de la nappe en diminuant la viscosité de sa résine.
- Enfin, lors de la prochaine campagne d'essai, les éprouvettes utilisées pourraient être polymérisées afin de mettre en relation les conditions de compactage avec le taux de porosité obtenu pour la pièce après polymérisation.

A titre de remarque, les épaisseurs de 0,283 ± 0,018 mm pour la F1/R1 et de 0,286 ± 0,017 mm pour la F2/R1 ont été mesurées. Ces données peuvent être comparées à l'épaisseur théorique d'un pli après polymérisation donnée par le fournisseur, qui est de 0,250 mm pour la F1/R1 et de 0,261 mm pour la F2/R1. Il est donc indéniable qu'une certaine quantité de résine va fluer hors du pli lors de la polymérisation, entraînant ainsi la réduction de l'épaisseur du pli élémentaire. Il devient intéressant d'optimiser à la fois le cycle de polymérisation mais aussi le marouflage du moule afin de contrôler ce flux de résine et de favoriser l'extraction des matières volatiles à l'aide des mouvements de résine. L'influence de la conception du moule de polymérisation fait l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

III.4 Influence des matériaux d'environnement

Le marouflage correspondant à une polymérisation par autoclave est détaillé à la figure 3.21.

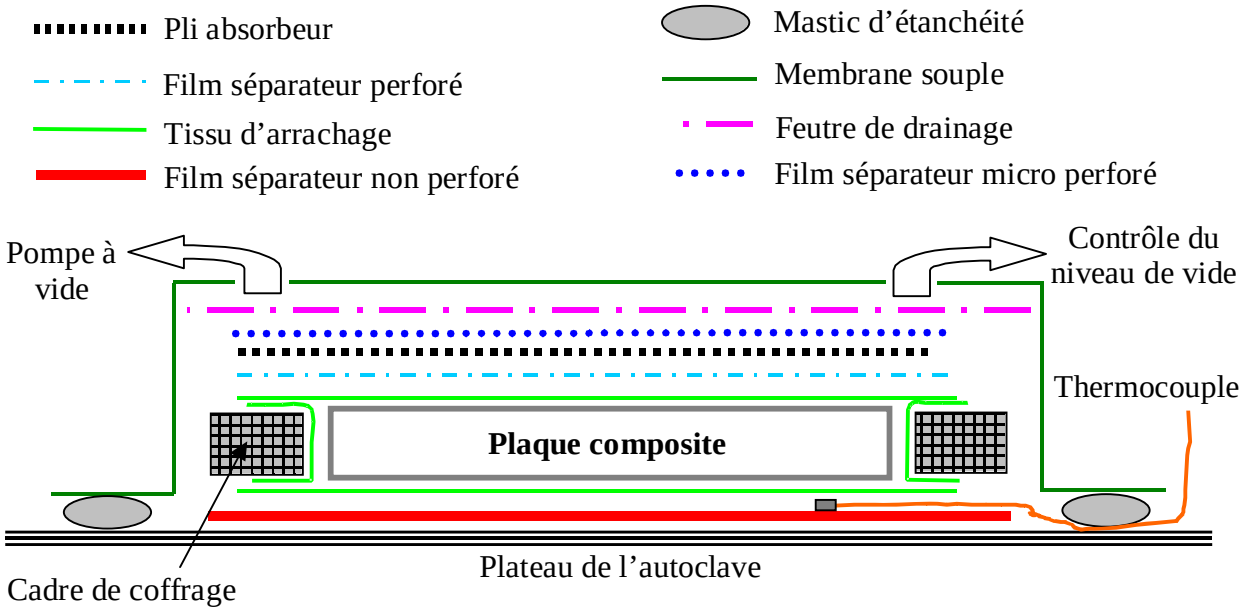


Figure 3.21 : Exemple de marouflage caractéristique utilisé pour une polymérisation à l'autoclave.

Chaque produit d'environnement présenté sur cette figure a une fonction particulière :

- *Film séparateur non perforé* : il protège le moule des écoulements de résine et facilite le démoulage. Il est remplacé dans l'industrie par un agent démoulant liquide.
- *Tissu d'arrachage* : Il assure après pelage un état de surface adéquat de la pièce pour les étapes suivantes de fabrications (collage, peinture). Il permet le passage de la résine et des matières volatiles et se démoule facilement. Le tissu d'arrachage joue aussi le rôle d'absorbeur pour les résines de faible flot.
- *Film séparateur perforé* : Il régule via ses macros pores, le flux de résine liquide.
- *Tissu absorbeur* : ce produit d'environnement absorbe l'excès de résine qui traverse le film séparateur perforé. Sa nature et son rôle exact est détaillé dans le paragraphe III.4.1.1.
- *Film séparateur micro-perforé* : ce film ne permet que le passage des matières volatiles à travers ses micro pores. Il évite ainsi l'aspiration dans le réseau de vide de l'excès de résine évacué hors de la pièce et protège la vessie.
- *Feutre de drainage* : Il homogénéise la valeur de la dépression sur tout le volume de la pièce. Ce feutre laisse aussi passer les matières volatiles.
- *Membrane souple ou vessie* : généralement en polyamide, cette membrane assure l'étanchéité de la pièce vis à vis d'une dépression entre la pièce et cette membrane, et la pression hydrostatique appliquée tout autour de l'outillage.
- *Cadre de coffrage* : ce cadre limite le mouvement latéral des fibres et à réduire les phénomènes d'écrasement en bord de pièce. De même que pour le tissu absorbeur, son rôle et sa composition sont détaillés au paragraphe III.4.1.2.
- *Mastic* : Il assure l'étanchéité entre le moule rigide et la vessie.

Le marouflage d'une pièce avant polymérisation est une étape longue, délicate et minutieuse. L'ordre d'empilement des différents produits d'environnement doit être impérativement respecté afin que chaque film ou tissu puisse remplir correctement sa fonction. Cependant certaines disparités existent dans le milieu industriel, où les natures du tissu absorbeur et du cadre de coffrage peuvent aussi être réalisé avec différents matériaux. L'influence de ces deux paramètres ont fait l'objet d'une étude approfondie développée ci après. L'objectif est de déterminer l'impact de la nature du pli absorbeur et du cadre de coffrage sur la qualité de la pièce, notamment en prenant en considération le taux de porosité mesuré après polymérisation.

III.4.1 Natures et rôles du pli absorbeur et du cadre de coffrage

III.4.1.1 Différentes configurations possible pour le pli absorbeur

Le tissu absorbeur est placé sur la face supérieure de la plaque composite afin d'absorber l'excès de résine évacué hors de la pièce. Suivant son épaisseur, ce tissu permet d'ajuster le pourcentage volumique de fibres et de résine contenu dans la pièce en fin de polymérisation. De plus, si le pli absorbeur est perméable aux matières volatiles, il peut favoriser l'extraction des porosités entraînées par la résine dans son mouvement à travers l'épaisseur de la pièce. Ce mouvement de la résine pourrait aussi permettre d'homogénéiser la composition du stratifié, notamment pour l'imprégnation des fibres à cœur dans la F2/R1.
Un *tissu de verre satin de 5* est souvent utilisé comme pli absorbeur car il permet à la fois d'assurer un bon état de surface de la pièce tout en favorisant le drainage et l'absorption de l'excès de résine. Lorsqu'il est utilisé sans être recouvert par d'autre produit d'environnement complémentaire, hormis ceux présentés à la figure 3.21, ce tissu est perméable aux matières volatiles. Ces dernières peuvent alors être en partie évacuées hors de la pièce suivant le chemin 2 représenté sur la figure 3.22.
Ce tissu de verre peut être quelque fois remplacé par une membrane de *silicone d'élastomère* autrement appelée *mosite*, afin d'améliorer la qualité de l'état de surface, en la lissant. Cependant, la membrane de mosite ne permet pas l'absorption de la résine ni même l'évacuation des matières volatiles. Ces membranes de silicones sont généralement positionnées au niveau des parties anguleuses de la pièce, c'est à dire aux endroits où de fortes concentrations en porosité ont été détectées. Cette remarque permet de soulever le problème de l'évacuation transverse des porosités. Il est intéressant de perforer cette feuille de mosite (*mosite perforée*) de manière à permettre l'évacuation des gaz tout en assurant un état de surface très lisse. Cette solution fait partie de celles testées expérimentalement dans la suite de cette étude.
Enfin, une feuille de *papier Kraft*® utilisée comme pli absorbeur présente les propriétés d'être à la fois poreux tout en présentant un état de surface très lisse, pour obtenir un très bon état de surface de la pièce tout en drainant les matières volatiles hors de la pièce.

En plus du pli absorbeur, une membrane de mosite peut être ajoutée par dessus l'absorbeur en papier Kraft ou en tissu de verre afin de se rapprocher de la solution retenue dans le milieu industriel. Le pli absorbeur devient alors théoriquement absorbeur de résine mais imperméable aux matières volatiles.
Les différentes solutions énumérées ci-dessus font l'objet d'une étude expérimentale présentée au paragraphe III.4.2 afin de vérifier les rôles joués par chaque configuration de pli absorbeur.

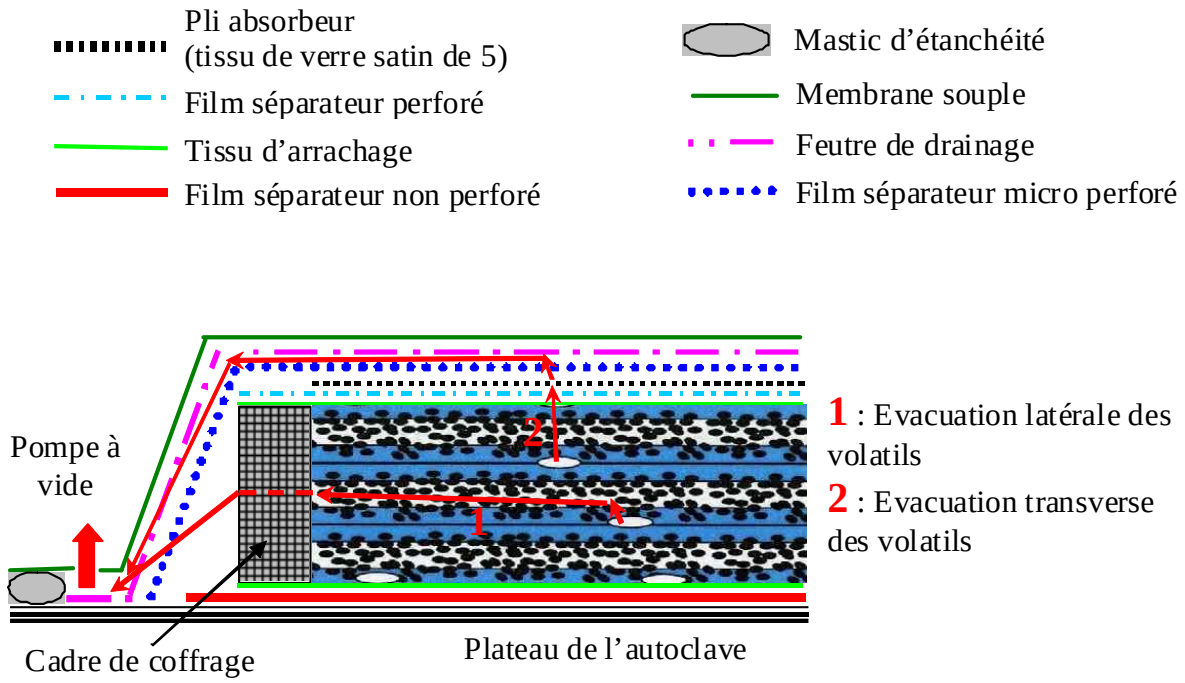


Figure 3.22 : Schématisation de l'évacuation transverse et latérale des matières volatiles.

III.4.1.2 Différentes configurations possible pour le cadre de coffrage

Le cadre de coffrage a pour principale fonction d'assurer les dimensions de la pièce mise en œuvre.

- Comme il doit présenter une certaine résistance à la compression exercée par la pression lors de la polymérisation, il est dans la plupart des cas, composé de *silicone d'élastomère* (*mosite*). Ce matériau a la particularité de gonfler lorsque la température augmente pour empêche le flux de résine dans le plan latéral du stratifié. L'évacuation des volatils par ces surfaces latérales en suivant le chemin 1 représenté sur la figure 3.22 devient très difficile à cause de cette étanchéité. L'extraction des porosités ne peut alors se faire que transversalement (chemin 2), si le marouflage de la pièce n'est pas hermétique dans cette direction.
- Pour le coffrage de pièce aux dimensions très anguleuses, le *mastic* est quelques fois utilisé. Il est en revanche complètement étanche à toute matière volatile, et a tendance à s'écraser sous la pression, d'où l'épaisseur plus faible de la pièce au voisinage des bords. De plus, le mastic présente le désavantage de dégazer lors de la polymérisation, ce qui génère des porosités supplémentaires au sein de la pièce.
- La mosite pourrait aussi être substitué par un cadre de coffrage en *liège*. Ce bois présente la particularité d'être à la fois très résistant à la température et surtout poreux. Cependant, la résistance à la compression du liège n'est pas suffisante pour pouvoir utiliser uniquement ce matériau au sein du cadre de coffrage.
- Une alternance *mosite/liège* représenté à la figure 3.23 (a) serait une solution permettant à la fois d'évacuer latéralement les matières volatiles mais aussi et surtout d'assurer les bonnes dimensions de la pièce.
- Le liège peut aussi être substitué par un *grillage de verre guipé avec du PTFE* par exemple. Ce dernier résiste à la température maximale de polymérisation (180°C) et est quelques fois utilisé pour améliorer le drainage du vide dans le moule car très

perméable aux matières volatiles. Utilisé seul, ce grillage ne permet pas d'assurer le coffrage de la pièce.

– L'alternance *mosite/grillage PTFE* représentée à la figure 3.23 (b) est une bonne solution de coffrage.



(a) *(b)*

Figure 3.23: Solutions technologiques proposées pour rendre le cadre de coffrage de la pièce perméable à la résine e au gaz : (a) alternance de liège et de mosite ; (b) alternance de grillage PTFE et de mosite.

– Enfin le feutre de drainage très haute densité appelé *Bidim*® est une alternative au cadre de coffrage composé exclusivement de mosite. Le feutre Bidim® est un feutre polyester dont l'élasticité et la déformabilité sont intéressantes à exploiter. Il s'adapte aux formes complexes sans risque de pontage d'angle. L'agencement de ces fibres garantit une parfaite évacuation des volatils et des solvants, même sous des pressions supérieures à 7 bars. Cependant, et comme pour le liège, ce matériau n'est pas suffisamment résistant à la compression pour pouvoir être utilisé seul pour coffrer la pièce. L'alternance *mosite/bidim* ne sera pas testée par la suite. Seul le cadre de coffrage uniquement en bidim est analysé afin de mieux mettre en évidence les avantages de ce matériau.

La mise en place d'une solution permettant d'assurer à la fois le coffrage de la pièce tout en étant perméable aux matières volatiles et permettre ainsi leurs évacuations latéralement suivant le chemin 1 de la figure 3.22, est décrite au paragraphe III.4.3.

III.4.2 Influence de la nature du pli absorbeur

Pour étudier l'influence de la nature du tissu absorbeur, 10 éprouvettes ont été polymérisées à l'autoclave à 180°C pendant 2h, sous une pression hydrostatique de 7 bar et sous une dépression de 0,8 bar. Aucun palier intermédiaire de température n'est effectué, conformément aux recommandations du fournisseur pour la polymérisation des plaques minces. Le cadre de coffrage de ces éprouvettes est exclusivement constitué de mosite. La qualité des éprouvettes polymérisées est évaluée et comparée en utilisant comme critère ce pourcentage volumique de porosité.

Différentes configurations d'éprouvettes et d'absorbeurs sont testées, comme le montre le tableau 3.9. Ces différentes configurations sont établies en fonction du pouvoir absorbant du pli absorbeur mais aussi en fonction de sa perméabilité aux matières volatiles.

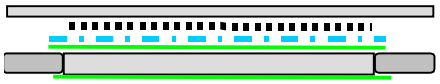
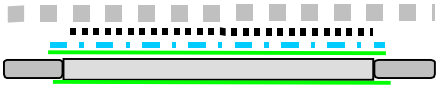
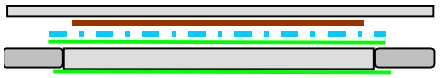
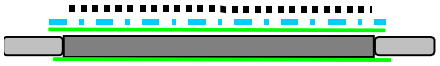
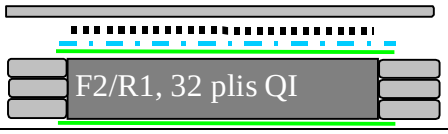
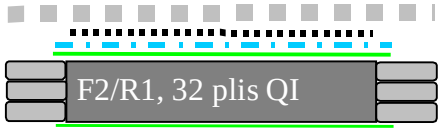
Numéro éprouvette	Descriptif éprouvette	Nature du pli absorbeur	Absorption transverse de la résine	Evacuation transverse des gaz	Pourcentage volumique de porosité V_0 (%)
Référence 1	 F1/R1, 8 plis UD	**Tissu de verre**	**oui**	**oui**	**0,4 ± 0,2**
3	 F1/R1, 8 plis UD	Aucun	non	oui	**2,5 ± 0,3**
4	 F1/R1, 8 plis UD	Mosite	non	non	**0,8 ± 0,2**
5	 F1/R1, 8 plis UD	Tissu de verre + mosite	oui	non	**1,1 ± 0,6**
6	 F1/R1, 8 plis UD	Tissu de verre + mosite perforée	oui	oui	**0,8 ± 0,1**
7	 F1/R1, 8 plis UD	Kraft + mosite	oui	oui	**0,4 ± 0,4**
Référence 2	 F2/R1, 8 plis QI	**Tissu de verre**	**oui**	**oui**	**1,1 ± 0,3**
8	 F2/R1, 32 plis QI	Tissu de verre	oui	oui	**1,3 ± 0,5**
9	 F2/R1, 32 plis QI	Tissu de verre + mosite	oui	non	**1,8 ± 0,5**
10	 F2/R1, 32 plis QI	Tissu de verre + mosite perforée	oui	oui	**1,5 ± 0,4**

Tableau 3.9 : Taux de porosité contenu au sein d'éprouvettes polymérisées en fonction de la nature de l'absorbeur placé dans le marouflage.

Les pourcentages volumiques de porosités sont tous compris dans l'intervalle 0,4 à 2,5%. Les importantes valeurs des écarts types attestent de la mauvaise précision de l'attaque acide comme méthode de quantification de la porosité. Les écarts de concentration en porosité entre les différentes plaques sont faibles. Néanmoins, les configurations à la fois perméables aux volatiles et absorbante de l'excès de résine (éprouvettes 1, 6, 7 et 2, 8, 10) permettent d'obtenir les taux de porosités les plus faibles. Ceci confirme l'hypothèse faite précédemment, selon laquelle l'extraction transverse des volatils est favorisée par le mouvement transverse de l'excès de résine. Cette remarque est confirmée par le taux volumique de porosité le plus

important obtenu pour l'éprouvette 3 qui ne présente pas de tissu absorbeur. L'éprouvette 4 aurait aussi du permettre de confirmer cette tendance mais le taux de défaut évalué par attaque acide est anormalement bas. Cette configuration mériterait d'être soit analysée de nouveau, soit refaite dans sa totalité sur une autre éprouvette.
Les compositions massiques en matrice de ces deux éprouvettes (3 et 4) révèlent cependant qu'elles contiennent entre 2 à 3 % de résine en plus que l'éprouvette de référence. Cet excès de résine présent au sein de la pièce engendre des diminutions au niveau des propriétés mécaniques en cisaillement interlaminaire (environ 10%), d'une part en raison de la diminution du taux massique de fibre et d'autre part car il serait favorable à la présence de porosité.
La présence d'un pli absorbeur de résine au sein du marouflage est donc indispensable pour améliorer la qualité de la pièce. L'utilisation de la membrane silicone pour améliorer la qualité de l'état de surface de la pièce est en revanche néfaste à l'évacuation des matières volatiles hors de la pièce. Elle permet cependant d'améliorer la qualité de la surface de la pièce en la lissant. Le bon compromis serait d'utiliser un pli absorbeur en papier kraft®. Cette affirmation reste cependant à vérifier sur des éprouvettes de plus grandes dimensions et d'épaisseur supérieure à 1 cm afin de se rapprocher des conditions industrielles.

III.4.3 Influence de la nature du cadre de coffrage

Plusieurs éprouvettes avec différents cadres de coffrage sont mises en œuvre et polymérisées à l'autoclave en suivant le cycle de polymérisation 'plaque fine' (180°C pendant 2h, 7 bar de pression hydrostatique et 0,8 bar de dépression). Le marouflage utilisé est celui détaillé à la figure 3.21, composé notamment d'un pli absorbeur en tissu de verre satin de 5. La mesure du taux volumique de porosité se fait toujours par attaque acide, sur 3 échantillons de 400 mm^3 chacun.
Des essais préalables ont mis en avant que la mosite, le mastic et le liège contiennent des matières volatiles en quantités non négligeables susceptibles de diffuser au sein de la pièce lors de la polymérisation. Ces matériaux sont donc étuvés au préalable à 180°C pendant 2h ces matériaux (excepté le mastic d'étanchéité), avant de les utiliser comme cadre de coffrage. Afin de limiter le nombre d'éprouvette, l'influence de l'étuvage a été mise en avant uniquement pour la mosite.
Les différentes configurations de cadre de coffrage analysées sont présentées dans le tableau 3.10. Les éprouvettes 1, 2 et 8 sont les mêmes que celles présentées dans l'étude précédente concernant l'influence du pli absorbeur.

Numéro éprouvette	Descriptif éprouvette	Nature cadre de coffrage	Evacuation latérale des gaz	Pourcentage volumique de porosité V_0 (%)
Référence 1	 F1/R1, 8 plis QI	**Mosite étuvée**	**non**	**0,4 ± 0,2**
11	 F1/R1, 8 plis QI	Mosite neuve	non	**2,4 ± 0,2**
12	 F1/R1, 8 plis QI	Mastic	non	**2,9 ± 0,3**
Référence 2	 F2/R1, 8 plis QI	**Mosite étuvée**	**non**	**1,1 ± 0,3**
8	 F2/R1, 32 plis QI	Mosite étuvée	non	**1,3 ± 0,5**
13	 F2/R1, 32 plis QI	Liège étuvé	oui	**1,3 ± 0,1**
14	 F2/R1, 32 plis QI	mosite + liège	oui	**1,0 ± 0,1**
15	 F2/R1, 32 plis QI	mosite + grillage PTFE	oui	**1,3 ± 0,2**
16	 F2/R1, 32 plis QI	bidim	oui	**1,3 ± 0,3**

Tableau 3.10 : Taux de porosité contenu au sein d'éprouvettes polymérisées en fonction de la nature du cadre de coffrage.

La comparaison des éprouvettes 1, 11 et 12 met en évidence l'effet des matières volatiles présentes dans le mastic d'étanchéité ou dans la mosite neuve. Le taux volumique de porosité est inférieur à 0,5% lorsque ces matériaux sont étuvés préalablement à leur utilisation lors de la polymérisation et supérieur à 2% si cette étape n'a pas été réalisée. La nécessité d'extraire les volatils des matériaux constitutifs du cadre de coffrage paraît alors indiscutable.
Ensuite, la comparaison des taux volumiques de porosité obtenus pour les plaques épaisses de 32 plis (éprouvette 8, 13, 14, 15 et 16) donne peu de conclusions car ces résultats sont quasiment tous identiques. Seul le coffrage composé d'une alternance de mosite et de liège semble donner une qualité de pièce meilleure que toutes les autres solutions. Ceci confirme que la porosité du liège permet l'évacuation des volatils, et que l'alternance liège/mosite limite l'écrasement des bords de la pièce.
Ce phénomène d'écrasement est observé pour les éprouvettes 13 et 16, c'est à dire pour celles coffrées avec le liège seul et le feutre Bidim®. La compression des bords de l'éprouvette

limite alors l'évacuation des volatils vers l'extérieur de la pièce, même si le coffrage est perméable aux volatils. L'étape d'usinage post polymérisation serait aussi beaucoup plus importante pour ajuster les dimensions de la pièce. Ces deux solutions ne peuvent donc être retenues pour une application à l'échelle industrielle.

III.5 Contribution à l'optimisation de la mise en œuvre de pièces composites structurales

Au cours de ce chapitre, plusieurs phénomènes contribuant à la création ou favorisant le développement de la porosité au sein de plaques éprouvettes en composite carbone/époxyde ont été étudiés.
En suivant chronologiquement le protocole expérimental décrivant les différentes étapes de la conception d'un stratifié, le premier phénomène étudié favorisant la création de la porosité concerne l'absorption de l'humidité par le préimprégné. Ce phénomène intervient lors de l'imprégnation du réseau fibreux, c'est à dire lors de la conception des nappes de préimprégné. Un contrôle strict du taux d'humidité ambiant dans le hall de fabrication de ce matériau permettrait de limiter cette absorption nuisible à la qualité du produit. Cela réduirait les taux de matières volatiles détectés lors du contrôle réception des rouleaux (0,35% pour la F1/R1 et 0,5% pour la F2/R1). Ces taux massiques paraissent à première vue, relativement faibles. Mais convertis en volume de gaz, ils ne sont plus négligeables. A l'échelle du panneau monolithique du caisson central d'un A380 (7000x3000x40 mm^3), ces masses de matières volatiles sont de l'ordre de 5 kg pour la F1/R1 et 7 kg pour la F2/R1 ce qui représente 1,4 m^3 et 2 m^3 de vapeur d'eau sous 180°C et 7 bar de pression. Ces calculs supposent que les matières volatiles sont essentiellement de l'eau et qu'elles se comportent comme un gaz parfait à 7 bar et 180°C, ce qui n'est pas très réaliste. En revanche, ces estimations donnent un ordre de grandeur du phénomène de création de gaz lors de la polymérisation. Ces phénomènes ne sont donc absolument pas négligeables.

Le préimprégné va aussi absorber de l'humidité lors de sa mise en œuvre c'est à dire lors des étapes de découpe et de drapage. L'eau ainsi absorbée accroît la quantité de matière volatile à évacuer lors de la polymérisation. En supposant le préimprégné sec après décongélation, il peut absorber 0,3% de sa masse pour la F1/R1 et 0,2 % de sa masse pour la F2/R1 en une semaine sous 20°C et 50% d'humidité. 10% de cette quantité d'humidité est susceptible de réagir chimiquement avec la résine. Les 90% restant d'eau viennent s'ajouter aux matières volatiles déjà existantes dans le préimprégné. Il faut alors évacuer 3,7 kg d'eau pour la F1/R1 et 2,5 kg pour la F2/R1 en plus des autres matières volatiles, soit 1 m^3 ou 0,7 m^3 de gaz en plus des volumes précédents suivant le matériau considéré. Ces données sont surestimées car le préimprégné utilisé dans la conception d'une pièce aéronautique n'est pas totalement sec (environ 1/3 des matières volatiles est constituée d'eau), ce qui réduit les quantités d'eau absorbée lors de la mise en oeuvre. De plus, une pièce de grande dimension n'atteindra pas sa limite d'absorption d'eau en une semaine. Néanmoins, même en divisant par 10 ces quantités de gaz créées lors de la polymérisation, il reste encore au total entre 0,24 m^3 et 0,27 m^3 de volatil à évacuer hors de la pièce, ce qui est considérable. Ces résultats montrent l'importance de prendre en compte à la fois la présence initiale de volatil dans le préimprégné mais aussi de limiter les phénomènes d'absorption d'eau par le préimprégné. Ceci peut être fait en limitant la durée des étapes de découpe et de drapage, mais aussi en limitant au maximum le taux d'hygrométrie de l'atmosphère dans laquelle se font ces étapes.

Le second phénomène étudié de création de la porosité concerne l'emprisonnement de cavités d'air entre les plis du préimprégné, lors du drapage. En effet, les états de surface des nappes utilisées révèlent une hétérogénéité de l'imprégnation du renfort. Les petits défauts circulaires observés constituent des sites préférentiels à l'emprisonnement d'air, lorsque deux plis sont superposés. Afin de minimiser ce défaut, plusieurs solutions sont possibles :

- On peut par exemple augmenter localement la température de la nappe afin de réduire la viscosité de la résine et améliorer ainsi sa mouillabilité.
- Il est aussi possible d'appliquer une pression sur le pli déposé, soit directement si le drapage est automatisé, soit à l'aide d'une table à compactage si le drapage est manuel.

Cette dernière solution étudiée dans ce chapitre montre qu'il est possible d'évacuer une grande partie de l'air emprisonné si la dépression exercée lors du compactage est supérieure ou égale à 0,9 bar. Cette dépression n'est cependant pas suffisante pour évacuer l'intégralité de l'air emprisonné lors du drapage. Les épaisseurs des éprouvettes expérimentales compactées sont comparées avec celle d'une éprouvette théorique de même nombre de pli, calculée à partir de l'épaisseur d'un seul pli. 6% d'écart sont mesurés pour la F1/R1 et 3% pour la F2/R1. A l'échelle d'une pièce de 40 mm d'épaisseur, cela représente des différences d'environ 2,4 mm pour la F1/R1 et d'environ 1,2 mm pour la F2/R1. Rapportées à la surface du panneau décrit précédemment, ces différences d'épaisseur représentent des volumes de 50 dm^3 pour la F1/R1 et de 25 dm^3 d'air pour la F2/R1. Ces valeurs sont très inférieures à celles générées par les matières volatiles présentes au sein de la pièce. Cependant, elles représentent encore d'importants volumes de gaz à évacuer hors de la pièce.

La conception du moule de polymérisation et notamment le marouflage ont aussi été étudié. L'objectif est d'optimiser l'empilement de produits d'environnement placés autour de la pièce lors de la polymérisation afin de favoriser l'extraction de ses matières volatiles.
Pour une plaque fine de 8 plis, (épaisseur de 2 mm), un marouflage composé d'un pli absorbeur de type 'papier Kraft®' ou tissu de verre satin de 5 ainsi que d'un cadre en mosite étuvé est une des solutions la mieux adaptée pour obtenir un faible taux volumique de porosité. En revanche, pour une pièce plus épaisse (1 cm) les solutions de coffrage consistant à alterner un cadre de mosite et un cadre en matériau poreux tel que le liège ou un grillage sont prometteuses. Ces solutions assurent à la fois les dimensions de la pièce et permettent aussi le dégazage et l'évacuation de la résine excédentaire latéralement, ce qui favorise l'homogénéisation de la pièce. Ces hypothèses n'ont cependant pas été vérifiées expérimentalement de manière indiscutable. Néanmoins, la perméabilité du cadre de coffrage est intéressante notamment pour la F2/R1 dont le cœur des plis n'est pas imprégné. Via le liège ou le grillage, les matières volatiles contenues au sein de ces plis sont évacuées lorsque le moule est mis sous vide, la nature du pli absorbeur restant identique à celui utilisé précédemment.

Ces conclusions peuvent être confirmées par quelques essais supplémentaires, sur des plaques bien plus épaisses (20 mm et plus) et de plus grandes dimensions (au moins 300x300 mm^2) afin de se rapprocher des conditions réelles. Il serait aussi intéressant d'étudier les différences de répartition de la porosité entre le bord et le centre de l'éprouvette. L'échantillonnage des prélèvements effectués sur les plaques devra alors être revu pour pouvoir étudier ce paramètre. Cette perspective sera abordée au cours du chapitre IV dans le paragraphe 4 'application de l'analyse d'image'.

Chapitre IV

IV. Quantification 2-D et 3-D de la porosité par analyse d'image

L'objectif principal de ce chapitre consiste à évaluer le plus précisément possible le taux volumique de porosité contenu dans une plaque stratifiée carbone/époxy, et à déterminer les caractéristiques morphologiques de ces défauts tels que : leurs tailles, leurs formes et leurs distributions.
La description et la comparaison des différentes méthodes d'analyses actuellement utilisées pour quantifier la porosité dans un stratifié ont été abordées dans la partie I.1.7 de la bibliographie. Celle-ci a permis de mettre en avant les avantages de la technique d'analyse d'image comme moyen post polymérisation d'étude de ces défauts. Cette partie bibliographique est approfondie au cours de ce chapitre pour identifier les différents protocoles expérimentaux mis en place pour quantifier par analyse d'image la porosité contenue dans différents types de matériaux.
A partir des remarques énumérées dans ces études, un protocole expérimental précis est élaboré afin d'obtenir le taux volumique de porosité présent dans le stratifié, le plus proche possible de la réalité. Les principes généraux de l'analyse d'image sont rappelés au travers de la description de ce protocole.
Les résultats obtenus en 2 dimensions (2-D) sont alors exploités et critiqués en vue d'améliorer les différentes étapes de cette estimation expérimentale. Les hypothèses et relations stéréologiques qui permettent l'extrapolation des taux surfaciques (2-D) de porosité à des taux volumiques (3-D) sont détaillées. Les conditions d'application de ces relations statistiques sont vérifiées afin d'en valider l'utilisation pour cette étude.
Enfin, ce protocole est appliqué pour compléter les analyses effectuées dans le chapitre III sur l'effet du pli absorbeur et du cadre de coffrage sur la porosité. A partir de cet exemple, des commentaires plus généraux sont fournis concernant l'homogénéité de la répartition de la porosité entre le bord et le centre de l'éprouvette mais aussi sur la distribution granulométrique de ces défauts.

IV.1 Etat de l'art relatif à la détection de défauts par analyse d'image

L'analyse d'image permet d'extraire de façon objective, précise et souvent automatique l'information contenue dans une image. Elle conduit à des mesures ou à des reconnaissances de formes, d'objets, ou de structures à partir de leurs images [Souchier]. Cette technique de caractérisation s'est développée principalement à partir du domaine de la microscopie optique quantitative.
Plusieurs types d'analyses d'images peuvent être distingués : les analyses morphométriques, stéréologiques, globales ou individuelles.

IV.1.1 Analyse globale, ou individuelle

L'analyse globale caractérise une structure dans son ensemble. Elle donne un aperçu de l'importance du phénomène étudié, ce qui en généralise son utilisation, notamment pour quantifier une phase par rapport à une autre ou par rapport à la surface totale de l'échantillon. A partir de cette analyse, un taux surfacique ou une densité de porosité caractéristique d'un stratifié carbone/époxy peut être déterminé très rapidement, [Purslow, 1984]. La technique développée dans ces travaux nécessite cependant d'avoir des images étalons du même matériau, prises au même grossissement, et au taux de porosité quantifié. Il est alors logique de s'interroger sur la quantification de la porosité pour ces images étalons.

L'analyse locale ou individuelle est une analyse particule par particule. Purslow a également mis en place une seconde méthode reposant sur l'analyse individuelle pour quantifier la porosité contenue dans un stratifié. Une grille de 100 cases est appliquée sur l'image de manière à la découper en 100 carrés égaux. Le nombre de centres de ces carrés qui correspondent avec une porosité sont comptabilisés. L'opération est répétée jusqu'à ce qu'une surface représentative de l'échantillon soit examinée. En fonction du nombre de porosités comptabilisées, il est alors possible de quantifier approximativement la quantité de défauts présents au sien de la pièce. Cette technique nécessite cependant un étalonnage préalable permettant de mettre en avant les relations entre le nombre de porosités trouvées et le taux de porosité représentatif de la pièce.
L'analyse individuelle est plus contraignante que l'analyse globale car toutes les particules doivent être disjointes, ce qui n'est pas toujours le cas. Il est alors possible d'utiliser certains critères de forme pour détecter les plans de contact entre deux porosités ou grains adjacents, afin de les séparer. Les travaux de Liu [Liu et al.. 1999] sont un très bon exemple de ce type de séparation qui peut être automatisé à l'aide d'un algorithme approprié.
Malgré cet inconvénient, l'analyse individuelle donne de nombreuses informations sur chaque porosité comme, par exemple, la répartition des défauts au sein de la structure. En suivant les indications données par Hamadi [Hamadi et al., 2005], la porosité peut être qualifiée comme étant :

- matricielle, si elle est entourée exclusivement de matrice ;
- fibreuse, si elle est placée entre les fibres du renfort ;
- ou de transition si elle est positionnée à l'interface entre la fibre et la matrice.

Cette classification reposant sur une analyse individuelle, pourrait alors être utilisée pour estimer l'impact néfaste de la porosité en fonction de ses caractéristiques, sur les propriétés mécaniques de la pièce. Toujours d'après Hamadi, la porosité matricielle va réduire les propriétés en traction/compression, tandis que les deux autres types de porosités vont plutôt interagir sur les propriétés sensibles à l'adhésion fibre/matrice, comme le cisaillement interlaminaire. Ces affirmations restent cependant à vérifier car non démontrées expérimentalement.

Bien qu'un peu plus longue à mettre en place et à exploiter qu'une analyse globale, l'analyse individuelle apporte beaucoup plus d'informations sur les particules à détecter. Ce type d'analyse sera privilégié par la suite de l'étude.

IV.1.2 Analyse morphométrique

IV.1.2.1 Définition et généralité

Une étude morphométrique est une analyse quantitative de l'image. Ce type d'analyse nécessite des mesures de taille, d'aire, de forme etc… Les études morphométriques permettent entre autre de déterminer des taux surfaciques de particules ou de défauts mais aussi de les classer suivant différents critères. L'un des critères de taille le plus utilisé est l'aire A_p de la particule, en nombre de pixels ou en µm². Ce paramètre est lié au diamètre équivalent, $D_{équ}$ (µm ou pixel), par l'équation (4.1) [Hamadi et al., 2005].

$$D_{équ} = 2\sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \tag{4.1}$$

Les facteurs de forme, tel que la circularité C_{ir} (sans unité), qui est très sensible à l'irrégularité des contours (équation (4.2)), ou le rapport de Férêt, $R_{Férêt}$ (sans unité), autrement appelé paramètre d'élongation (équation (4.3)), sont aussi des paramètres très utilisés lors d'études morphométriques [Bavard, 2004], [Souchier], [Hamadi et al., 2005]. Le diamètre de Férêt se définit comme la distance séparant les deux tangentes parallèles à une direction donnée et qui encadrent la particule, comme le montre la figure 4.1.

$$C_{ir} = \frac{P^2}{4\pi A_p} \tag{4.2}$$

Avec C_{ir} la circularité de la particule détectée et P (mm) son périmètre.

$$R_{Férêt} = \frac{D_{Férêt_max}}{D_{Férêt_min}} \tag{4.3}$$

avec $R_{Férêt}$ le rapport de Férêt, $D_{Férêt_max}$ le diamètre de Férêt maximal, et $D_{Férêt_min}$ le diamètre de Férêt minimal.

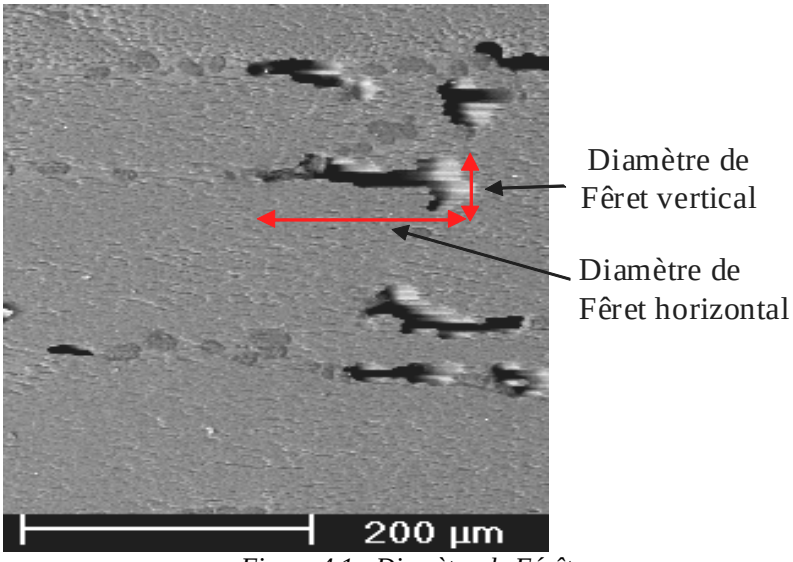


Figure 4.1 : Diamètre de Férêt.

Il est important de signaler que tous ces paramètres et bien d'autres encore peuvent être estimés à l'aide de logiciels d'analyse d'image spécialisés, tel que Aphelion® ou AnalySIS®, tout deux utilisés au cours de cette étude.

IV.1.2.2 Distributions statistiques usuelles représentatives de la répartition du paramètre mesuré

Une fois détecté et mesuré pour chaque individu de la micrographie, le diamètre équivalent ou son aire peut faire l'objet d'études statistiques afin de mieux représenter la répartition des valeurs prises par ce paramètre au sein de la structure de l'échantillon. Plusieurs distributions probabilistes ont été utilisées dans la littérature pour décrire la répartition d'aires des porosités ou des particules très similaires aux nôtres, détectées au sein de différents alliages, bétons ou composites organiques.

IV.1.2.2.1 La distribution de Weibull

En théorie des probabilités, la loi de Weibull, est une loi continue. Sa densité de probabilité généralisée pour l'évènement x est donnée par la relation (4.4) :

$$f(x,k,\lambda,\theta) = \frac{k}{\lambda}\left(\frac{x-\theta}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left(-k\frac{x-\theta}{\lambda}\right) \quad si\ x \geq \theta$$
$$= 0 \quad si\ x < \theta \tag{4.4}$$

Avec $k > 0$ (sans unité) un paramètre de forme, $\lambda > 0$ (sans unité) un paramètre d'échelle et θ (sans unité) un paramètre de localisation de la distribution. k et λ sont calculés à partir de la moyenne et de la variance du paramètre analysé.

Cette distribution est utilisée pour lisser la distribution des aires, puis des volumes, de particules représentatives d'une phase liquide analysée au sein d'un alliage de tungstène [Liu et al.., 1999].

IV.1.2.2.2 La distribution log-normale

Cette loi est généralement utilisée lorsque la distribution de Weibull n'est pas adaptée. La densité de probabilité de l'évènement x suivant la loi log-normale est donnée par la relation (4.5) :

$$p(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4.5}$$

avec σ l'écart type lié au logarithme de l'évènement x et μ sa moyenne logarithmique.

Cette loi équivaut à une distribution normale du logarithme de la variable x. Si $p(x)$ est log-normale, $p(ln(x))$ est normale. Il est donc utile d'afficher l'histogramme de la distribution en fonction du logarithme des tailles de porosité pour vérifier si la distribution est log-normale. Mascaro [Mascaro, 2006] a ainsi déterminé la distribution des axes majeurs et mineurs des porosités présentes dans les matériaux composites T700/M21, IMS/977-2 et T800/M21 (figure 4.2).

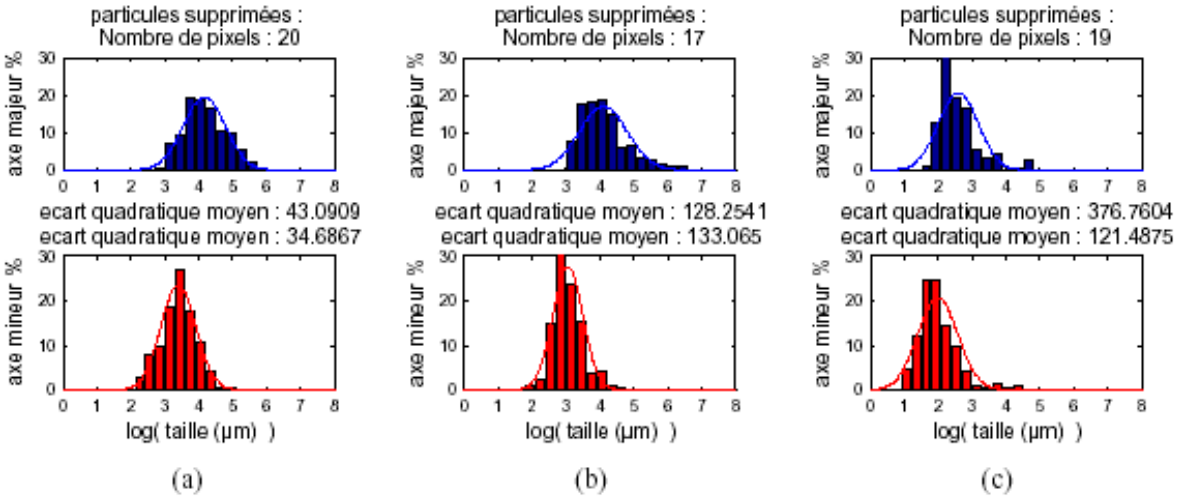


Figure 4.2 : Estimation des distributions de critères représentatifs de la porosité par une loi log-normale. (a) T700/M21 Etuve. (b) IMS/977-2. (c) T800S/M21 [Mascaro, 2006].

La loi log-normale n'est pas vérifiée dans tous les cas, notamment ceux présentant de forts taux de porosités de petites tailles. Elle est cependant acceptable pour représenter la distribution des axes majeurs des ellipses représentatives de la porosité, mais pas pour celle correspondant à leurs axes mineurs. Cela est dû à la trop faible précision de la taille des intervalles choisis pour tracer l'histogramme en rapport avec le nombre important de petites cavités. De plus cette étude très similaire à la nôtre porte sur un nombre restreint d'analyses. Elle n'avait pas pour objectif de quantifier le taux volumique de porosité mais plutôt de s'intéresser à la morphologie de ces défauts, c'est pourquoi seuls quelques éléments sont repris et vérifiés dans nos travaux.

IV.1.2.2.3 Loi d'échelle ou loi de Korcak

Plusieurs phénomènes physiques liés à un changement de taille par diffusion sont caractérisés par cette loi d'échelle. Or la croissance de la porosité peut être due à la diffusion de molécules gazeuses (paragraphe II.2) d'où l'hypothèse selon laquelle la distribution en taille de ces cavités suivrait une loi d'échelle. Cette loi est décrite de la façon suivante : le nombre $N(A_p>a)$ de porosité (dont 'A_p', l'aire de la porosité est supérieure à une taille fixée notée 'a'), est calculé à partir de l'équation (4.6), avec F une constante et b un coefficient caractéristique de la distribution pouvant s'apparenter à la dimension fractale de la distribution.

$$N\left(A_p > a\right) = Fa^{-b} \tag{4.6}$$

Cette loi statistique, appelée loi d'échelle ou loi de Korcak est vérifiée pour les distributions de taille de porosité comprenant beaucoup de porosités de petites tailles [Mascaro, 2006] et peu de porosité de grande taille.

Ainsi, en fonction de la distribution statistique correspondant au paramètre morphologique étudié, il est possible de mettre en avant certaines informations pouvant aider à mieux comprendre les phénomènes générateurs de petites ou de grandes porosités. Un exemple d'analyse morphométrique suivie d'un traitement statistique est développé en détails au paragraphe IV.4 de ce chapitre.

IV.1.3 Analyse stéréologique

Par définition, la stéréologie est la science permettant d'établir des relations géométriques entre la structure existante en 3 dimensions et l'image bidimensionnelle de cette structure. Une étude stéréologique est aussi une analyse quantitative, mais conduite de façon à rendre compte de la troisième dimension de l'objet. Ce type d'analyse a été développé pour des domaines autres que les composites organiques, afin d'évaluer statistiquement les caractéristiques morphologiques de certains bétons ou certaines mousses. Ainsi, Li [Li et al.., 1999] arrive à simuler une structure 3-D d'un alliage d'Al-Mg-Si par stéréologie à partir de plusieurs micrographies 2-D représentatives de ce mélange inorganique. Shen [Shen et al., 2006] réussit lui aussi à reconstituer la structure 3D d'une mousse de titane à l'aide de la métallographie, en utilisant des méthodes probabilistes et statisticiennes définies dans le cadre de la stéréologie [A. Baddeley et al., 2005]. L'étude menée par Stroeven [Stroeven, 1986] montre qu'il est possible, toujours par stéréologie, de décrire la répartition tridimensionnelle des fibres courtes métalliques servant de renfort à un béton. Ce type d'analyse développé en détail par Russ [Russ et al., 1999] permet donc sous certaines conditions d'extrapoler les résultats surfaciques à des résultats volumiques représentatifs de la structure tridimensionnelle d'un échantillon.

Cette méthode va être particulièrement intéressante pour déterminer le taux volumique de porosité d'un stratifié. En revanche, afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'échantillon, il est nécessaire de suivre pas à pas les différentes étapes constitutives de la procédure stéréologique développées ci après.

IV.1.3.1 Choix de l'indicateur en fonction de l'événement à détecter

La microstructure tridimensionnelle est mesurée à l'aide d'indicateurs. Les indicateurs stéréologiques les plus connus sont les points, les lignes, les surfaces et les volumes. Ces indicateurs interagissent avec la microstructure pour former des 'évènements' comme indiqué dans le tableau 4.1.

Caractéristique	Indicateur	Evènement	Type de Mesure
Volume	Volume	Extrémités des volumes	Comptage
Volume	Plan	Plan d'intersection	Aire
Volume	Ligne	Ligne d'intersection	Longueur
Volume	Point	Point d'intersection	Comptage
Surface	Plan	Ligne d'intersection	Longueur
Surface	Ligne	Point Intersection	Comptage
Ligne	Plan	Ligne ou un Point d'intersection	Comptage

Tableau 4.1 : Evènements produits par les interactions des indicateurs avec les caractéristiques de la structure du matériau [Russ et al., 1999], [Dehoff, 2000].

Lorsqu'une section plane intercepte des éléments caractéristiques de la microstructure, l'image montre des traces de ces caractérisations dont la dimension est réduite d'une unité. Par exemple, comme le montre la figure 4.3 : les volumes sont révélés par des aires, les surfaces par des lignes, les courbes par des points, et les points ne sont pas visibles si le plan d'observation ne les traverse pas.

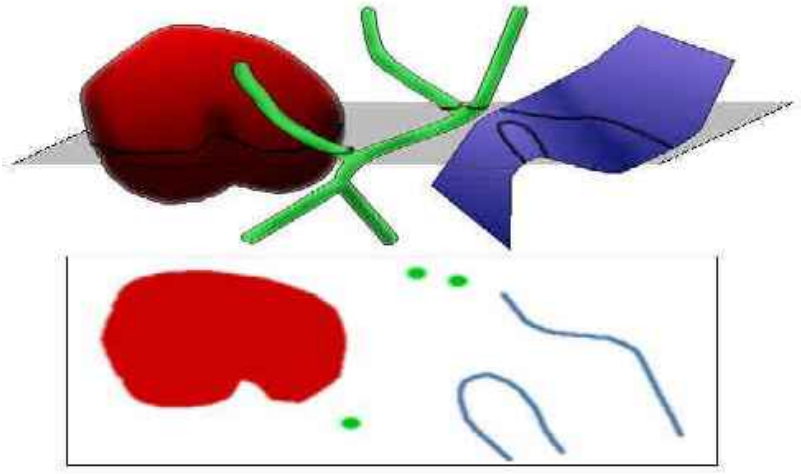


Figure 4.3. Interaction de l'indicateur avec la structure 3-D pour créer des évènements [Russ et al., 1999].

La détermination du taux volumique de porosité par analyse d'image correspond à la situation décrite par la ligne 2 du tableau 4.1 : la porosité, *caractéristique volumique*, est observée à l'aide de micrographie, c'est à dire d'*indicateur plan*. Cette porosité est donc représentée sur ces micrographies par un *événement plan* correspondant à l'intersection entre le défaut tridimensionnel et le plan de l'image. Il est alors possible de mesurer l'aire de ces évènements plans afin d'obtenir par extrapolation via des lois mathématiques, de l'information sur l'élément présenté en 3-D. Ceci constitue la base de la stéréologie.

IV.1.3.2 Echantillonnage théorique

L'exactitude des résultats obtenus par stéréologie reposent sur l'hypothèse selon laquelle l'échantillonnage à partir duquel les évènements sont mis en avant est dit *isotrope, uniforme et aléatoire : I.U.R.* (Isotropic, Uniform and Random). Cela sous entend que :

- toutes les parties de la structure doivent être représentées de manière égale (uniformément),
- les surfaces choisies pour l'analyse des caractéristiques de la structure ne doivent pas être choisies arbitrairement de manière à sélectionner certaines parties plus riches en évènements et ainsi favoriser leurs détections (échantillonnage aléatoire),
- toutes les directions de mesure doivent être représentées de manière équitable (isotrope).

Si la structure de l'éprouvette est parfaitement I.U.R., alors, quelle que soit la surface de mesure choisie, il suffira de traiter statistiquement les résultats pour retrouver la structure tridimensionnelle de l'éprouvette avec une très bonne exactitude et une très bonne précision. Ces quelques règles élémentaires doivent impérativement être respectées lors de la conception du plan d'expérience relatif à l'échantillonnage.

Les étapes suivantes sont identiques à celles utilisées classiquement en analyse d'image et seront détaillées dans la partie IV.2 de ce chapitre. En revanche, les relations mathématiques

utilisées dans la littérature permettant d'extrapoler les données 2-D à des données 3-D peuvent être à présent développées.

IV.1.3.3 Techniques d'extrapolation des données 2-D à des données 3-D

IV.1.3.3.1 Extrapolation du taux surfacique de porosité à un taux volumique

Le géologue Delesse fût le premier à montrer que sur une section polie quelconque, il existe une proportionnalité rigoureuse entre la surface occupée par un constituant homogène et le volume qu'il occupe dans la roche [Tricart, 1994]. Il faut donc commencer par estimer le taux surfacique de porosité A_A, à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image par exemple.
Grâce à l'hypothèse selon laquelle l'échantillonnage est IUR, les relations de stéréologie (4.7) et (4.8) développées par Russ peuvent être utilisées pour remonter au pourcentage volumique de porosité :

$$V_0 = \langle A_A \rangle \pm 2\sigma_v \tag{4.7}$$

$$\sigma_v = \frac{\sigma_A}{\sqrt{n}} \tag{4.8}$$

avec V_0 (%) le taux volumique de porosité, σ_V l'écart type calculé pour le taux volumique de porosité, σ_A l'écart type calculé à partir des différents taux surfaciques de porosité mesurés, et n le nombre de surfaces utilisées pour calculer le taux volumique de porosité de la plaque.

La validité de cette méthode repose donc sur la validité de l'hypothèse selon laquelle l'échantillonnage est IUR.

IV.1.3.3.2 Extrapolation de la distribution granulométrique

Les relations mathématiques dites de Saltykov pour faire l'extrapolation des résultats 2-D à des données 3-D sont étudiées dans cette partie.

La technique dite de Saltykov

Cette technique mathématique est utilisée pour reconstruire la structure tridimensionnelle d'un matériau à partir d'une analyse de coupes sériées. Elle a donné des résultats convaincants pour décrire la structure 3-D d'un alliage d'Al-Si-Mg [Li et al., 1999]. Voici comment elle se décompose :

- L'aire de la surface de chaque pore est mesurée par analyse d'image, afin de les répartir en n intervalles, ceci afin de réduire la dispersion des résultats.
- La distribution de Weibull est utilisée pour lisser la distribution d'aire 2-D.
- Le nombre de porosité dans chaque intervalle est noté $N_A(i)$, avec i = 1,2,3…n.
- Le diamètre correspondant au $i^{ième}$ intervalle est calculé à l'aide de la relation (4.9) :

$$D_{équ} = D_{\max} * 10^{-0.1(i-2)} - D_{\max} * 10^{-0.1(i-1)} \tag{4.9}$$

Avec D_{max} le diamètre de la cavité 2-D la plus large.

- On suppose alors que le plus grand diamètre 2-D est égal au plus grand diamètre 3-D et que les distributions 2-D et 3-D des porosités peuvent être divisées en un même nombre *n* d'intervalle identiques.
- La distribution 3-D est alors obtenue à partir des mesures faites en 2-D, à l'aide de la relation (4.10) appelé relation de Saltykov :

$$N_v(j) = \frac{1}{\Delta}\sum_{i=j}^{m} \alpha_{ij} N_A(i) \qquad (4.10)$$

Avec α une constante de stéréologie publiée [DeHoff, 1962] pour différentes formes standards de particules (sphérique, cylindrique, ellipsoïde et divers polyèdres), *i* un paramètre permettant d'identifier l'intervalle de taille sur lequel on travaille et Δ la taille de chaque intervalle.

Cruz-Olive, [Cruz-Orive, 1976] a adapté la relation de Saltykov pour décrire la distribution tridimensionnelle d'ellipsoïde (équation 4.11), volume bien plus adapté pour décrire la forme des porosités observées au sein de stratifiés.

$$N_v(i,j) = \frac{1}{\Delta}\sum_{\alpha=1}^{s}\sum_{\beta=j}^{k} p^{i\alpha} N_A(\alpha,\beta) q^{j\beta} \qquad (4.11)$$

Avec α représentant une constante de taille et β une constante de forme, $(p^{i\alpha})$ et $(q^{j\beta})$ sont deux paramètres tabulés correspondant aux ellipsoïdes aplaties ou allongées aux pôles.

Comme les valeurs des paramètres α et β sont difficiles à déterminer tout comme celles des paramètres $p^{i\alpha}$ et $q^{j\beta}$, un algorithme a été développé pour optimiser ces coefficients afin d'obtenir des géométries correspondant au mieux à la réalité. Cet algorithme est développé dans le paragraphe suivant.

Optimisation de la méthode Saltykov [Liu et al., 1999]

La première étape consiste à obtenir à l'aide de la méthode Saltykov une première distribution 3-D de la porosité. A partir de cette distribution volumique théorique, une distribution bidimensionnelle est simulée. Ce résultat est alors comparé au résultat expérimental déterminé par analyse d'image. La distribution 3-D est alors modifiée si besoin est, afin d'approcher le plus possible la distribution 2-D mesurée expérimentalement. La figure 4.4 présente l'organigramme de l'algorithme utilisé pour l'optimisation de cette extrapolation des résultats 2-D à 3-D.

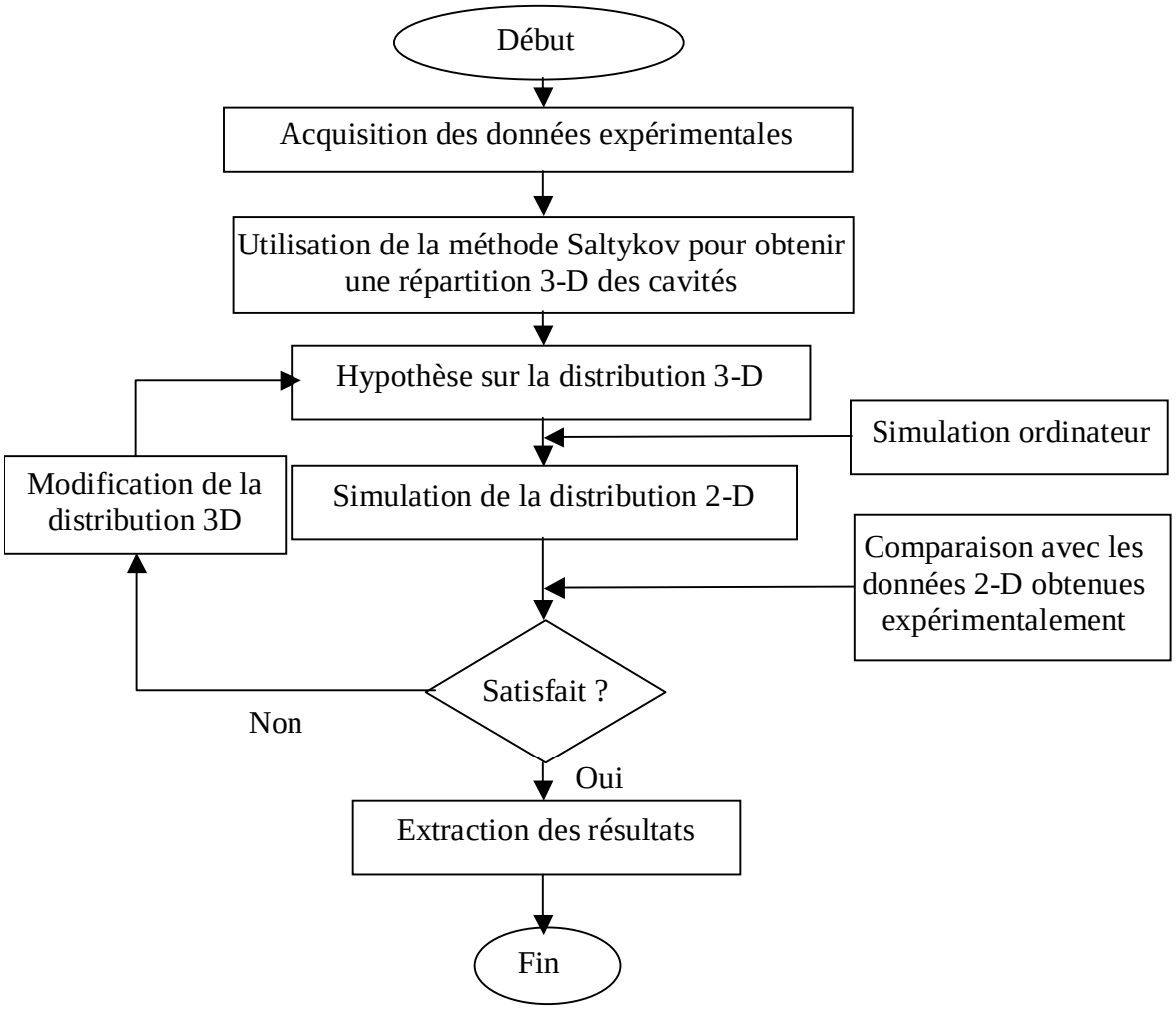


Figure 4.4. Algorithme d'optimisation de l'extrapolation d'une distribution 2-D à une distribution 3-D [Liu et al., 1999].

D'après les travaux de Liu, cette optimisation permet d'améliorer de façon significative la précision des résultats vis-à-vis de la réalité. En revanche, dans le cas de porosités irrégulières, c'est à dire non assimilable à des ellipsoïdes, les résultats donnés par cette méthode devront être exploités avec un œil critique.

IV.1.4 Conclusion sur la partie bibliographie

Un grand nombre d'études ont déjà été développées pour caractériser la structure bidimensionnelle voire tridimensionnelle d'un matériau. Les plus pertinentes se décomposent en deux étapes. La première étape, expérimentale, consiste à cibler et préparer les surfaces de l'éprouvette à analyser puis, à l'aide d'un microscope optique et d'une caméra haute définition de prendre les micrographies représentatives de ces surfaces. La seconde, plus mathématique, consiste à traiter ces images à l'aide d'un logiciel adapté, d'en extraire les informations qui nous intéressent, puis d'extrapoler ces résultats bidimensionnels à des résultats tridimensionnels.
En s'inspirant des données mises en avant dans cette partie, un protocole expérimental est établi pour mesurer le taux volumique de porosité contenu dans un stratifié en composite.

IV.2 Protocole expérimental utilisé pour mesurer le taux surfacique de porosité

L'objectif de ce paragraphe est de détailler chacune des étapes à suivre pour quantifier le plus précisément possible le taux surfacique puis volumique de porosité présent au sein d'une pièce en carbone/époxy. Ce protocole expérimental repose sur une méthodologie stéréologique permettant de minimiser les erreurs expérimentales et celles liées à l'analyse des résultats [Ledru et al., 2009].

IV.2.1 Présentation des éprouvettes analysées

La validation de la procédure de mesure se fait à partir de 4 stratifiés différents (figure 4.5). La première plaque, notée plaque A, est composée de 8 plis de F1/R1, de séquence d'empilement quasi isotrope : $[90°, +45°, 0°, -45°]_S$. Cette plaque a pour dimensions 300 mm de long x 200 mm de large x 2 mm d'épaisseur. La direction 0° des fibres est prise parallèle au sens long de l'éprouvette. Le drapage et la polymérisation de cette plaque ont été réalisés de manière à favoriser la présence de porosités, c'est à dire à l'étuve et sous 0,15 bar de dépression. La seconde plaque, notée B, est composée des mêmes caractéristiques que la plaque A, sauf que sa conception et sa polymérisation sont faites dans des conditions similaires aux conditions industrielles, ce qui permet d'obtenir des taux de porosité très faibles, mais représentatifs du milieu industriel. La troisième plaque de cette étude, notée C, est exactement la même que la plaque B, hormis le fait qu'elle est composée de 32 plis toujours drapés de manière quasi-isotrope, pour se rapprocher des plaques épaisses bien plus fréquentes dans le milieu industriel. Enfin la quatrième plaque, notée D, est aussi une plaque de 32 plis, mais de F2/R1 cette fois ci.

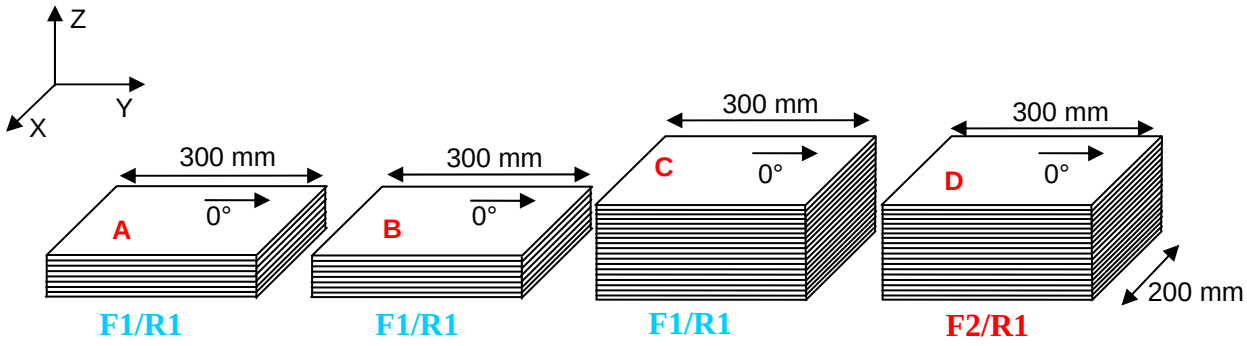


Figure 4.5 : Différentes plaques dans lesquelles sont prélevés les échantillons analysés : Plaque A = 8 plis F1/R1, plaque à fort taux de porosité, plaque B = 8 plis F1/R1, conception dans les conditions industrielles, plaque C = 32 plis F1/R1, conception dans les conditions industrielles, plaque D = 32 plis F2/R1, conception dans les conditions industrielles.

Ces 4 configurations permettent de balayer quelques unes des différentes solutions couramment rencontrées dans le milieu de la recherche et de l'industrie.

IV.2.2 Echantillonnage isotrope, uniforme et aléatoire

La quantification volumique de la porosité par analyse stéréologique commence par une réflexion sur la sélection des échantillons à prélever au sein des plaques polymérisées. Cet

échantillonnage va dépendre du type d'indicateur choisi pour détecter la porosité. Il a été vu au paragraphe IV.1.3.1 que le taux volumique de porosité est obtenu par extrapolation du taux surfacique de ces défauts, mesuré sur la surface de coupe de l'échantillon. Il reste alors à déterminer l'orientation de ces plans de coupe, leur dimension, et leur nombre afin d'obtenir un échantillonnage le plus isotrope, uniforme et aléatoire possible (échantillonnage I.U.R.). Cet échantillonnage doit bien sur, prendre en compte l'orientation particulière de la microstructure, différente à chaque plan du stratifié carbone époxy.

IV.2.2.1 Dimension des surfaces d'analyse

Ne pouvant usiner d'éprouvettes à géométrie cubique, préconisées par Russ [Russ et al., 1999] pour obtenir un échantillonnage isotrope (épaisseur de plaque trop faible), des géométries parallélépipédiques représentées par la figure 4.6 ont été découpées au centre des pièces afin de ne pas prendre en compte les éventuels effets de bord.
Les surfaces d'analyse représentent 50 mm^2 d'échantillon de 8 plis d'épaisseur, et 200 mm^2 s'il est composé de 32 plis d'épaisseur. Les dimensions de ces surfaces ont été choisies afin d'être suffisamment représentatives de la microstructure du matériau et de la taille de la porosité (micrométrique et millimétrique).

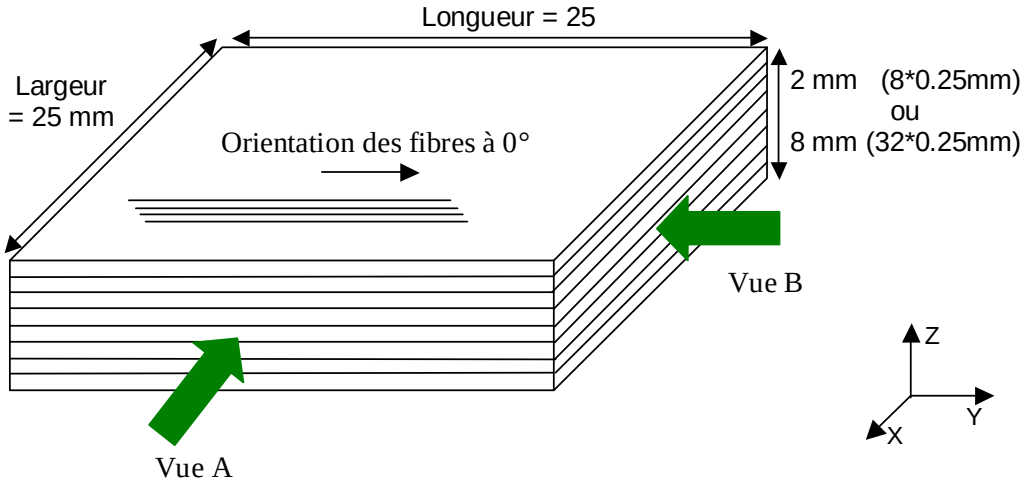


Figure 4.6. : Dimensions des échantillons : exemple d'un échantillon prélevé avec une coupe parallèle à la direction 0° des fibres.

L'observation peut se faire selon la vue A, perpendiculaire à la direction des fibres à 0°, ou suivant la vue B, c'est à dire parallèlement à la direction 0° des fibres. L'orientation de ces plans d'observation n'est cependant pas optimale et peut être optimisé.

IV.2.2.2 Orientation de la section plane

Les différentes orientations des coupes d'observation doivent couvrir toute l'étendue des caractéristiques microstructurales de la pièce afin d'avoir un échantillonnage uniforme. De plus, une fois sectionnée, l'éprouvette ne peut être recollée pour permettre une nouvelle coupe d'orientation différente. Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs échantillons prélevés sur une même plaque, chacun ayant sa propre orientation.
Aucune coupe n'est effectuée perpendiculairement à l'axe Z (figure 4.6) car la surface obtenue ne serait pas polissable sans arracher de nombreuses fibres. La qualité des micrographies serait de plus très médiocre et inexploitable pour déterminer un taux surfacique de porosité.

Deux plans de coupe ont été retenus (figure 4.7) :

- Selon un angle θ = 0° par rapport au repère habituellement choisi pour définir l'orientation des fibres. La première surface d'analyse est donc parallèle au plan (YZ). La deuxième surface d'analyse est alors parallèle au plan (XZ) (θ' = 90°). Cette solution n'est cependant pas optimale lorsque le drapage est quasi-isotrope. En effet, il est difficile d'observer des porosités dans les plis dont les fibres sont orientées parallèlement à la coupe. La micrographie de la figure 4.7 (a) montre au sein des plis à 0°, de nombreuses zones très sombres qui sont confondues et comptabilisées en tant que porosité lors du traitement de l'image. Cet échantillonnage a donc été abandonné.
- Selon un angle θ = 22,5° et – 67,5° respectivement pour la première et deuxième surface d'analyse. Ces angles sont le meilleur compromis trouvé pour obtenir avec seulement deux coupes une représentation de la porosité plus fidèle à la réalité quelque soit l'angle des fibres du pli considéré. En effet, ces coupes facilitent l'intersection des porosités alignées le long des fibres avec l'indicateur plan. Cette nouvelle orientation de coupe permet aussi de résoudre le problème des zones sombres observées dans les plis dont les fibres sont parallèles à l'orientation de la coupe, comme le montre la figure 4.7 (b). Cette orientation de coupe sera retenue pour toute la suite de l'étude.

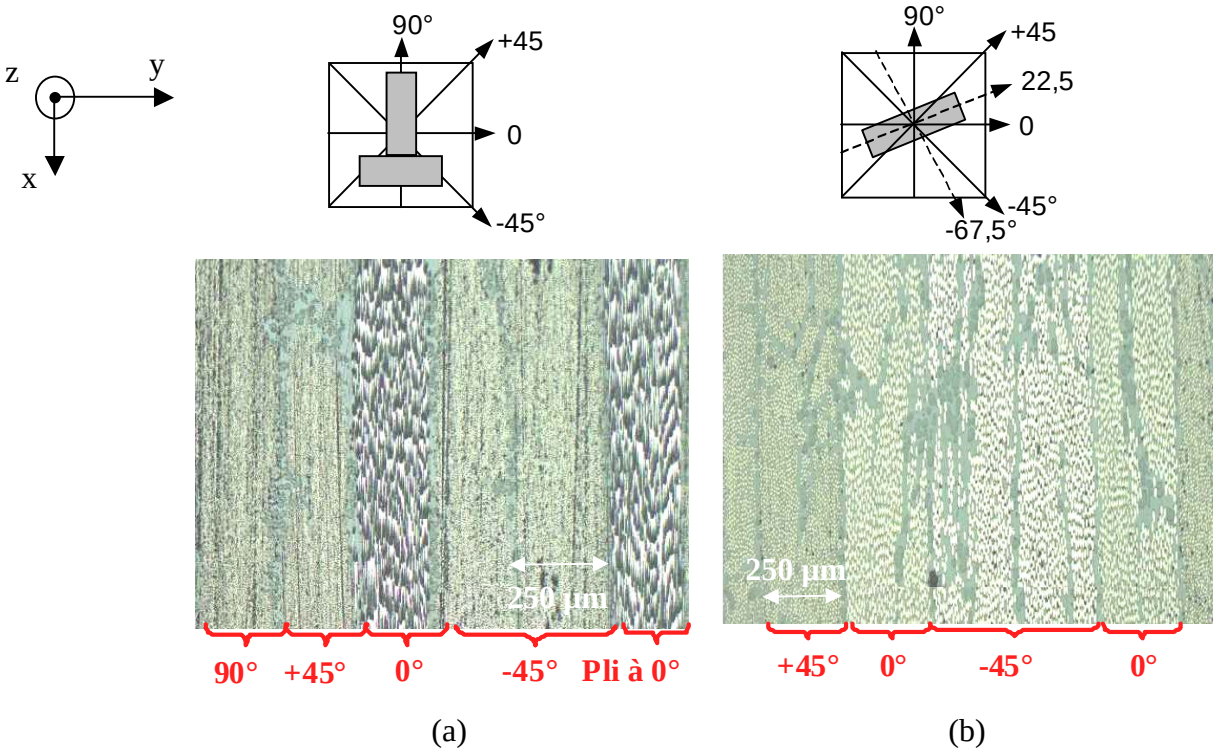


Figure 4.7 : Premier échantillonnage défini avec un angle de coupe θ = 0° , et optimisation de celui-ci en orientant la coupe suivant un angle θ = 22,5°.

IV.2.2.3 Distance entre les sections planes

Une fois découpées, les éprouvettes sont enrobées à froid dans un même montage à l'aide d'une résine transparente de référence commerciale Plexil 6®. Un seul montage est utilisé pour tous les échantillons d'une même plaque afin de réduire le nombre d'étapes de découpe et de polissage. Toujours pour uniformiser l'échantillonnage, deux coupes dans l'épaisseur du montage (dans la longueur de l'éprouvette) sont réalisées, chacune distante d'environ 5 mm (figure 4.8). Cette distance entre les sections planes (sections dans l'épaisseur) est choisie en

prenant en compte différents facteurs. Les plans ne doivent pas être trop proches les uns des autres afin d'obtenir des informations indépendantes. La distance entre ces plans doit donc être fixée en fonction des tailles des cavités. Celle-ci variant entre 10 et 1000 µm, une distance inter planaire d'au moins 2 mm semble adéquate. Cependant, en prenant en considération l'épaisseur de la scie diamantée et la réduction de l'épaisseur occasionnée par le polissage, une distance inter planaire de 5 mm est un bon compromis entre ces différents facteurs.

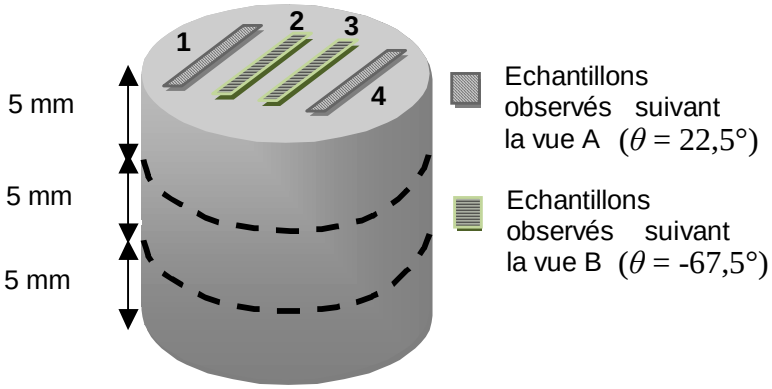


Figure 4.8. Montage utilisé pour les différentes sections.

IV.2.2.4 Nombre d'échantillons à prélever par plaque

Pour déterminer le nombre d'échantillons à prélever par plaque, les volumes d'éprouvette analysés sont calculés et comparés. Ainsi par attaque acide la norme NF EN 2564 préconise d'analyser au moins 2400 mm^3 d'éprouvette, comme le montre le tableau 4.2. Or, d'après les dimensions mentionnées à la figure 4.6, 2400 mm^3 correspond à environ 1/50 du volume total des éprouvettes A et B et 1/200 du volume total des éprouvettes C et D. Bien qu'un peu faible pour les éprouvettes C et D, ce volume paraît être représentatif de la structure tridimensionnelle des plaques stratifiées. Le nombre d'échantillons prélevés par plaque ainsi que leurs dimensions sont donc résumés dans le tableau 4.2.

Echantillon	Nombre d'échantillons	Largeur (mm)	Longueur (mm)	Épaisseur (mm)	Volume analysé (mm^3)
Attaque Acide	6 par plaque	/	/	/	**2400**
Plaque A	4	25	15 (3 coupes)	2	**3000**
Plaque B	2	25	15 (3 coupes)	2	**1500**
Plaque C	1	25	15 (3 coupes)	8	**3000**
Plaque D	2	25	15 (3 coupes)	8	**6000**

Tableau 4.2 : Volume d'échantillon analysé par configuration différentes de plaque.

La procédure d'échantillonnage présenté dans cette partie répond à une démarche classique développée par Russ et adaptée à la situation de cette étude. Elle permet en théorie d'obtenir un échantillonnage relativement I.U.R., représentatif de la structure tridimensionnelle des éprouvettes stratifiées en carbone époxy.
On peut d'ores et déjà mentionner que l'utilisation d'un second indicateur différent (ligne, point) permet de réduire l'incertitude sur l'échantillonnage mais nécessite la conception de nouveaux échantillons, et augmente considérablement les étapes pré et post analyses.

IV.2.3 Acquisition des images à analyser

Il existe un dispositif adapté pour chaque situation d'image à acquérir. Un résumé de ces différents dispositifs, détaillant leurs caractéristiques, avantages et inconvénients est effectué par Scrivener [Scrivener, 1997]. Le choix de l'équipement va essentiellement dépendre de la nature de l'échantillon et surtout des paramètres à mesurer. Mais quelque soit l'équipement utilisé, il est nécessaire de préparer la surface à analyser.

IV.2.3.1 Préparation de la surface à analyser

Chaque surface d'échantillon à analyser est polie le plus soigneusement possible [Hoffmann et al., 1996] et Scrivener [Scrivener, 1997]. Après polissage, la surface d'échantillon ne doit présenter aucune rayure. Ces défauts apparaissent sur les images avec une couleur très sombre similaire à la porosité, et risquent alors d'être détectés et comptabilisés comme de la porosité lors des étapes d'analyses d'image. La présence de rayure sur la surface analysée peut donc fausser l'estimation du taux surfacique de porosité.

IV.2.3.2 Matériel utilisé pour la prise d'image (MEB / MO)

Quelques tests préliminaires ont été menés avec un microscope optique et un microscope électronique à balayage (MEB). Il s'est avéré que le MEB n'est pas l'appareil le mieux adapté au type de mesures à effectuer. En effet, son grossissement minimal (X 50) est déjà très important, ce qui augmente considérablement le nombre d'images à prendre pour analyser une surface donnée. De plus, les taux de porosité obtenus à partir des images prises au MEB sont environ moitié moindres que ceux trouvés à l'aide de la microscopie optique. Ceci est dû à la grande profondeur de champ dont dispose le MEB. Sur la figure 4.9, l'aire réelle de la porosité est représentée en pointillé rouge, tandis que l'aire détectée après traitement d'image sera l'aire hachurée en vert. Une partie de la porosité apparaîtra donc en gris clair à cause de l'orientation des fibres qui sont détectées grâce à la profondeur de champs du MEB.

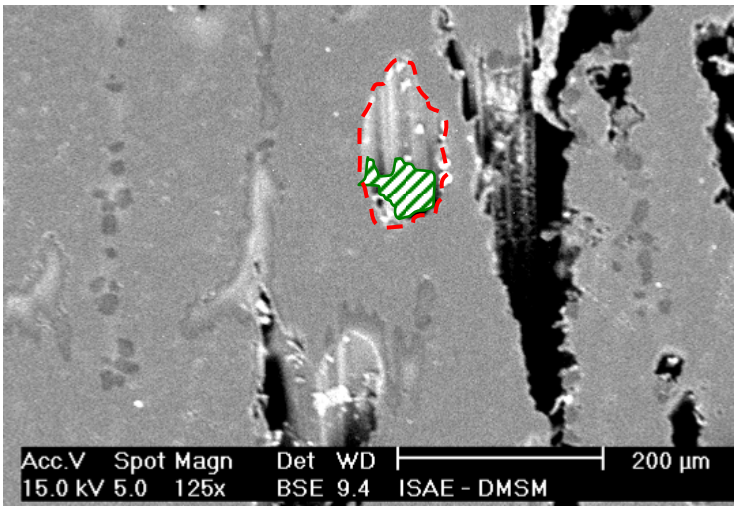


Figure 4.9 : Défaut dans la détection de la porosité sur une image prise à partir d'un MEB.

Un microscope inversé métallographique (Olympus GX71), incluant une source lumineuse est l'équipement utilisé pour cette étude. La caméra (Color View Olympus U-TVO.SXC-3) reliée au microscope permet d'acquérir des micrographies en couleurs, avec une résolution de 3,2 millions de pixels. Cette caméra est également reliée à un logiciel d'analyse d'image, AnalySIS® FIVE, par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition.

IV.2.3.3 Détermination du grossissement utilisé pour le microscope optique

Le choix du grossissement est très important. Un grossissement très grand donnera des images très précises, mais le nombre d'images à prendre et à analyser sera d'autant plus important. Inversement, un petit grossissement permettra de réduire le nombre d'image à analyser mais ne donnera pas tous les détails de la structure. Il est donc nécessaire d'optimiser la valeur du grossissement en fonction de la taille des évènements que l'on souhaite mesurer.
En optant pour un grossissement de X 10, chaque surface d'échantillon de 2 mm d'épaisseur peut être analysée en prenant une cinquantaine d'images. Avec ces réglages, les micrographies prises représentent la surface d'échantillon suivantes : 1,435 mm de long pour 1,065 mm de large. Or d'après la résolution de la caméra (2080x1544), un pixel représente après calcul une aire de 0,48 µm², ce qui est très inférieure à la surface des plus petites porosités à détecter. On est ainsi assuré de prendre en compte toutes les porosités dans la détermination du taux surfacique des éprouvettes.

IV.2.3.4 Acquisition des images

Le logiciel d'analyse d'image permet d'optimiser l'acquisition des micrographies. En effet, il est possible de définir une procédure permettant de prendre manuellement plusieurs dizaines d'images consécutivement, puis de faire un montage en assemblant toutes ces images et de ne sauver ainsi qu'une seule micrographie regroupant toutes ces images (figure 4.10). La qualité et la résolution de ce montage restent inchangées. Cependant, afin de limiter la taille mémoire nécessaire lors du traitement, les montages enregistrés ne rassemblent qu'entre 6 et 10 images consécutives. La totalité de la surface de l'échantillon sera ainsi représentée par seulement une dizaine de montages différents, ce qui permet de gagner beaucoup de temps lors du traitement d'image.

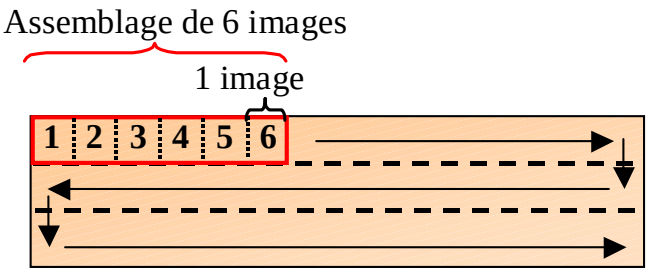


Figure 4.10 : Stratégie adoptée pour la prise d'image.

Il est important de signaler que toute la partie acquisition d'image est automatisable à condition de posséder une platine motorisée. Cette dernière présente aussi l'avantage de régler automatiquement le focus de la lentille suivant la netteté de l'image et ainsi de s'affranchir des profondeurs de champs. Cette option reste cependant limitée à des surfaces relativement petites car elle augmente considérablement les temps d'acquisition. Les échantillons de la plaque D ont ainsi été pris, au laboratoire D41 d'Airbus Opérations S.A.S., équipé d'un microscope optique GX71 à platine motorisée.

IV.2.4 Analyse d'image

L'analyse d'image a pour principal but de discriminer dans un premier temps les caractéristiques intéressantes de la microstructure, c'est à dire de séparer les porosités du reste de l'échantillon. Dans un second temps, différentes mesures peuvent être effectuées pour déterminer les paramètres caractéristiques des parties discriminées. Le logiciel analySIS® FIVE, développé par Olympus, est utilisé pour l'analyse d'image.

IV.2.4.1 Aire de la surface considérée

Il est important de bien définir sur chaque micrographie la surface de travail pour ne pas considérer des parties non représentatives de l'échantillon dans le calcul de sa surface. Les parties représentatives de la résine d'enrobage doivent ainsi être exclues de l'analyse. La première étape du traitement d'image consiste donc à définir de façon très précise la surface de l'échantillon sur laquelle vont porter les mesures. Celle-ci est délimitée manuellement ou automatiquement par le rectangle en pointillés blanc représenté sur la figure 4.11. Les bords de l'éprouvette n'étant pas rectilignes, une très faible partie de celle ci est tronquée. La présence éventuelle de porosités dans ces parties tronquées de l'échantillon reste rare et ne modifie pas les taux surfaciques de défauts. De plus, ces porosités peuvent être initiées par les contraintes exercées lors du polissage ou par le retrait de la résine d'enrobage (ellipse rouge, figure 4.11). Ces porosités ont la forme de microfissures et sont exclues du calcul si elles sont à l'intérieur du rectangle en pointillé blanc car non représentatives des défauts créés lors de la mise en œuvre de la pièce.

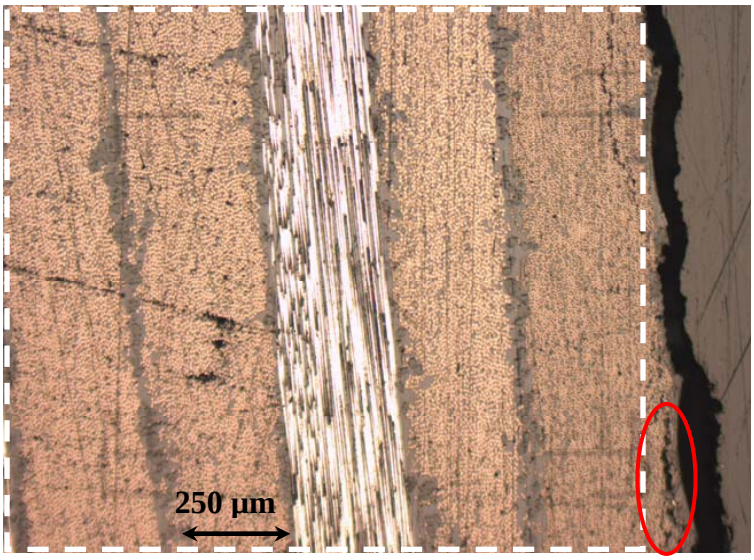


Figure 4.11 : Définition de la surface de l'échantillon sur laquelle va porter l'analyse.

IV.2.4.2 Conversion de l'image couleur en une image à niveaux de gris

Après avoir correctement défini l'espace de travail, l'image couleur prise avec la caméra à haute résolution est convertie en une image à niveaux de gris pour faciliter l'étape de seuillage. Cette fonction transforme une image de couleur 24-bit, sur trois canaux, en une image de 8 bits et à canal unique de niveaux de gris en formant une somme pondérée des composantes de rouge, vert, et bleu. Ce résultat, présenté à la figure 4.12 est connu sous l'appellation luminance et caractérise l'éclat de l'image en couleur. Les niveaux de gris de chaque pixel de l'image varient entre 0, représentatif de la couleur noir et 255 pour la couleur blanche.

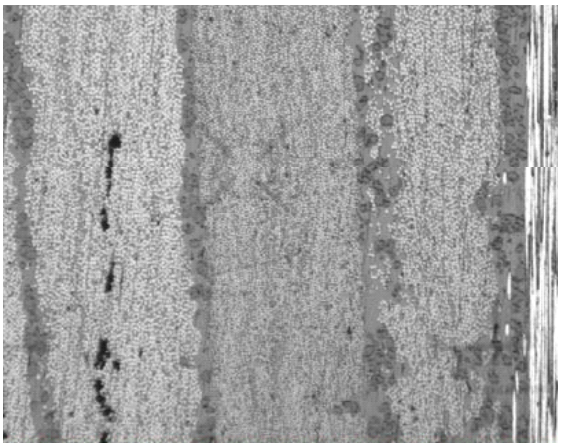


Figure 4.12 : Conversion de l'image couleur en image à niveau de gris.

IV.2.4.3 Seuillage de l'image à niveaux de gris

L'opération de seuillage consiste à sélectionner et séparer du reste de l'image les formes recherchées. Celles-ci sont généralement représentées par des niveaux de gris relativement proches et compris entre deux valeurs seuils déterminées à l'aide du logiciel d'analyse d'image. Les pixels de l'image à niveaux de gris représentatifs de la porosité peuvent être conservés. Ceux ci étant représentés par des zones très sombres de l'image, le niveau inférieur de seuillage peut être choisi égal à 0. La valeur du seuil supérieur est généralement fixée de manière interactive en utilisant un histogramme représentatif de la distribution des pixels suivant leurs valeurs de niveau de gris. Un exemple de seuillage interactif est proposé à la figure 4.13. La couleur verte représente les pixels sélectionnés. Cette valeur va essentiellement dépendre de l'éclairage de la micrographie, c'est à dire de sa luminosité et de son contraste. L'image alors obtenue après seuillage est dite binaire, c'est à dire que les pixels conservés, appelés 'pixels évènements', sont codés en noir (0), les autres en blanc (1), ou inversement suivant le logiciel utilisé.

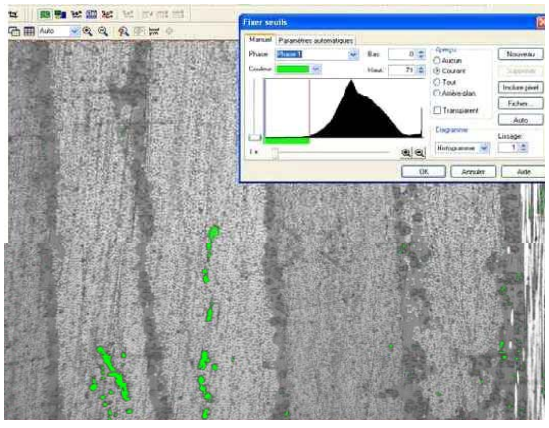


Figure 4.13 : Valeur correcte de seuillage.

Si l'image prise par microscopie optique ou électronique présente de bons contrastes entre les différentes phases (fibre, résine thermodurcissable, résine thermoplastique), il est possible d'effectuer une analyse quantitative sur ces trois matériaux différents constitutifs du stratifié.

Un exemple est proposé sur la figure 4.14, ou la couleur bleu est représentative des pixels codant la présence des fibres de carbone, la couleur rouge représente la matrice et la couleur verte représente les porosités.



(a) (b) (c)

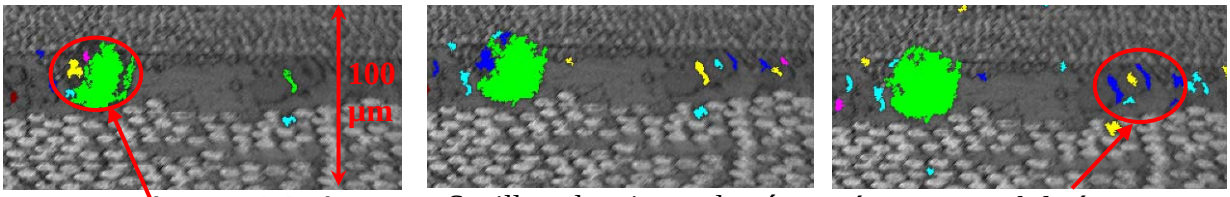
Figure 4.14 : Identification et quantification des différentes phases composant un stratifié carbone époxy : (a) bleu = fibres de carbones,(b) rouge = matrice;(c) vert = porosité.

La difficulté de cette étape augmente en fonction de la complexité de la structure. De plus, le choix de cette valeur de seuil supérieur est entièrement dépendant de l'opérateur, ce qui limite la reproductibilité de la mesure d'un laboratoire à l'autre. L'influence de ce paramètre a été évaluée à l'aide des images prises sur l'éprouvette C (3 surfaces et 25 montages de 6 images par surface d'échantillon). 3 traitements différents ont été faits sur la totalité des images, en ne changeant que la valeur du seuil maximal. Les pourcentages surfaciques de porosité trouvés avec une valeur seuil de 60 sont multipliés par 2 par rapport aux résultats trouvés avec un seuillage à 55 qui eux-mêmes sont légèrement surévalués par rapport à ceux obtenus pour la valeur seuil de 50 (tableau 4.3).

Valeur de seuil supérieur	**50**	**55**	**60**
Surface 1	0,2 ± 0,4 %	0,2 ± 0,3 %	0,5 ± 0,6 %
Valeur de seuil supérieur	**50**	**55**	**60**
Surface 2	0,3 ± 0,2 %	0,5 ± 0,4 %	1,1 ± 0,6 %
Valeur de seuil supérieur	**50**	**55**	**60**
Surface 3	0,1 ± 0,1 %	0,2 ± 0,2 %	0,4 ± 0,4 %
	Moyenne	**Moyenne**	**Moyenne**
	0,2 ± 0,2 %	0,3 ± 0,3 %	0,7 ± 0,5 %

Tableau 4.3 : Taux surfacique de porosité en fonction de la valeur du seuil choisie lors de l'étape de seuillage.

Une vérification visuelle reste cependant relativement précise. Les trois images présentées par la figure 4.15 montrent clairement le bon choix à faire pour fixer la valeur du seuil à 2% près. Ces images proviennent de la plaque C et font partie du lot utilisé pour dresser le tableau 4.3.



porosité comptabilisée partiellement
(a) Seuil = 50

Seuillage le mieux adapté
(b) Seuil = 55

résine comptabilisée comme porosité
(c) Seuil = 60

Figure 4.15 : Détermination de la valeur du seuil la mieux adaptée pour segmenter l'image et sélectionner les défauts.

Ce paramètre peut être ajusté à l'aide d'images d'échantillons étalons prises dans des conditions contrôlées, mais actuellement, seule la stratégie adoptée par l'opérateur (généralement une vérification visuelle) permet de valider les résultats trouvés.

IV.2.4.4 Mesure du taux surfacique de porosité

Les pixels événements représentatifs de la porosité mis en avant par l'étape de seuillage sont comptabilisés. Ce nombre noté N_p, est exprimé en nombre de pixels, c'est à dire sans unité, ou en µm² si les dimensions d'un pixel on été définies au préalable. Il est calculé pour chaque image ou chaque assemblage d'image et est comparé à la surface représentative de l'échantillon représentée sur chaque image. Il reste alors à comptabiliser le nombre de pixels représentatifs de l'échantillon, noté N_t pour obtenir un taux surfacique de porosité par micrographie d'indice *i* suivant la relation (4.12) :

$$A_{Ai} = \frac{N_{pi}}{N_{ti}} \qquad (4.12)$$

Avec A_{Ai}, le pourcentage surfacique de porosité calculé à partir de la micrographie *i*, N_{pi}, le nombre de pixels représentatifs de la porosité sur cette même micrographie *i*, et N_{ti} le nombre de pixels représentatifs de l'échantillon toujours sur cette même micrographie *i*.

Avant de comptabiliser les pixels représentatifs de la porosité, un filtrage est effectué afin d'éliminer les pixels parasites dus à des défauts de préparation de surface, d'éclairage, ou à des bruits inhérents à l'acquisition de l'image par la caméra. Pour cela des opérations de filtrage basées sur des opérations de morphologie mathématique, présentées par Coster et Chermant [Coster et al.., 1989] sont utilisées. Les logiciels d'analyse d'image présentent certaines options lors de la détection particulaire qui effectuent directement cette ségrégation. Ainsi, d'après les configurations utilisées lors de la prise d'image, les porosités représentées par un groupement inférieur à 40 pixels (20 µm^2) ne sont pas comptabilisées. Ceci revient à négliger tous les défauts ou porosités ayant une aire inférieure aux dimensions d'une demi-coupe transverse de fibre de carbone de 7 µm. La valeur de cette valeur de filtrage sera discutée plus en détail lors de l'étape de calcul (paragraphe IV.4.3).
Chaque porosité peut alors être détectée, numérotée, et caractérisée par différentes mesures de tailles ou de formes.
En vue d'une utilisation systématique pour caractériser le taux volumique de porosité contenu dans une pièce en composite, la procédure développée ci dessus peut être automatisée, depuis

la prise d'image jusqu'aux mesures de tailles et de formes de la porosité. Une fois programmée, cette méthode devient reproductible si les conditions de prise d'image sont identiques (même intensité lumineuse, mêmes réglages d'acquisition pour la caméra etc…). Il est cependant important d'imposer des étapes de contrôle visuel par l'opérateur afin de valider le traitement d'image, notamment pour vérifier la valeur supérieur du seuillage.
Cette automatisation a été utilisée pour l'analyse des deux échantillons prélevés dans la plaque D : il faut environ 200 photos pour une surface, soit pour 2 échantillons et 3 coupes par échantillon, 1200 images ou plutôt 120 montages à analyser….

IV.2.5 Sources d'erreurs

Comme toute mesure, l'évaluation de la porosité dans un matériau composite est entachée d'erreurs expérimentales estimées à l'aide d'un intervalle de confiance représenté par l'écart type. Il est donc important de recenser et de limiter tous les facteurs susceptibles de biaiser significativement les résultats des mesures. Outre l'échantillonnage, dont la validité relève plus d'un problème statistique, la qualité d'une image scientifique est essentielle pour l'analyse morphologique quantitative. Cette notion de qualité est dépendante des problèmes susceptibles d'être rencontrés lors de la préparation des échantillons, de l'acquisition et de la segmentation des images, ou des mesures [Tricart, 1994].

IV.2.5.1 Préparation de l'échantillon

L'étape de polissage et notamment l'absence de rayures sur la surface analysée est un des points clé permettant de minimiser les erreurs commises lors de la détection de porosités. De plus, l'abrasion mécanique du stratifié doit permettre d'obtenir des surfaces d'échantillons les plus plates possibles, pour avoir des montages de plusieurs micrographies uniformes en luminosité et contraste. Enfin, l'utilisation de papier abrasif aux tailles de grains égaux ou supérieurs à 1200 doit être préférée à des tailles de grains plus importants pour minimiser l'arrachage de petits morceaux de fibre et de thermoplastique lors du polissage, défauts qui peuvent être comptabilisés comme porosité si leur taille est supérieure à 20 μm^2.

IV.2.5.2 Acquisition et segmentation des images

L'homogénéité de luminosité sur l'ensemble des champs d'un même échantillon est une condition sine qua non de fiabilité pour la segmentation des images et la reconstitution du montage. Il est ainsi préférable d'utiliser une forte intensité lumineuse (entre 7 et 8 pour le GX 71) et une vitesse d'acquisition de la caméra faible (de 20 à 50 ms) afin de limiter la présence d'artéfacts sur le signal enregistré. La netteté de l'image influe directement sur la mesure des aires des pores. Or ce paramètre est généralement ajusté manuellement par l'opérateur. Il existe cependant des indicateurs de netteté reposant sur des algorithmes spécifiques qui recherchent le contraste maximum de l'image en fonction de la position en *z* du plan focal de l'objectif. Ce type d'indicateur, utilisé lors de la prise d'image dans cette étude, est notamment disponible lorsque l'acquisition se fait à l'aide d'une platine motorisée et permet de limiter cet effet 'opérateur'.
Enfin la segmentation proprement dite appelée étape de seuillage, est aussi une étape manuelle, dépendante de l'opérateur, pour fixer le seuil de binarisation. L'effet de ce paramètre sur le taux surfacique de porosité a été étudié au paragraphe IV.2.4.3. Cependant, il existe aussi des algorithmes de segmentation spécifiques qui permettent d'automatiser l'opération de seuillage et de réduire en même temps la durée du traitement et l'effet

opérateur. Ce type d'algorithme repose sur la maximisation de la variance interclasse des niveaux de gris de l'image du champ analysé [Coster et al., 1989], [Aliotti, 1996]. Ce traitement automatisé n'a pas pu être mis œuvre pour analyser les images de cette étude car difficilement programmable au sein du logiciel utilisé.

IV.2.5.3 Procédure de mesure

Que ce soit pour les mesures d'aires ou de diamètres représentatifs de la forme de la porosité, les problèmes d'interconnectivités entre porosités adjacentes sont quasiment inexistants car tous les défauts sont facilement détectables individuellement. De plus, les effets de bruitage ou les plus petits défauts non représentatifs de la porosité ne sont pas pris en compte dans la quantification de la porosité grâce à l'utilisation de filtres morphologiques. L'interprétation de ces résultats peut alors se faire en utilisant des relations stéréologiques appropriées. L'interprétation de ces résultats doit néanmoins être faite en prenant en considération tous les critères générateurs d'erreur développés dans cette partie.

L'ensemble des sources d'erreurs développées ci-dessus a été pris en considération et minimisé lors de l'élaboration du protocole expérimental décrit précédemment. Ceci est confirmé en comparant les valeurs des écarts types calculés pour les résultats obtenus via l'analyse d'image, tous inférieurs à ceux calculés via la dégradation chimique par attaque acide.

IV.3 Résultats 2-D et 3-D

IV.3.1 Validation du passage 2D-3D

L'extrapolation des taux surfaciques de porosité à des taux volumiques se fait en utilisant les relations stéréologiques (4.7) et (4.8) développée au paragraphe IV.1.3.3.1.
Les résultats obtenus pour la plaque A (tableau 4.4) rendent compte de la répartition très hétérogène de la porosité suivant l'échantillon et la coupe considérés. Ces hétérogénéités s'amenuisent au fur et à mesure que les résultats sont moyennés. Le taux surfacique final à retenir pour la plaque A qui a été polymérisée à l'étuve sous 0,15 bar de dépression, pour favoriser la création de la porosité est donc de 12 ± 3 %.

Echantillon 1			**Echantillon 2**			**Echantillon 3**			**Echantillon 4**		
Coupe 1	Coupe 2	Coupe 3	Coupe 1	Coupe 2	Coupe 3	Coupe 1	Coupe 2	Coupe 3	Coupe 1	Coupe 2	Coupe 3
12,0 ± 1,3%	10,8 ± 1,6%	8,9 ± 1,9%	13,1 ± 2,3%	14,4 ± 2,6%	9,5 ± 2,0%	9,0 ± 1,6%	13,4 ± 1,5%	15,6 ± 1,5%	9,6 ± 3,6%	13,5 ± 2,1%	15,8 ± 1,2%
10,6 ± 2,0%			12,3 ± 3,1%			12,7 ± 3,2%			13,0 ± 3,6%		
11,4 ± 2,7%						12,9 ± 3,4%					
12,1 ± 3,1%											

Tableau 4.4 : Taux surfacique de porosité par échantillons et par coupes pour la plaque A.

La plaque A contient un taux volumique de porosité mesuré par analyse d'image de 12,1 ± 1,8 % comparable avec celui trouvé à partir des 6 éprouvettes dégradées par attaque acide : V_0 = 13,4 ± 1,5 %. Ces deux résultats sont proches, notamment si les importantes valeurs des écarts

types sont prises en considération. Le protocole expérimental développé en amont est donc être en partie validé.
Afin d'assurer la validation de cette méthode et notamment pour se rapprocher des conditions industrielles, les plaques B, C et D ont été analysées en suivant le même protocole expérimental. Les volumes d'échantillons analysés restent cependant variables suivant l'éprouvette considérée, comme il a été détaillé au paragraphe IV.2.2.4. Le nombre de coupes (3) restant en revanche inchangé. Les résultats obtenus sont récapitulés sous forme de tableau (tableau 4.5).

	Plaque A	**Plaque B**	**Plaque C**	**Plaque D**
Analyse d'image	12,1 ± 1,8 %	0,6 ± 0,8%	0,3 ± 0,1%	0,9 ± 0,1 %
Attaque acide	13,4 ± 1,5 %	0,5 ± 0,4%	1,0 ± 0,1 %	1,3 ± 0,5 %

Tableau 4.5 : Taux volumique de porosité par plaque analysée.

L'ensemble des résultats obtenus par attaque d'image pour les plaques A, B et D paraissent en très bon accord avec ceux obtenus par attaque acide (procédé de référence actuellement). Pour la plaque C, l'écart entre ces deux méthodes d'analyses reste significatif. Or, un seul échantillon a été analysé par analyse d'image pour cette configuration. C'est pourquoi, l'analyse d'un second échantillon provenant de cette même plaque C aurait été nécessaire pour confirmer ou infirmer cet écart.
Néanmoins, la bonne corrélation entre les résultats obtenus via la dégradation chimique, et l'analyse d'image valide cette deuxième méthode comme moyen d'analyse fiable et précis permettant d'évaluer le taux volumique de porosités contenues dans une pièce en matériau composite carbone/époxy.

En plus du taux de porosité d'une pièce, l'analyse d'image permet aussi d'obtenir des informations sur la taille des porosités.

IV.3.2 Exploitation de la granulométrie en nombre et distribution

Après l'analyse globale proposée précédemment pour évaluer le taux volumique de porosité de différents stratifiés, une analyse individuelle est effectuée pour s'intéresser à la taille des porosités.
Cette analyse individuelle est facilitée par le fait que toutes les particules détectées sont indépendantes les unes des autres sans aucune interconnection. Ainsi, chaque porosité peut facilement être discrétisée en fonction de son aire, pour ensuite déterminer la distribution statistique représentative de la répartition de ce paramètre. Il sera alors possible de connaître la proportion de 'petites' et de 'grandes' porosités présentes au sein d'un même échantillon ou de comparer les distributions statistiques entre différents échantillons.

Quel que soit l'échantillon analysé, l'aire des porosités mesurées varie entre 20 et 50000 μm^2 pour les plus grosses. Au vu du très grand nombre de porosités rencontrées par mm^2 de surface analysée, et notamment de porosités de petites tailles, 25 intervalles d'amplitude de 20 μm^2, de 20 à 500 μm^2 ont été choisi pour les classifier. Les porosités d'aires supérieures à 500 μm^2 sont comptabilisées dans le même intervalle appelé '500μm^2 et plus'. Cette limite a été choisie car les porosités d'aire supérieure à 500 μm^2 sont réparties de manière aléatoire entre 500 et 50000 μm^2. Leur nombre par intervalle d'amplitude 20 μm^2 est alors trop faible pour être exploitable statistiquement. La distribution granulométrique en nombre des porosités

détectées sur les deux éprouvettes prélevées dans la plaque A peut alors être représentée sous la forme d'un histogramme représenté à la figure 4.15. Ce type de figure permet d'indiquer le nombre de porosités par mm^2 de surface d'échantillon analysé, ayant une aire comprise entre A_p et A_p + 20 μm^2.

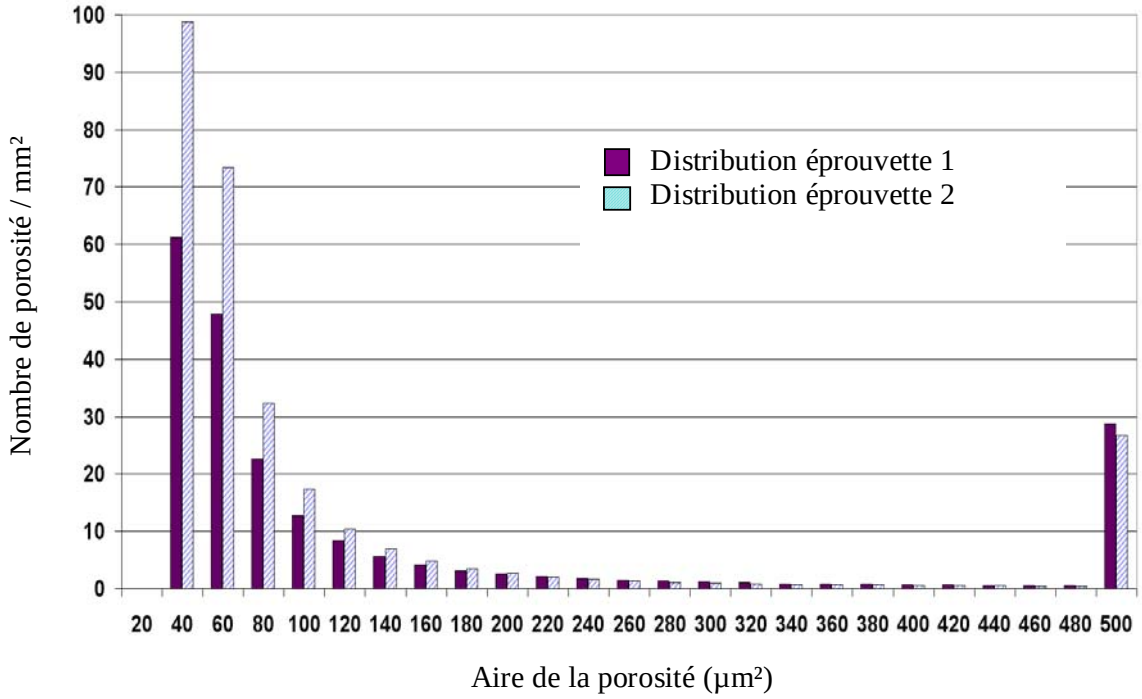


Figure 4.16 : Distribution granulométrique des aires des porosités détectées dans les 2 éprouvettes prélevées au sein de l'éprouvette A.

Le nombre de porosités décroît de manière exponentielle au fur et à mesure que l'intervalle d'aire considéré augmente. La fonction de distribution probabiliste de type hyperbolique définie par Korcak, détaillée au paragraphe IV.1.2.2.3, est la mieux adaptée pour décrire la granulométrie en taille des porosités observées ($N(A_p>a) = Fa^{-b}$). Elle est représentée en traçant le logarithme du nombre $N(A_p>a)$ de porosité dont l'aire A_p est supérieure à une taille fixée notée 'a', en fonction du logarithme de cette même taille fixée '*a*'. La loi de Korcak ainsi linéarisée, permet de déterminer par régression linéaire la valeur de la constante *F* et de l'exposant *b* représentatif de la dimension fractale de la distribution. Les régressions linéaires sont représentées en pointillé sur la figure 4.17.

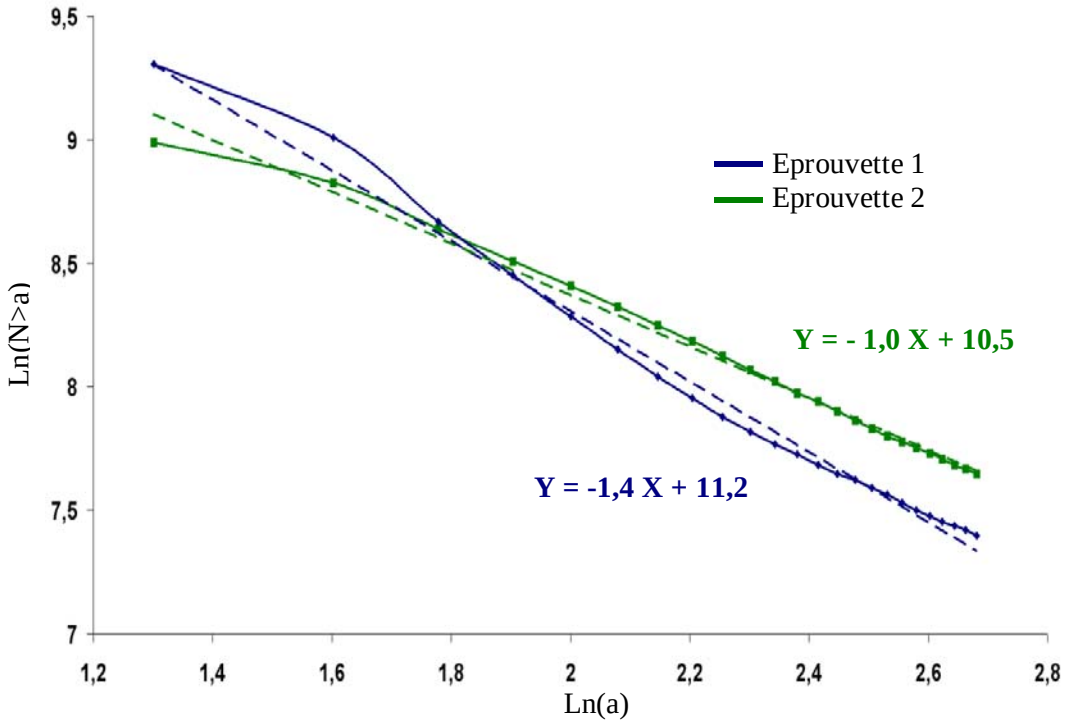


Figure 4.17 : Distribution granulométrique de Korcak pour l'éprouvette A.

Au vu de la très bonne corrélation entre les distributions statistiques mesurées expérimentalement et la distribution de Korcak théorique (coefficients de régression linéaire supérieurs à 0,99), cette dernière est utilisée pour décrire la granulométrie en nombre des porosités.
Bien que non effectué au cours de cette étude, il serait possible d'extrapoler les distributions granulométriques d'aire des porosités à des distributions de volumes, notamment en utilisant la technique de Saltykov développée au paragraphe IV.1.3.3. Les porosités détectées dans ont cependant des morphologies plus proches de l'ellipsoïde que de la sphère, ce qui contraint à utiliser la relation (4.9) couplée à l'algorithme d'optimisation présenté à la figure 4.4 pour obtenir cette distribution volumique.

IV.4 Application de l'analyse d'image

Au cours du chapitre III, l'influence de la nature du matériau constituant le cadre de coffrage des éprouvettes polymérisées en autoclave a été étudiée. L'effet du pli absorbeur de résine introduit dans le marouflage a aussi fait l'objet de plusieurs essais notamment sur des éprouvettes numérotées 8, 9 et 10 dans le tableau 3.9, et 13, 14, 15 et 16 dans le tableau 3.10. Les caractéristiques de ces 7 plaques sont données et schématisées dans le tableau 4.6. Les taux de porosité mesurés, ont été quantifiés par attaque acide.

Les objectifs de cette partie sont dans un premier temps, d'utiliser l'analyse d'image en suivant le protocole développé précédemment pour confirmer ces taux volumiques de défaut mesurés par dégradation chimique. Puis dans un second temps, la localisation de ces porosités ainsi que leurs distributions granulométriques seront étudiées afin de relier les conditions de polymérisation aux phénomènes de déplacement ou à la croissance de la porosité.

IV.4.1 Description du mode opératoire

Les échantillons carrés 'bord de plaque' indicés par la lettre '*b*' et 'centre de plaque' indicés par la lettre '*c*' sont prélevés aux positions indiquées par la figure 4.18. Les lignes noires pointillées indiquent les orientations de découpe. Les deux traits rouges représentent les deux surfaces d'analyse correspondant à la 'coupe 1', orientées à 22,5° par rapport à la direction 0° des fibres.

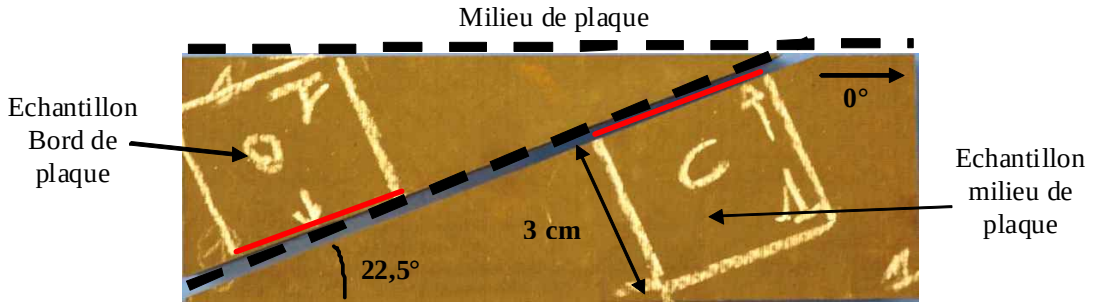


Figure 4.18 : Position au sein d'une éprouvette des échantillons analysés.

Une fois découpés, chaque couple d'échantillons (bord/centre) est enrobé au sein d'un même montage. Les deux coupes parallèles au plan d'analyse sont effectuées à 5 mm l'une de l'autre dans l'épaisseur du montage (figure 4.8). 3 surfaces par échantillon sont ainsi obtenues et notées 'coupe 1', 'coupe 2' et 'coupe 3'. Après l'étape de polissage, les images sont prises avec un grossissement de X10 à l'aide du même microscope optique inversé GX 71 équipé d'une platine motorisée. 200 images par surface d'échantillon sont enregistrées et regroupées sous forme d'assemblage de 8 ou 9 photos consécutives. Ces montages sont ensuite analysés à l'aide du logiciel AnalySIS® afin de détecter chaque porosité, et de mesurer pour chacune d'elle leurs aires et leurs diamètres de Férêt maximal et minimal.

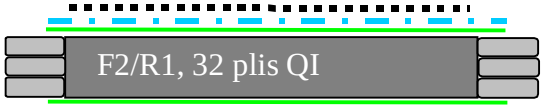
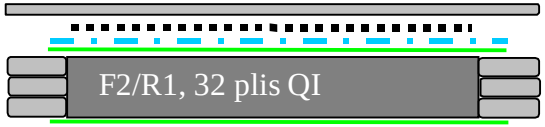
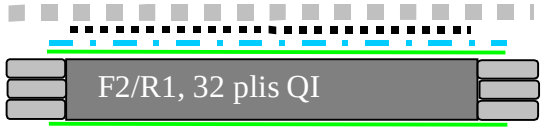
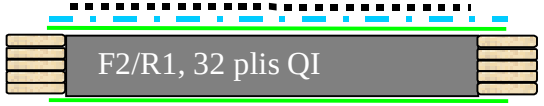
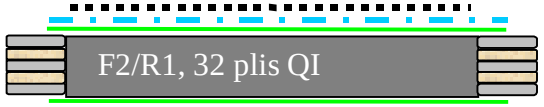
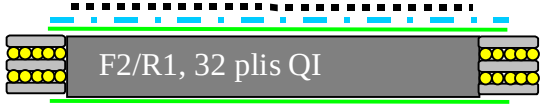
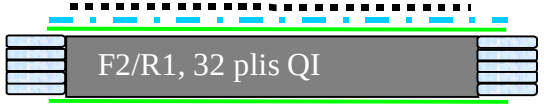
Numéro de l'éprouvette	Descriptif éprouvette	Nature du pli absorbeur	Absorption résine transverse	Evacuation gaz transverse	Nature du cadre de coffrage	Absorption résine latérale	Evacuation gaz latérale	Pourcentage volumique de porosité V_0 (%)
8 (référence)		Tissu de verre	oui	oui	mosite	non	non	**1,3 ± 0,5**
9		Tissu de verre + mosite	oui	non	mosite	non	non	**1,8 ± 0,5**
10		Tissu de verre + mosite perforée	oui	oui	mosite	non	non	**1,5 ± 0,4**
13		Tissu de verre	oui	oui	liège étuvé	oui	oui	**1,3 ± 0,1**
14		Tissu de verre	oui	oui	alternance liège/mosite	oui	oui	**1,0 ± 0,1**
15		Tissu de verre	oui	oui	alternance mosite/grillage	oui	oui	**1,3 ± 0,2**
16		Tissu de verre	oui	oui	bidim	oui	oui	**1,3 ± 0,3**

Tableau 4.6 : Caractéristiques des plaques de 32 plis en F2/R1 analysées par attaque acide.

IV.4.2 Résultats : taux volumiques de porosité

Les taux volumiques de porosité par éprouvette sont calculés en utilisant la relation de stéréologie (4.7) (tableau 4.7). Le nombre de surfaces '*n*' utilisées pour calculer l'écart type à l'aide de la relation (4.8) est égal à 3 pour un échantillon et à 6 pour une éprouvette, d'où l'effet sur l'écart type.

N° éprouvette	Analyse d'image			Attaque acide
	Echantillon Bord	Echantillon centre	Moyenne sur éprouvette	
8	1,0 ± 0,7	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,5
9	0,9 ± 0,8	1,0 ± 0,7	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,5
10	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,5	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,4
13	1,4 ± 0,7	1,6 ± 1,0	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1
14	0,8 ± 0,4	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1
15	0,6 ± 0,6	0,8 ± 0,5	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,2
16	1,3 ± 0,8	1,6 ± 0,7	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,3

Tableau 4.7: Comparaison entre les taux volumiques de porosité mesurés par attaque acide et ceux évalués par analyse d'image.

Les taux volumiques évalués par attaque acide et par analyse d'images ne sont du même ordre de grandeur quelque soit la méthode d'analyse considérée. Ils sont même relativement proches pour les éprouvettes 8, 13, 14 et 16. Les écarts supérieurs ou égaux à 0,6% en valeur absolue pour les 3 autres éprouvettes sont dus au faible nombre (3) d'échantillons analysés par attaque acide. Cette méthode nécessite un nombre d'échantillon plus important pour quantifier le taux volumique de défauts avec suffisamment de précision pour permettre une comparaison constructive entre analyse d'image et attaque acide. L'analyse d'image donne en revanche, des résultats moins dispersés et donc plus fiables, notamment grâce au nombre important de surfaces analysées.
D'un point de vu global, quelque soit la configuration du marouflage considérée, tous les taux volumique de porosité mesuré sont inférieurs à 2%. Les conditions de pression et de température imposées lors de la polymérisation (à l'autoclave) favorisent donc l'évacuation des matières volatiles hors des pièces de petite dimension.

L'homogénéité de la répartition des porosités et leurs distributions granulométriques sont étudiées dans les prochains paragraphes en fonction du type de marouflage utilisé lors de la polymérisation. Mais avant cela, une discussion peut être menée sur la limite inférieure choisie pour considérer une particule détectée comme étant une porosité ou un autre type de défaut.

IV.4.3 Discussion sur la taille minimale des particules détectées et considérées comme porosité

Il a été précisé dans le protocole expérimental d'analyse d'image qu'une fois l'image seuillée, un filtre morphologique est utilisé pour éliminer les particules non représentatives de la

porosité et le bruitage de l'image. Pour cela, toutes les particules d'aire inférieure à 20 µm^2 ne sont pas prises en compte dans le calcul du taux surfacique de porosité. Le choix arbitraire de cette limite peut être argumenté. L'histogramme présenté à la figure 4.19 compare les taux de porosités mesurés par attaque acide (en bleu) avec ceux mesurés par analyse d'image en utilisant un filtre permettant d'exclure les particules d'aire inférieures à 10 µm^2 (filtre 1 en rouge) à 20 µm^2 (filtre 2, en vert) et à 30 µm^2 (filtre 3, en orange). Les porosités détectées d'aire supérieure à 30 µm^2 ne sont plus assimilable à des défauts d'image. Les filtres permettant de supprimer ces particules d'aire supérieure à 30 µm^2 ne sont donc pas considérés dans ces travaux.

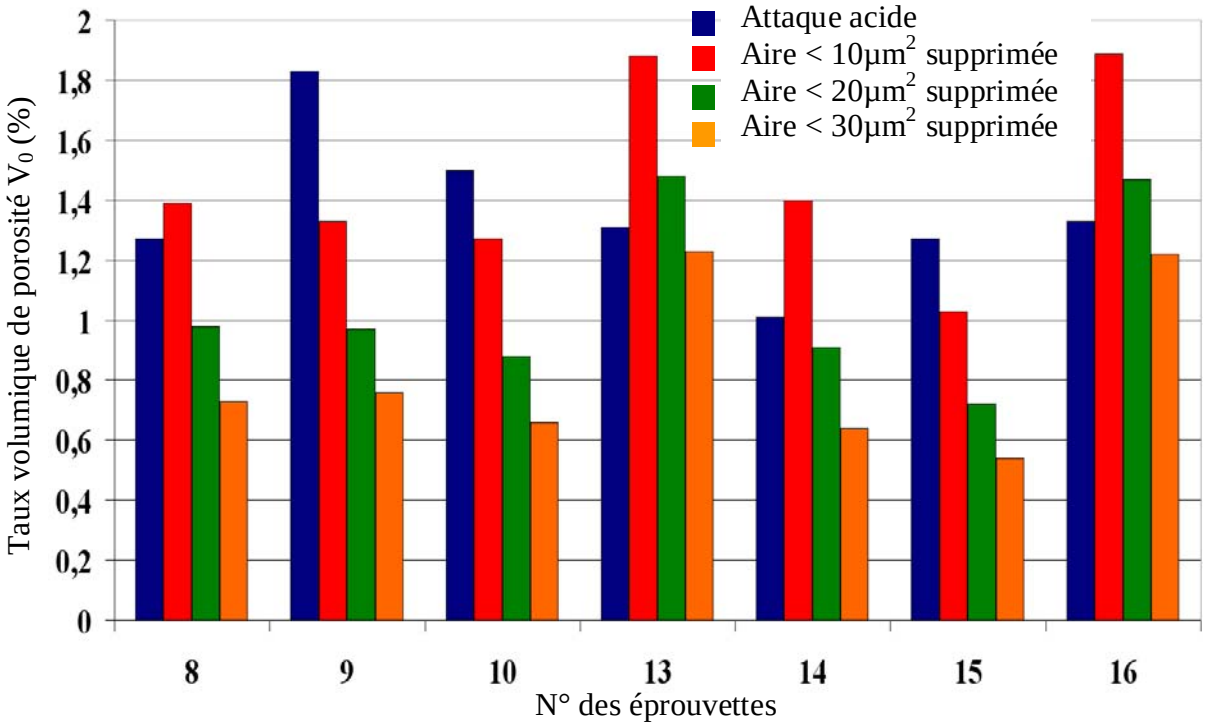


Figure 4.19 : Taux volumiques de porosité mesurés par analyse d'image en fonction du filtre utilisé pour supprimer les plus petites particules détectées.

Cet histogramme met en évidence de grosses différences en fonction de l'éprouvette considérée. Ainsi, quelque soit le filtre utilisé, l'analyse d'image sous évalue la quantité de porosité ou inversement, l'attaque acide surévalue ces défauts pour les éprouvettes 9, 10 et 15. Pour ces trois éprouvettes, ainsi que pour l'éprouvette 8, le filtre permettant d'exclure le moins possible de particules, c'est à dire celui de 10 µm^2 serait le mieux adapté pour réduire l'écart entre taux volumique de porosité obtenu par attaque acide et le taux volumique de porosité obtenu par analyse d'image.
En revanche pour les éprouvettes 13 et 16, le filtre 3 permettant de supprimer les particules d'aire inférieures à 30 µm^2 serait le mieux adapté, tout comme le filtre 2 pour l'éprouvette 14. Afin d'uniformiser la méthode utilisée pour évaluer le taux volumique de porosité, seul le filtre 2 sera utilisé par la suite. Il semble être un bon compromis entre toutes les éprouvettes analysées.
Ce choix peut être définitivement validé en utilisant des échantillons à taux volumique de défauts étalonné. Cependant, la conception et la mesure du taux volumique de porosité dans ces échantillons étalons restent encore un problème non résolu actuellement.

IV.4.4 Analyse du taux volumique de porosité en fonction de l'échantillonnage

L'histogramme de la figure 4.20 représente les taux volumiques de porosité en fonction du lieu de prélèvement de l'échantillon et en fonction de l'éprouvette considérée.

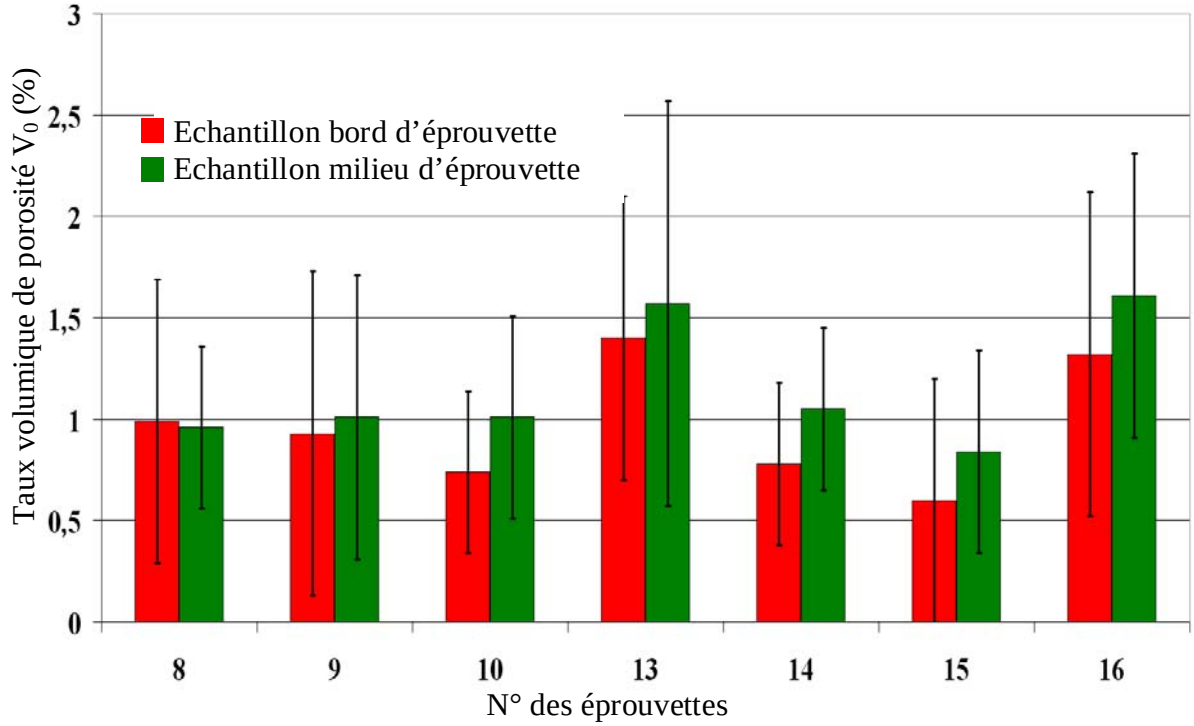


Figure 4.20: Taux volumique de porosité en fonction du lieu de prélèvement de l'échantillon et du numéro de l'éprouvette.

Hormis les éprouvettes 8 et 9 qui présentent une homogénéité de défauts, toutes les autres éprouvettes ont un taux volumique de porosité en bord de plaque inférieurs à celui du milieu de plaque. Ces gradients de concentration en défaut entre bord et milieu de plaque pourraient être expliqués en considérant les déplacements de la porosité au sein de la pièce. Les bulles de gaz situées en bordure de la pièce s'évacueront latéralement, d'autant plus facilement que le cadre de coffrage est perméable aux matières volatiles, comme pour les éprouvettes 13, 14, 15 et 16. En revanche, pour une porosité située en milieu de plaque, la distance à parcourir pour être évacuée par les faces latérales de la pièce peut devenir très importante suivant les dimensions de la pièce. Leur évacuation se fait alors transversalement aux plis, si la pièce n'est pas trop épaisse.
L'extraction des matières volatiles restent cependant plus facile latéralement, c'est à dire le long des fibres plutôt que transversalement aux plis où la porosité doit passer à travers les interstices du réseau fibreux. Il est donc plus facile d'extraire les porosités situées près des faces latérales d'où un taux volumique de défaut plus faible en bord de plaque qu'au centre de plaque.
Les écarts types relevés lors de ces mesures sont très voire trop importants pour mettre en évidence avec certitude une distinction entre centre et bord de plaque. Les différences entre toutes les configurations de marouflage sont aussi trop faibles pour confirmer les effets de chaque produit d'environnement sur l'évacuation des matières volatiles.

IV.4.5 Distribution granulométrique et distribution de Korcak en fonction de l'éprouvette considérée

Les distributions granulométriques des porosités permet de savoir si certaines conditions de fabrication favorisent la création de macros porosités ou de micros porosités. Deux approches différentes sont envisagées : dans un premier temps, les distributions granulométriques sont comparées en fonction de l'éprouvette considérée. Puis, dans un second temps, les différences existant entre les distributions caractérisant les échantillons prélevés en bord de plaque et celles caractérisant les échantillons prélevés en milieu de plaque sont étudiées.
L'histogramme présenté à la figure 4.21 est obtenu en suivant la procédure détaillée au paragraphe IV.3.2.

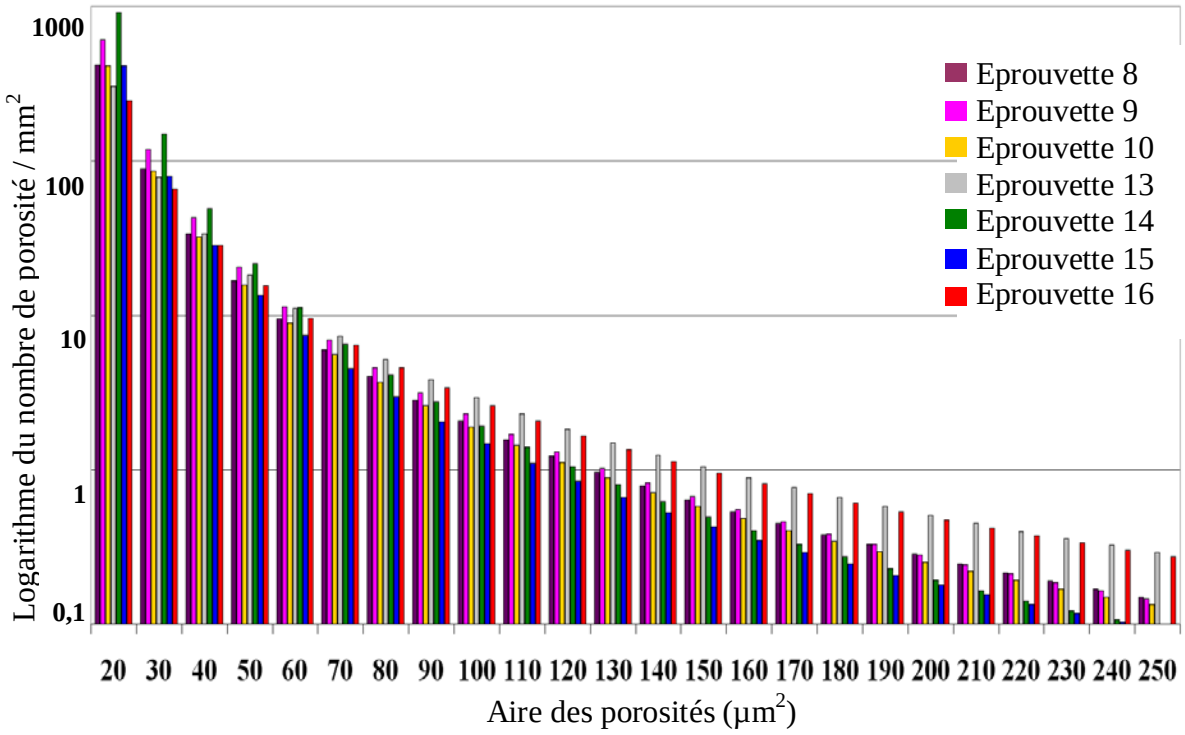


Figure 4.21 : Distribution granulométrique des porosités en fonction de leurs aires et en fonction de l'éprouvette considérée.

Quelque soit l'éprouvette considérée, la distribution granulométrique des porosités lui correspondant est de la forme exponentielle décroissant, qui peut être représentée par une distribution théorique de Korcak (équation (4.6)), comme le montre la figure 4.22. Les coefficients de régressions linéaires obtenus pour chaque éprouvette sont tous supérieurs à 0,99, démontrant la très bonne adéquation entre la distribution théorique de Korcak et la distribution expérimentale.

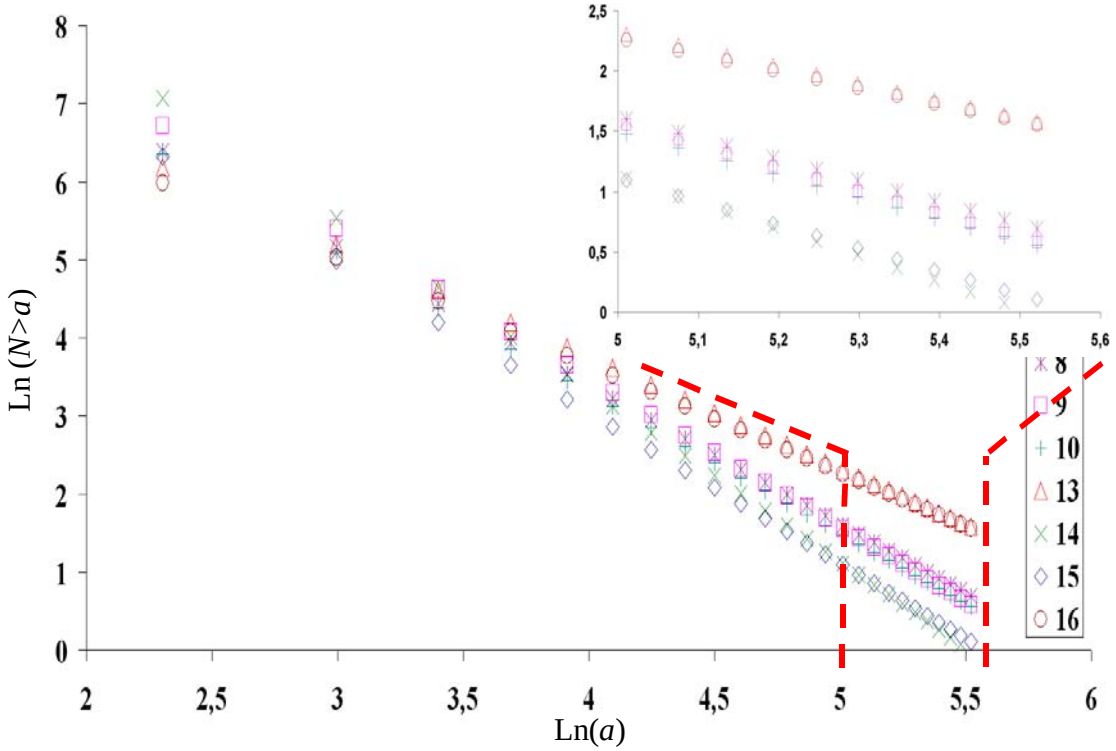


Figure 4.22 : distributions de Korcak représentatives de chaque distribution granulométrique correspondant à chaque éprouvette.

D'après les figures 4.21 et 4.22, le nombre de porosités par mm^2 de surface analysée ayant une aire comprise entre 50 et 90 μm^2, est insensible à la configuration de l'éprouvette considérée. Les phénomènes de formation de ces bulles de gaz est donc similaires quelque soit l'éprouvette considérée, et surtout quelque soit le marouflage employé lors de la polymérisation. Il serait intéressant d'étudier en détails la localisation de ce type de porosité au sein de la structure de l'éprouvette afin de mieux cibler les phénomènes générateurs de ce type de défaut.
Concernant les porosités dont l'aire est inférieure à 50 μm^2, l'éprouvettes 14 (mosite absorbeur mosite) est la plus sensibles à ces tailles de défauts. Inversement, les éprouvettes 13 (liège) et 16 (bidim) contiennent le plus de porosité de grande taille (figure 4.21 et 4.22). Ces différences de taille de défauts entre les éprouvettes s'expliquent en prenant en considération la nature des matériaux constitutifs du cadre de coffrage : le bidim et le liège sont les matériaux les plus perméables aux matières volatiles. L'effet de la dépression plus important dans ces éprouvettes favorise le déplacement parallèles aux plans des plis des porosités au sein de la pièce, et d'autant plus que la porosité est de petite taille. L'évacuation de ces dernières sera facilitée avec un cadre de coffrage de la pièce perméable. Ceci explique pourquoi, dans les éprouvettes 13 et 16, le nombre de petites porosités est plus faible que pour les autres configurations, dont l'éprouvette 14 complètement étanche à tout échange gazeux entre l'éprouvette et l'environnement de la poche à vide.
Toutefois, ce déplacement latéral de bulle de gaz a aussi un effet néfaste en favorisant la coalescence des bulles voisines. Ces phénomènes de coalescence serait alors à l'origine de la création des grosses porosités qui resteraient immobiles au sein de la structure car trop volumineuses pour être déplacées. Ces hypothèses expliqueraient la présence marquée de grosses porosités dans les éprouvettes 13 et 16.

Une seconde explication est aussi envisagée pour expliquer la présence de ces défauts de grande taille : le bidim et le liège sont deux matériaux poreux qui favorisent l'absorption, via

les faces latérales, de la résine lorsque celle-ci est dans sa phase 'liquide'. Si l'absorption est trop importante, la porosité serait créée par un manque de matière au sein de la pièce. Cette hypothèse est cependant écartée car les taux massiques de résines mesurés par attaque acide sur chacune des éprouvettes ne montrent pas de différences significatives. Hormis une importante hétérogénéité de la répartition de la résine au sein de la pièce, détectable par ultrasons, la création des macroporosités par coalescence paraît être l'hypothèse la plus plausible.

IV.4.6 Différences de distribution de Korcak en fonction de l'échantillonnage

La figure 4.23 représente les distributions granulométriques des porosités détectées dans les échantillons prélevés au bord et au centre de chaque éprouvette. Chacune de ces distributions est ajustée avec une très bonne approximation à une distribution théorique de Korcak. Cette remarque est justifiée par le faible écart entre les droites en pointillés (distribution théorique) et les courbes en trait plein correspondant aux distributions réelles. Concernant les distributions des porosités détectées en milieu ou en bord de plaque, il n'y a pas ou très peu de différences, quelque soit l'éprouvette considérée. La répartition des porosités au sein de l'éprouvette ne dépend donc quasiment pas de la taille de ces défauts. Les très faibles écarts observables correspondent généralement à une probabilité plus importante de trouver une porosité de grande taille au milieu de la plaque et non près des bords (éprouvettes 10, 13 et 14). Ces résultats restent cependant difficilement explicables. La présence de liège dans le cadre de coffrage des éprouvettes 13 et 14 favoriserait le déplacement des petites porosités sous l'effet de la dépression, augmentant ainsi les chances de création de bulles de grandes tailles par coalescence. Ce comportement devrait aussi être observé sur l'éprouvette 16 coffrée avec du bidim, ce qui n'est pas le cas. Pour l'éprouvette 10, la création de grosse porosité au centre de l'éprouvette serait du au mouvement transverse de résine, favorisés par la membrane de mosite positionnée sur le pli absorbeur en verre.
Néanmoins, les conditions de polymérisation ainsi que les dimensions relativement petites des éprouvettes ont favorisé l'évacuation des matières volatiles hors de la pièce quelque soit la nature du cadre de coffrage, ne permettant pas de mettre clairement en évidence l'influence de chacun des produit d'environnement sur la porosité.

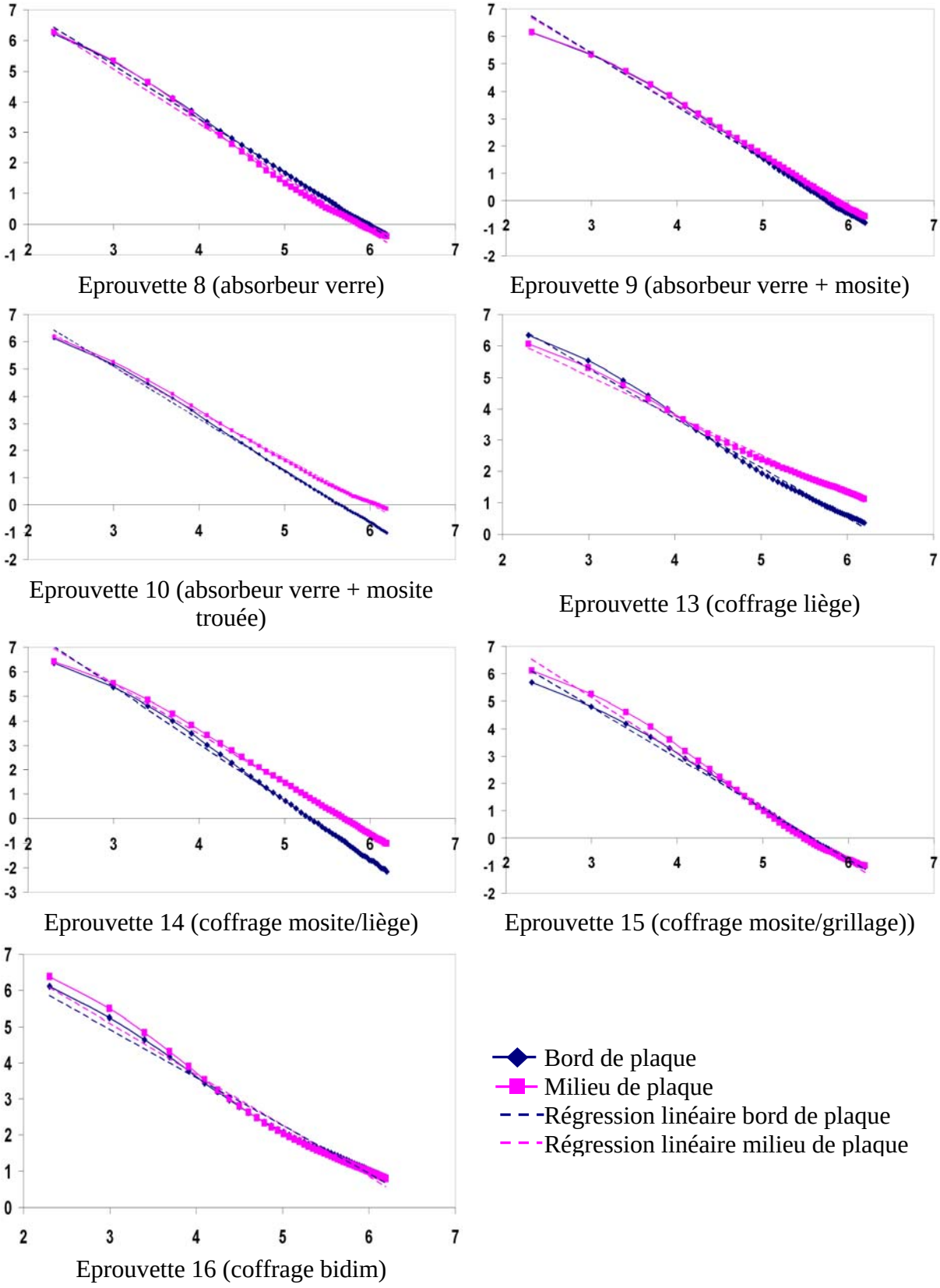


Figure 4.23 : distribution de Korcak des deux échantillons prélevés par éprouvette.

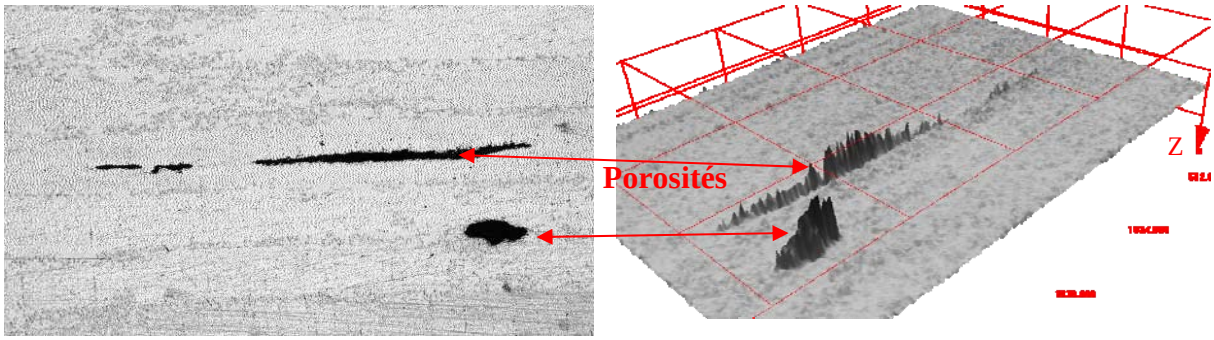
IV.4.7 Conclusion sur les informations apportées par l'analyse d'image dans le cadre de l'étude du marouflage

L'étude post-polymérisation par analyse d'image des différentes éprouvettes réticulées avec différents type de marouflage multiplie les informations concernant les différents types de porosités, leurs morphologies et leurs localisations.
La quantification par analyse d'image des taux volumiques de porosité de chaque éprouvette soulève le problème de la précision et de l'exactitude des résultats obtenus par cette méthode mais aussi et surtout de ceux obtenus par attaque acide. Cette méthode servant actuellement de référence est moins précise que l'analyse d'image et n'apporte qu'une information globale sur le taux de porosité. Il a été montré qu'un minimum de 6 échantillons est indispensable pour limiter la dispersion des résultats.
Concernant l'analyse d'image, l'utilisation d'un filtre excluant les particules de taille inférieures à 20 μm^2 et assimilables à des défauts a été démontrée. Les distributions probabilistes de Korcak tracées en fonction de l'échantillonnage ont confirmé que les porosités sont plus présentes au centre des plaques qu'en bordure. Ces mêmes distributions donnent un aperçu du nombre de porosités présentes au centre ou au bord de la pièce en fonction de leur taille. En utilisant cet outil statistique, les différentes distributions rencontrées sont comparées en fonction des éprouvettes analysées pour obtenir des renseignements sur le mode de création des porosités de grande taille, ou sur l'évacuation des plus petites d'entres elles. Ces résultats restent à confirmer par des essais en configuration industrielle (épaisseur de plaque plus importante) et par un approfondissement de l'analyse statistique granulométrique de la répartition de la porosité.

IV.5 Conclusion et perspectives

L'observation "visuelle" (c'est à dire assistée d'un microscope d'acquisition et de traitements numériques) reste à ce jour la plus fiable et la plus accessible. Moins coûteuse, elle permet une estimation précise des géométries de section des pores, dans les plans de coupes observés. Pour ce faire, il a été nécessaire de définir une procédure afin de sélectionner un groupe de champs à analyser en superposant une grille contenant les indicateurs plans. Les interactions des indicateurs avec les porosités de la structure sont notées et comptabilisées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image. Ces données sont ensuite regroupées et moyennées afin d'être utilisées pour estimer le taux volumique de porosité de tout l'échantillon. Ce résultat est obtenu à l'aide de relations appropriées de stéréologie reposant sur l'hypothèse d'un échantillonnage I.U.R. L'écart type par rapport à l'échantillon est utilisé pour évaluer la précision de l'estimation. Les résultats obtenus à partir de 4 éprouvettes de configurations différentes sont en très bon accord avec ceux obtenus via l'attaque acide. Cette méthode d'analyse se révèle même plus précise et minimise l'écart type relatif au taux de porosité sur tout l'échantillon. Les différentes sources d'erreurs introduites lors de l'utilisation de cette méthode pour évaluer le taux volumique de défauts présents au sein d'un stratifié ont été prises en compte lors de l'élaboration de la procédure d'analyse afin d'en minimiser l'impact.
L'analyse statistique portant sur la granulométrie des porosités a identifié la distribution de Korcak comme étant le type de distribution probabiliste la mieux adaptée pour décrire la répartition des tailles des porosités détectées. A l'aide de cet outil mathématique, les différents types d'échantillons sont comparés en fonction de leurs distributions granulométriques de porosités. Les effets du marouflage sur la présence et sur la taille de la porosité ont été analysés.

En considérant le grand nombre d'images traitées, certaines remarques très générales peuvent être soulignées. La grande majorité des petites porosités (aire < 100 µm²) détectées au sein même des plis, entre les fibres, ont une forme proche de la sphère. Les grandes porosités ont une forme bien plus irrégulière et sont majoritairement positionnées dans les zones inter plis, riches en matrice, ou au milieu du pli pour la F2/R1. Cette grande hétérogénéité de forme et de localisation ne facilite pas la modélisation de ces défauts. Pour quantifier ces deux remarques, les paramètres de forme tels que l'indice de circularité ou le diamètre de Férêt pourraient être mesurés et comparés pour chaque porosité. Concernant l'état de dispersion de la porosité au sein de la pièce, la covariance, représentée par un covariogramme est utilisée pour refléter l'organisation spatiale des pores : périodicité, amas etc [Tricart, 1994]. L'évaluation et l'analyse de ces deux paramètres augmenteraient les informations de localisation et de morphologie de porosité, informations utiles pour la compréhension et la modélisation de ces défauts.
En termes de perspectives, il est aussi important de chercher à confirmer l'hypothèse stéréologique utilisée pour le calcul du taux volumique de porosité. Ainsi d'autres méthodes d'analyses peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur les trois dimensions de ces défauts telles que la microscopie optique confocale ou la micro tomographie X.
La microscopie confocale permet l'analyse de l'intérieur des objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions [Lichtman, 1994], comme le montre la figure 4.24. La description de cette technique est présentée en annexe A.



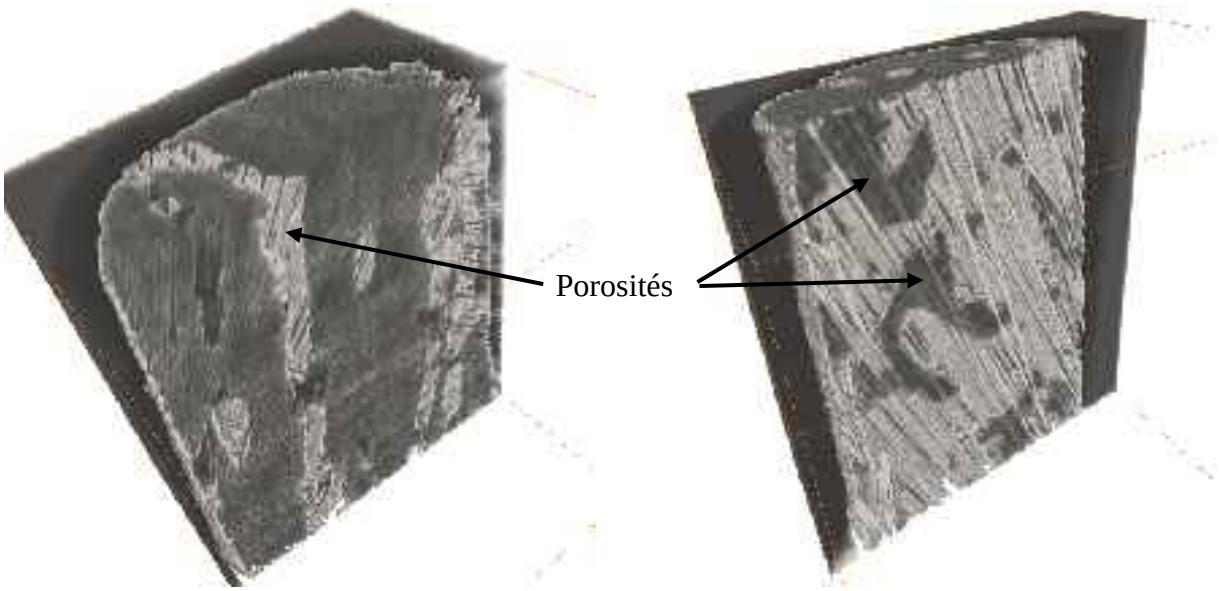
(a) *(b)*

Figure 4.24 : Exemple de représentation tridimensionnelle de la porosité obtenue à l'aide de la microscopie confocale.

La tomographie X haute résolution est une technique de caractérisation 3D par rayonnement X. Les essais réalisés par Mr D. Bernard de l'ICMCB - CNRS de Bordeaux sur un échantillon mis en œuvre au cours de cette étude permettent d'avoir un aperçu de sa structure tridimensionnelle. Les reconstitutions (a), (b) (c) et (d) de la figure 4.25 représentent différentes vues et coupes de la reconstitution de l'échantillon de F1/R1 analysé. Cette technique de caractérisation ainsi que le protocole suivi pour obtenir ces images sont décrits dans l'annexe A.



(a) vue de dessus *(b) vue oblique*



(c) Section transverse I *(d) Section transverse II*

Figure 4.25 : Section et reconstitution tridimensionnelle de la structure interne de l'échantillon.

Les perspectives d'utilisation que proposent ces deux méthodes peuvent être intéressantes à approfondir dans le cadre d'une analyse quantitative des défauts de porosité. Cependant, les contraintes technologiques actuelles de ces deux méthodes ne permettent pas encore une utilisation à l'échelle industrielle.

Chapitre V

V. Modélisation du comportement d'une porosité pendant la polymérisation

L'objectif de ce chapitre est de modéliser le comportement de la porosité, placée au sein d'une structure composite en fonction des conditions thermiques et mécaniques qui lui sont imposées lors de la réticulation de la matrice. La compréhension des phénomènes intervenant lors de l'apparition, de la croissance, du transport voir de la disparition de la porosité sera alors améliorée. Cette modélisation pourra aussi confirmer l'influence prépondérante de certains paramètres étudiés expérimentalement dans le chapitre III.

L'évolution du rayon de la porosité est calculée en fonction des conditions de température et de pression appliquées lors de la polymérisation. Les principales données internes au système :

- le rayon de la porosité : $R_p\ (t)$;
- la pression du gaz dans la bulle : p_g ;
- la viscosité de la résine, modélisée au chapitre II : $\eta(T, \alpha)$;

et celles externes au système sont :

- la pression appliquée à la résine : p_{imp} ;
- la température imposée au système : T ;
- le temps : t.

Les phénomènes thermo-mécaniques et les phénomènes diffusifs sont dans un premier temps étudiés séparément, puis couplés dans la dernière partie de ce chapitre afin de calculer l'évolution du rayon de la porosité. Au préalable, les conditions thermomécaniques de stabilité et de grossissement de cette cavité gazeuse seront étudiées.

V.1 Présentation du problème, hypothèses, et conditions initiales

La modélisation de la croissance d'une porosité requiert l'obtention des solutions de plusieurs équations différentielles partielles couplées, la connaissance d'un certain nombre de propriétés physiques relatives aux matériaux et une durée de résolution numérique importante. Certaines hypothèses sont réalisées afin de simplifier l'approche analytique.

V.1.1 Présentation du système modélisé

Le volume élémentaire représentatif (V.E.R.) de la structure du matériau sur lequel va porter la modélisation ne peut être défini sans prendre en considération à la fois les fibres, leur orientation, leurs dimensions etc.… et les dimensions de la porosité, sa localisation, sa morphologie etc.… Il est donc nécessaire de simplifier le système considéré. Pour faciliter la mise en équation, la présence des fibres et leurs effets sur la porosité ne sont pas prises en compte dans cette modélisation. Le VER constitutif de notre système est donc constitué d'une boule de fluide visqueux représentatif de la résine, et d'une bulle de gaz représentative de la porosité placée au milieu de cette boule.
L'origine de la présence de la bulle au sein de ce système n'est pas prise en compte dans cette modélisation. Les phénomènes de nucléation ne sont pas considérés ici, bien qu'il soit possible de mettre en place un critère thermodynamique théorique (cf. paragraphe 1.5.2 du chapitre I) ou expérimental pour en expliquer l'apparition [Saint Martin, 2003]. La présence de la porosité au sein du système dès le début de la simulation est validée si sa création est due à l'emprisonnement mécanique d'air lors du drapage, hypothèse validée au cours du chapitre III.

V.1.2 Principales hypothèses

Hypothèse 1 : la porosité est de géométrie sphérique.

Cette hypothèse permet d'utiliser le repère et les coordonnées sphériques. La taille effective de cette bulle est estimée en calculant celle de la sphère équivalente. Cette hypothèse est discutable car d'après nos observations microscopiques, la porosité est plutôt de géométrie ellipsoïdale. L'équation d'une ellipse étant de la forme $\left(\frac{x}{a}\right)^2+\left(\frac{y}{b}\right)^2=1$, le changement de variable suivant : $X=\frac{x}{a}$ *et* $Y=\frac{y}{b}$, permet de retrouver l'équation d'un cercle $X^2+Y^2=1$. Par la suite, la porosité sera apparentée à une bulle de gaz, comme nous le montre la figure 5.1, afin de considérer ce milieu comme étant isotrope.

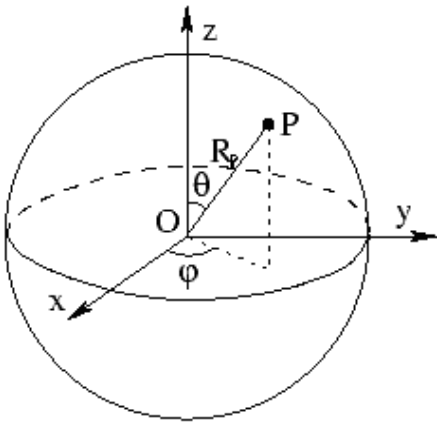


Figure 5.1 : Représentation schématique de la porosité.

Hypothèse 2 : la bulle est stagnante entre les plis du stratifié.

Le repère d'origine de la cavité qui passe par le centre O est immobile (figure 5.1), en accord avec les coordonnées fixées par rapport au stratifié.

Hypothèse 3 : Les bulles sont indépendantes les unes des autres.
Cette hypothèse signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre des bulles voisines. Les phénomènes de coalescence, ou d'interaction entre différents champs de diffusion liés à plusieurs bulles, ne sont pas considérés. La bulle et son environnement peuvent alors être assimilés à un milieu isotrope.

Hypothèse 4 : La température imposée est supposée uniforme dans tout le système {bulle-résine} à chaque pas de temps considéré.
Les transferts thermiques entre la résine et le gaz contenu dans la bulle sont donc supposés instantanés.

Hypothèse 5 : le système est dans un état pseudo stationnaire à chaque pas de temps considéré.
Les transferts thermiques, diffusifs et mécaniques sont donc supposés instantanés.

Un schéma en deux dimensions, caractérisant le système modélisé est représenté par la figure 5.2. La bulle de gaz, en blanc, est placée au centre d'une boule de résine de rayon R_∞, représenté en bleu, de telle sorte que $R_p << R_\infty$. La concentration de molécules diffusantes en R_∞, noté C_∞ est considérée constante quels que soient les échanges de matières à l'interface bulle résine.

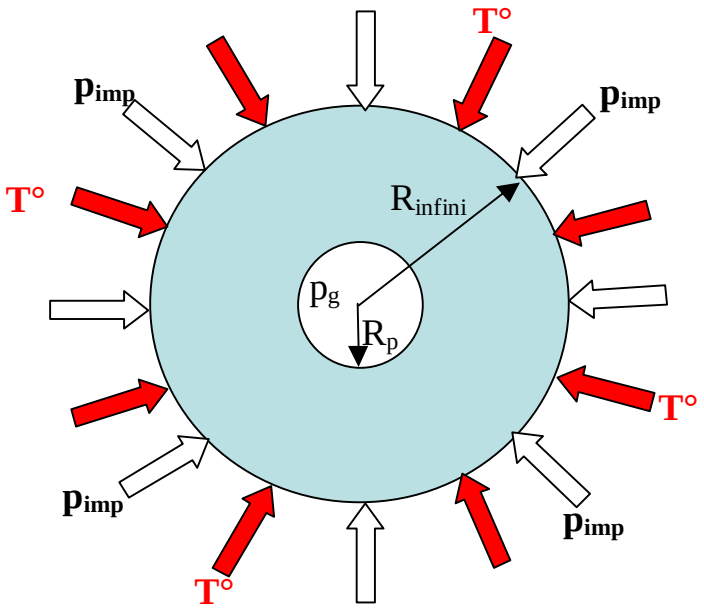


Figure 5. 2. Schéma de la bulle au sein de la résine.

La géométrie du système étant supposée de symétrie sphérique, et d'après les hypothèses faites précédemment, seules les composantes radiales des différents paramètres sont considérées.

V.1.3 Conditions initiales

L'intégralité des valeurs caractérisant le système à l'instant initial est résumée dans le tableau 5.1. Comme il a été mentionné dans la description du système, la bulle est supposée présente au sein du système dès le début du calcul. Elle est caractérisée par son rayon initial, R_{p0}, et sa pression de gaz initiale, p_{g0}. R_{p0} est choisi égal à 10 µm car cette valeur correspond à la taille des plus petites porosités détectées par analyse d'image au cours du chapitre IV. La valeur numérique de p_{g0} ($1{,}1.10^5$ Pa) est déterminée en fonction des conditions d'équilibre étudiées dans le paragraphe suivant.

La température du système à l'instant initial T_0 est prise égale à 20°C, ce qui correspond à la température de l'autoclave. Enfin, la pression extérieure imposée à la résine p_{imp0} à l'instant initial ($t=0$) est égale à la pression atmosphérique, soit environ 10^5 Pa.

Paramètre	R_{p0}	p_{g0}	T_0	p_{imp0}
Unité	µm	Pa	°C	Pa
valeur	10	$1{,}1.10^5$	20	10^5

Tableau 5.1 : Valeur des paramètres définissant l'état du système à l'instant initial.

V.2 Condition de stabilité

Dans un premier temps les conditions d'équilibre local de notre système {bulle-résine} sont étudiées. Cet équilibre est dicté par des lois qui régissent les changements topologiques de la bulle en cherchant à minimiser son énergie. Parmi ces lois, la plus connue est celle développée par Laplace-Young (cf. chapitre I, paragraphe I.1.6.1) qui permet de définir la forme de la surface d'une bulle de rayon R_p soumise à une différence de pression $\Delta p = p_g - p_{imp}$.

$$p_g - p_{imp} = \frac{2\gamma_{LV}}{R_p} \qquad (5.1)$$

La constante γ_{LV} (Pa.m) est appelée tension superficielle. Elle dépend des deux fluides en présence. Comme ce paramètre n'a pas pu être évaluée pour la résine R1 au contact avec l'air ambiant, les valeurs numériques publiées dans la littérature permettent d'utiliser la valeur suivante en première approximation : γ_{LV} =0,05 Pa.m. Ce paramètre est supposé constant et indépendant des conditions thermiques et mécaniques imposées au système lors de la polymérisation. Son influence sera analysée à l'aide du modèle mécanique afin de vérifier s'il est négligeable pour des porosités de diamètre supérieur à 100 µm [Kardos et al., 1986].

A partir de l'équation de Laplace-Young, il est possible de tracer une surface tridimensionnelle représentée sur la figure 5.3 décrivant l'état d'équilibre du système en fonction de la valeur de p_g, de p_{imp} et de R_p. Ce graphique permet de suivre l'évolution d'un des trois paramètres précédemment cités en fonction des deux autres si les conditions imposées au système modifient l'état d'équilibre de la bulle. Ainsi, à pressions interne et externe constantes, le rayon de la porosité diminue si les conditions appliquées au système le

place au dessus de la surface d'équilibre et inversement, le rayon de la porosité augmente si les conditions imposées au système le positionne en dessous de la surface d'équilibre.

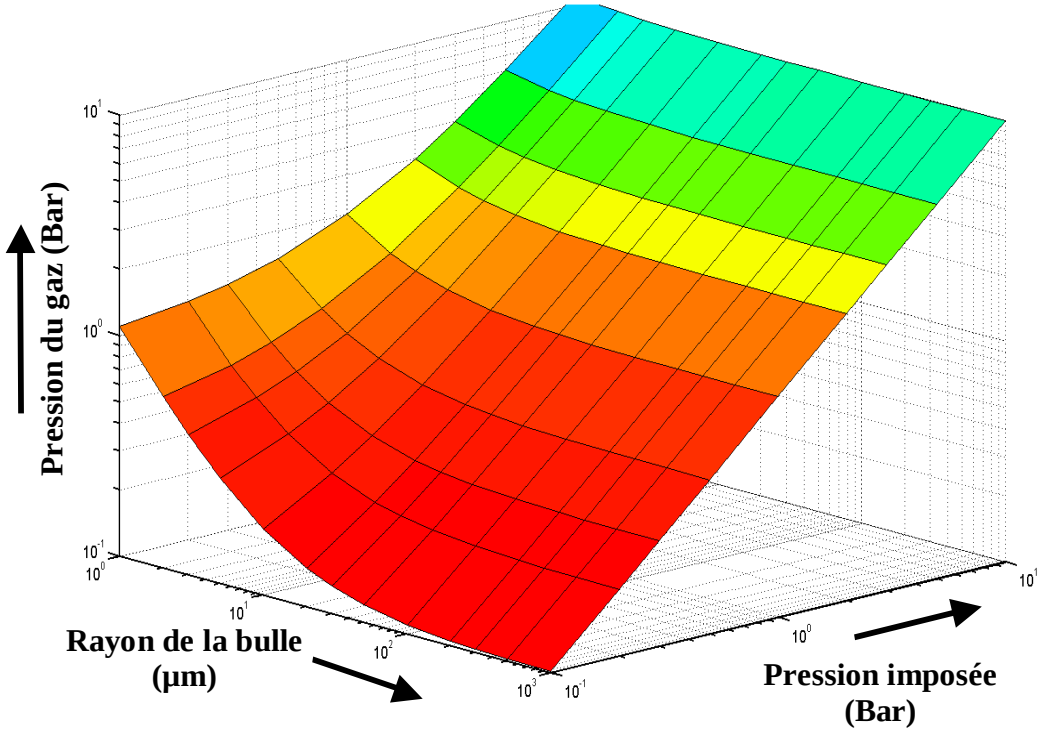


Figure 5.3: Surface d'équilibre thermodynamique de la bulle en fonction de son rayon, de sa pression interne et de sa pression externe.

Ce graphique permet de définir la pression du gaz contenu dans la porosité à l'instant initial en fonction de la pression extérieure imposée au système, généralement voisine de la pression atmosphérique (10^5 Pa) et du rayon initial de la porosité choisi égal à 10µm. La pression du gaz contenu dans la porosité à l'instant initial est donc $p_{g0} = 1{,}1.10^5$ Pa, d'après l'équation d'équilibre (5.1).

V.3 Comportement visqueux de la résine

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement mécanique de la bulle de gaz soumise aux forces visqueuses de la résine, elle-même soumise aux effets de la pression extérieure imposée au système. Les phénomènes de diffusion ne sont donc pas pris en compte.
Cette situation est similaire à celle rencontrée par les polymeristes qui étudient le moussage des polymères [Amon et al, 1984], [Amon et al, 1986], [Bruchon, 2004], [Larochette, 2007]. Les équations des phénomènes décrivant l'expansion d'une mousse peuvent être adaptées à la situation exposée ci-dessus [Ledru et al, 2008].

V.3.1 Equations mécaniques

Soit $\boldsymbol{v} = {}^t(u, 0, 0)$ et p les champs de vitesse et de pression hydrostatique définis dans le fluide. L'incompressibilité de la résine s'exprime, en coordonnées sphériques :

$$\frac{du}{dr} + 2\frac{u}{r} = 0 \tag{5.2}$$

Compte-tenu de la condition à la surface de la bulle, $u(R) = \dot{R}$, conduit à :

$$u(r) = \frac{\dot{R}R^2}{r^2} \tag{5.3}$$

L'expression (5.2) permet de calculer le tenseur des vitesses de déformation dans un repère sphérique :

$$\begin{cases} \varepsilon_{rr} = \dfrac{du}{dr} \\ \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = \dfrac{u}{r} \\ \varepsilon_{\theta\phi} = \varepsilon_{r\phi} = \varepsilon_{r\theta} = 0 \end{cases} \tag{5.4}$$

Soit :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \frac{\dot{R}R^2}{r^3}\begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

La conservation de la quantité de mouvement fournit, en coordonnées sphériques, les équations scalaires d'équilibre suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{d\sigma_{rr}}{dr} + \dfrac{1}{r}\left(2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi}\right) = 0 \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} \end{cases} \tag{5.6}$$

auxquelles sont adjointes les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(R) = -p_g + 2\dfrac{\gamma_{LV}}{R} \\ \sigma_{rr}(+\infty) = -p_{imp} \end{cases} \tag{5.7}$$

Le comportement visqueux de la résine est décrit par la loi de Newton via le tenseur de Cauchy :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\eta\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - p\underline{\underline{I}} \tag{5.8}$$

avec $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur de Cauchy et $\underline{\underline{I}}$ la matrice identité. D'après l'équation (5.4) le tenseur de Cauchy exprime comme suit :

$$\begin{cases} \sigma_{rr}(r) = -4\dfrac{\dot{R}R^2}{r^3}\eta - p \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = 2\dfrac{\dot{R}R^2}{r^3}\eta - p \end{cases} \tag{5.9}$$

La viscosité de la résine est modélisée à partir de l'étude rhéologique effectuée au chapitre II. Son expression dépend donc de la température et du taux de réticulation, lui même dépendant du temps, comme le montre les équations (2.11) et (2.13). La viscosité du polymère thermodurcissable est donc un paramètre indépendant de la position radiale considérée.

La combinaison des équations (5.6), (5.7) et (5.9) permet d'obtenir une première forme de l'équation différentielle non linéaire (5.10) dictant les variations du rayon de la bulle en fonction du temps, de la température, de la pression, et de la viscosité.

$$0 = \frac{\dot{R}_p}{R_p(t)} - \frac{p_g(t) - p_{imp}(t)}{4\eta(T,\alpha)} + \frac{1}{2}\frac{\gamma_{LV}}{\eta(T,\alpha)R_p(t)} \tag{5.10}$$

La pression du gaz p_g peut être exprimée en fonction du rayon de la porosité et des paramètres de pression et de température en utilisant la loi des gaz parfaits. Les phénomènes de diffusion n'étant pas pris en compte dans ce premier modèle, la quantité de matière n_{gaz} présente dans la bulle est donc supposée constante tout au long du calcul. Ce paramètre est alors déterminé en utilisant les conditions caractérisant la bulle à l'instant initial :

$$p_g(t) = p_{go}\frac{T(t)}{T_o}\left(\frac{R_{po}}{R_p(t)}\right)^3 \tag{5.11}$$

En intégrant l'expression de la pression du gaz à l'instant t dans la relation (5.10), l'équation différentielle non linéaire (5.12) est obtenue. Elle permet de suivre le comportement de la bulle de gaz en fonction des contraintes mécaniques et thermiques imposées au système lors de la polymérisation :

$$0 = \frac{\dot{R}_p}{R_p(t)} - \frac{p_{go}\dfrac{T(t)}{T_o}\left(\dfrac{R_{po}}{R_p(t)}\right)^3 - p_{imp}(t)}{4\eta(T,\alpha)} + \frac{1}{2}\frac{\gamma_{LV}}{\eta(T,\alpha)R_p(t)} \tag{5.12}$$

La démarche utilisée pour résoudre analytiquement puis numériquement cette équation différentielle non linéaire repose sur son adimensionnalisation présentée par les équations (5.13) et (5.14). Cette dernière est ensuite discrétisée suivant un schéma implicite de type Eulérien. Ces étapes de calculs sont détaillées en annexe B.

$$\overline{R}_p = \frac{R_p}{R_{p0}} \qquad \tau = \frac{t}{t_{\max}} \qquad \theta(t) = \frac{T(t)}{T_0} \qquad \Pi(t) = \frac{p_{imp}(t)}{p_{g0}} \tag{5.13}$$

$$Ka = \frac{R_{p0}\, p_{g0}}{\gamma_{LV}} \qquad \Gamma(T,\alpha) = \frac{\eta(T,\alpha)}{\eta_0}$$

$$\frac{d\overline{R}_p}{d\tau} = \frac{1}{4}\frac{\theta(t)}{\Gamma(T,\alpha)}\frac{1}{\overline{R}_p^2} - \frac{1}{4}\frac{\Pi(t)}{\Gamma(T,\alpha)}\overline{R}_p - \frac{1}{2}\frac{1}{\Gamma(T,\alpha)}\frac{1}{Ka} \tag{5.14}$$

Le critère d'arrêt utilisé pour stopper le calcul numérique est la valeur e^{20} Pa, limite supérieure choisie pour la dérivée de la viscosité. Cette limite est généralement atteinte lorsque la viscosité est supérieure à 10^8 Pa.s. Il est alors raisonnable de supposer qu'à partir de cette valeur, la résine a quasiment achevé sa solidification. La porosité ne pourra alors ni croître ni décroître, quelles que soient les variations de pression et de température imposées pendant la fin du cycle de cuisson.
En utilisant des pas de temps de $\Delta t = 1$ seconde , les résultats sont obtenus en moins de 3 secondes avec un ordinateur équipé d'un processeur Intel Core Duo de 1,8 GHz et de 2 Go de RAM.

V.3.2 Evolution du rayon en fonction de la viscosité, de la pression et de la température.

A partir de la résolution de l'équation (5.12) les variations de comportement du rayon de la porosité peuvent être tracées en fonction de la température et de la pression imposées lors du cycle de polymérisation, mais aussi en fonction des variations de la viscosité (figure 5.4.).

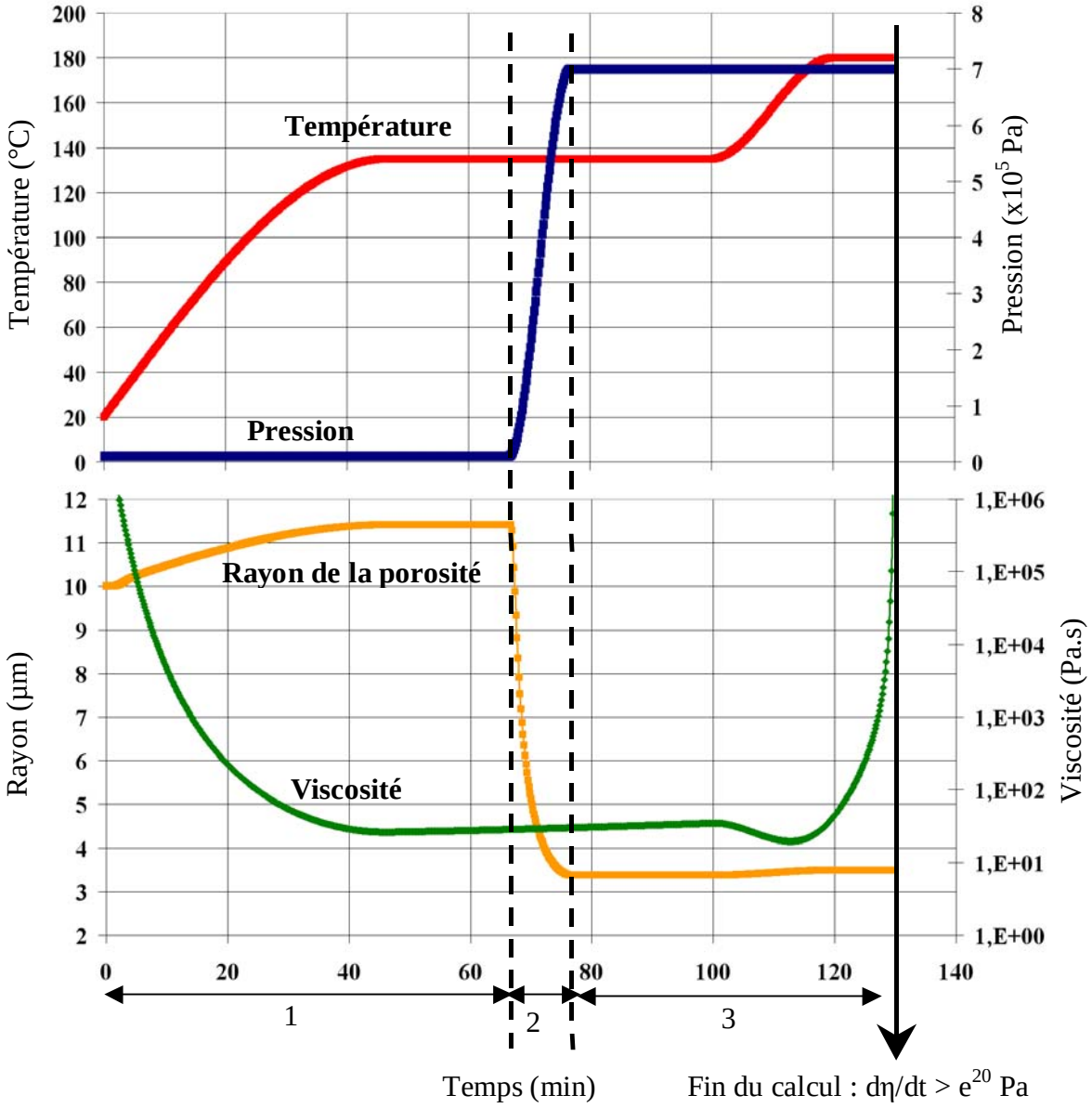


Figure 5.4 : Variation du rayon de la porosité en fonction de la température, de la pression et de la viscosité de la résine lors d'un cycle de polymérisation.

Sur le premier graphique, l'évolution de la température (courbe rouge) est représentée en fonction du temps. La première croissance correspond à une vitesse de 3°C/min suivie du premier palier de gel, d'une durée de 30 min à 135°C qui limite les risques d'emballement de la réaction exothermique de polymérisation et uniformise la température au sein des pièces épaisses. Une fois ce premier palier achevé, la température augmente de nouveau, toujours à la même vitesse pour atteindre le palier de réticulation de deux heures à 180°C. Durant ce palier, le réseau du polymère amorphe se transforme en réseau rigide macromoléculaire, caractéristique des polymères thermodurcissables. Lorsque la résine est réticulée à plus de 95 %, la pièce est refroidie à la vitesse de 3°C/min afin de finaliser le cycle de cuisson.

La deuxième partie du cycle composé du second palier de réticulation ainsi que du refroidissement n'apparaît pas sur notre graphique car la dérivée de la viscosité par rapport au temps, atteint la limite seuil de e^{20} Pa au delà de laquelle le calcul est stoppé.

Parallèlement à ce cycle de température, le cycle de pression imposé à la pièce lors de la polymérisation est représenté en bleu. La résine étant supposée incompressible, la pression à la surface de la bulle est identique à celle imposée aux frontières de notre système. Quarante minutes après le début du cycle de polymérisation, la pression extérieure est appliquée linéairement (ce qui n'est pas tout à fait le cas dans l'industrie…). Dix minutes plus tard, la pièce est soumise à une pression de 7 bar, pression qui paraît optimale d'après les données du fournisseur. La pression est maintenue jusqu'à ce que la température de la pièce, lors du refroidissement, soit inférieure à 60°C. L'application de la pression a été volontairement décalée au milieu du palier de gel afin de découpler les effets de la température et de la pression. Ceci permet de mieux comprendre les effets de ces paramètres considérés séparément.

Sur le second graphique la courbe verte correspond à l'évolution de la viscosité, tandis que la courbe orange représente les variations du rayon de la porosité en fonction du temps, de la température et de la pression du cycle de cuisson.
La viscosité est très élevée en début de cycle (> 10^5 Pa.s). L'élévation de la température augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires et permet ainsi la diminution de la viscosité de la résine. Ce comportement rhéologique favorise l'imprégnation des fibres sèches présentes au cœur des plis de préimprégné de F2/R1, ou va tout simplement uniformiser l'imprégnation pour la F1/R1.
Trente minutes après le début du cycle de cuisson, la réaction de réticulation commence et les divers monomères réagissent avec les durcisseurs pour former le réseau macromoléculaire tridimensionnel solide. Entre trente et soixante cinq minutes, la température imposée est constante (135°C). La réaction de réticulation étant exothermique, elle est donc auto-entretenue et reste relativement lente. Mais après soixante cinq minutes ; la température imposée augmente de 135°C à 180°C, ce qui accélère la réaction chimique responsable de l'augmentation brusque de la viscosité. Aux alentours de soixante quinze minutes, le calcul est arrêté. La résine a atteint un niveau de solidification suffisant pour empêcher toute modification volumique de la porosité présente dans la matrice du composite.

Il est donc fortement probable qu'après soixante quinze minutes, la porosité ait atteint sa taille finale, définie à l'aide de son rayon final, noté R_{final}. En début de cycle, le rayon de la porosité augmente sous l'effet de la température, comme le montre la loi des gaz parfaits. Ensuite, dès l'application de la pression hydrostatique (45 min) le rayon de la porosité décroît (étape 2) avec une augmentation de la pression du gaz au sein de la bulle, jusqu'à atteindre le nouvel état d'équilibre dicté par la loi de Laplace-Young. Une fois la valeur de la pression imposée stabilisée à 7 bar, le rayon de la porosité ne subit que de très faibles changements (étape 3), notamment lorsque la température passe du premier palier (135°C) au second palier (180°C). Ceci est dû aux effets visqueux qui vont ralentir voir stopper les mouvements de la bulle.
Cette modélisation thermo-mécanique montre les rôles très importants que vont jouer la pression imposée et la viscosité dans la réduction du taux volumique de porosités présentes dans un stratifié.

Bien que simplifié, le modèle mécanique développé peut être utilisé pour effectuer une rapide étude paramétrique, notamment concernant l'influence de la tension superficielle.

V.3.3 Effet de la tension superficielle

L'effet de la tension superficielle peut être analysé en imposant différentes valeurs comprises entre 0 et 0,5 Pa.m, et en comparant les différentes courbes obtenues pour chaque situation différente. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 5.5.

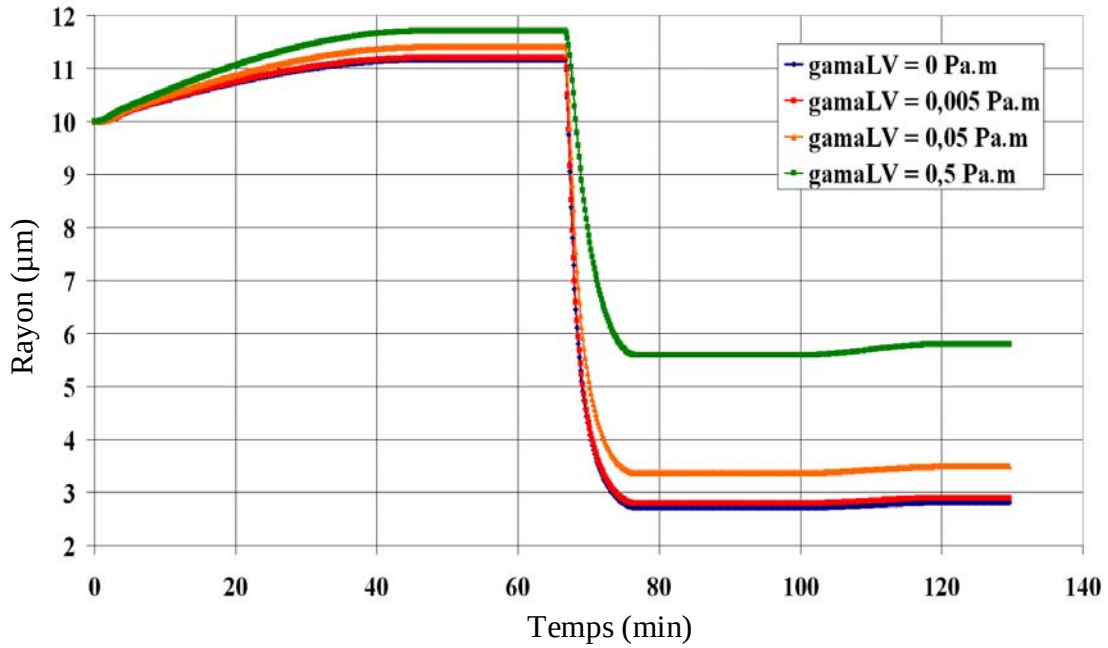


Figure 5.5: Variation du rayon de la porosité au cours du cycle de cuisson en fonction de la tension de surface imposée.

Plus la tension de surface est importante, plus le rayon de la porosité est grand. La valeur des rayons finaux calculés en fin de cycle entre une résine à faible tension de surface et une résine à tension de surface plus élevée peut doubler, pour passer de 3 µm à 6 µm. De plus, négliger ce paramètre induirait de se placer dans la situation la plus favorable avec un rayon de porosité minimal, ce qui n'est pas le but recherché. En revanche, minimiser la tension de surface de la résine pourrait permettre de réduire la taille de ses défauts.

V.3.4 Conclusion sur le modèle thermo-mécanique

Ce modèle repose sur les lois de la mécanique des fluides. Il permet d'obtenir un premier aperçu du comportement du rayon d'une bulle de gaz placée au sein d'un fluide visqueux. Les contraintes mécaniques et thermiques imposées sur le stratifié durant sa réticulation vont agir sur la taille de cette bulle de gaz.
Ainsi, la pression hydrostatique et la viscosité du milieu fluide vont notamment jouer un rôle important sur le comportement de ce défaut. La pression hydrostatique permet de réduire la taille de la bulle, si elle est imposée au système avant la réticulation de la résine, marquée par une très forte augmentation de la viscosité.

Les autres paramètres (température, tension de surface etc.) ne sont pas à négliger non plus, bien qu'intervenant de manière moins importante sur la réduction de la taille de la bulle. A

partir de ce modèle, il est possible d'utiliser un algorithme d'optimisation pour modifier les cycles de température et de pression à imposer à la pièce lors de sa réticulation afin de minimiser la taille finale des défauts [Ledru et al., 2008]. Celui-ci n'est cependant pas détaillé ici car le modèle thermo-mécanique utilisé peut être amélioré comme présenté aux paragraphes suivants.

V.4 Influence des phénomènes de diffusion sur la taille de la porosité

L'étude des phénomènes de croissance ou de dissolution par diffusion de la bulle de gaz placée au sein d'un milieu fluide a déjà été abordée par un certain nombre de chercheurs [Epstein et al., 1949], [Wood et al., 1994], [Kawk et al., 1997], [Venerus, 2001]… Les travaux de Wood, sont particulièrement intéressants car très proches de notre situation. Ce modèle est utilisé comme base de la modélisation du comportement de la bulle induit par les phénomènes de diffusion. Il est amélioré en réduisant le nombre d'hypothèses utilisées par Wood, impliquant l'utilisation d'un algorithme de résolution numérique pour obtenir les variations du rayon de la porosité en fonction des conditions thermiques imposées au système.

V.4.1 Les équations de la diffusion

A la surface de la bulle, la résine est saturée. La concentration de gaz diffusant au niveau de cette interface sera notée C_{sat}. Cette grandeur varie radialement, à partir de C_{sat} en $r = R_p$, jusqu'à C_∞ à $r = R_\infty$, comme le montre la figure 5.6.

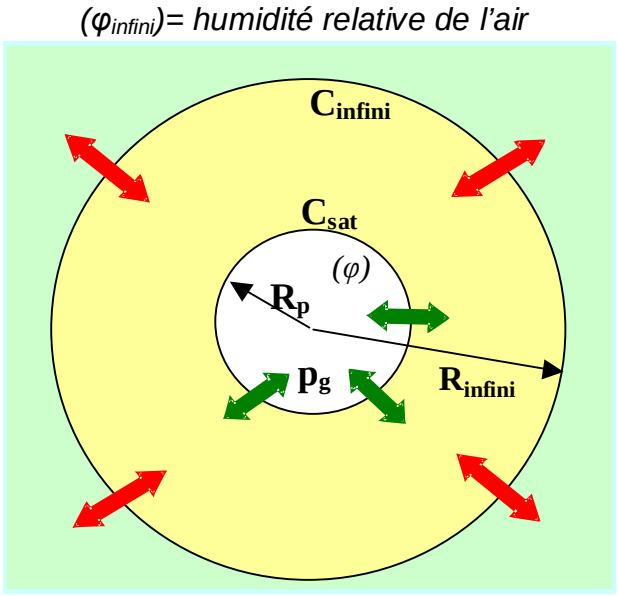


Figure 5.6 Schéma de la bulle de gaz au sein de la résine pour le modèle de la diffusion.

C_o correspond à la concentration en gaz diffusant dans la bulle, et ρ sa masse volumique. Afin de faciliter le développement de ce modèle, le gaz contenu dans la bulle est supposé être formé d'un mélange d'air et de vapeur d'eau. La pression de ce mélange gazeux peut être

calculée en utilisant la relation de Laplace-Young (5.1), ou par addition des pressions partielles d'air p_{air} et de vapeur p_{H2O}, comme le montre la relation (5.15) :

$$p_g = p_{air} + p_{H2O} \tag{5.15}$$

Les phénomènes de diffusion décrivant la croissance ou le rétrécissement de la bulle correspondent à la diffusion des espèces moléculaires mobiles (la vapeur d'eau par exemple) au travers de l'interface bulle/résine. Ce transfert de matière est possible si la vapeur d'eau dissoute dans la résine diffuse dans la bulle ou inversement, si la vapeur d'eau présente dans la bulle diffuse dans la résine. La vapeur d'eau est supposée être la seule espèce diffusante entre la bulle et la résine. Les variations de température et de pression imposées lors de la réticulation vont modifier la solubilité de cette espèce diffusante dans la résine, et agir ainsi directement sur la taille de la porosité (loi des gaz parfaits par exemple).
En supposant un coefficient de diffusion D indépendant de la coordonnée sphérique r, la seconde loi de Fick pour une géométrie à symétrie sphérique s'exprime :

$$\frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rC) \tag{5.16}$$

En prenant en compte les conditions aux limites en $r = R$ et $r = \infty$, la solution de l'équation (5.16) est présentée par la relation (5.17). L'obtention de cette solution est détaillée en annexe B.

$$C(r) - C_\infty = \frac{R_p}{r}(C_s - C_\infty)\left[1 - 2\sqrt{\pi}\int_0^\chi e^{-y^2}dy\right] \text{ avec } \chi = \frac{r - R_p}{2\sqrt{Dt}} \tag{5.17}$$

Le second terme entre crochet est la fonction erreur de Gauss communément notée *erf*. Sa valeur dépend uniquement de la valeur de la borne supérieure : $\frac{r - R_p}{2\sqrt{Dt}}$.

Le gradient de concentration en $r = R_p$ est obtenu par dérivation suivant r de l'équation (5.17) :

$$\left.\frac{\partial C}{\partial r}\right|_{r=R_p} = \frac{C_\infty - C_{sat}}{R_p}\left(1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D\, t}}\right) \tag{5.18}$$

Cette relation n'est valable que si le coefficient de diffusion et les conditions aux limites restent constants du début à la fin du cycle de polymérisation. Cette hypothèse sera discutée en regard des résultats obtenus.
L'évolution de la masse de vapeur m dans la bulle est déterminée en utilisant l'expression du flux sortant J de gaz à travers la surface de la bulle donné par la première loi de Fick :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi D R_p^2 \left.\frac{\partial C}{\partial r}\right|_{r=R} \tag{5.19}$$

Cette variation massique peut aussi être calculée via la loi des gaz parfaits :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4}{3}\frac{\pi}{R_b}\frac{d}{dt}\left(\frac{R_p^{\,3}}{T} M_{gaz}\ p_g\right) \tag{5.20}$$

avec M_{gaz} la masse molaire du gaz dans la bulle, paramètre variable dépendant de sa composition.

La combinaison des trois dernières relations (5.18), (5.19) et (5.20) permet d'obtenir une nouvelle équation différentielle non linéaire dictant le comportement du rayon de la bulle en fonction des paramètres extérieurs imposés au système.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{M_{gaz}}{T}\left(p_{imp} R_p^{\,3} + 2\gamma_{LV}\ R_p^{\,2}\right)\right) = 3R_b D\left(C_\infty - C_{sat}\right) R_p\left(1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}}\right) \tag{5.21}$$

Si l'évolution de la bulle est étudiée sous des conditions isobares et isothermes, la température et la pression imposées peuvent être sorties de la dérivée du premier terme. Wood néglige aussi les variations de la composition du gaz pour obtenir une forme de l'équation différentielle solvable analytiquement. Kardos, quant à lui, néglige la tension superficielle, ainsi que les dérivées de la température, de la pression et la modification de la composition du gaz afin d'obtenir une solution facilement programmable. Celle-ci lui permet d'obtenir les variations du comportement de la bulle de gaz dans des conditions non isothermes ni isobares.

L'objectif de notre modèle étant de s'approcher le plus possible de la réalité, les différents termes négligés précédemment seront pris en compte dans la suite de la modélisation. En contrepartie, il est nécessaire d'utiliser un algorithme de résolution de l'équation différentielle non linéaire (5.21) pour obtenir une solution exploitable. Les différences entre ce modèle et celui développé par Kardos et Wood sont discutées au paragraphe suivant.

V.4.2 Evaluation du coefficient de diffusion *D*, et des concentrations C_{sat} et C_∞ en espèce diffusante

Certains paramètres tels que le coefficient de diffusion *D*, la concentration du gaz à saturation C_{sat} et à l'infini C_∞, peuvent être évalués, notamment grâce aux essais de vieillissement humide présentés au cours du chapitre III. Le coefficient de diffusion exprime la capacité qu'ont les molécules diffusantes à se mouvoir au sein de la résine. Ce paramètre est dépendant de la température suivant une loi de type Arrhenius rappelée par l'expression (5.22), comme il a été vu au paragraphe III.2.2.3.

$$D(T) = D_O\ exp\left(-\frac{E_a}{R_b T}\right) \tag{5.22}$$

avec D_o la constante pré-exponentielle et E_a l'énergie d'activation de la diffusion par mole d'espèce diffusante. Les valeurs de ces paramètres ont été déterminées expérimentalement pour la F1/R1 et la F2/R1 et sont résumés dans le tableau 5.2 ci-après.

La concentration en vapeur d'eau dans la résine, *C*, est fonction du taux d'humidité, φ (%), du gaz atmosphérique au contact de la résine [Kardos et al., 1986]. Elle va aussi dépendre de la fraction massique de résine dans un préimprégné W_r, et de sa masse volumique ρ_r comme le montre la relation (5.23) :

$$C = \psi \frac{a(\varphi)^b \rho_R}{100\, W_R} \tag{5.23}$$

avec Ψ (%), un paramètre d'ajustement permettant de ne prendre en compte que les molécules d'eau libres susceptibles de diffuser au sein du réseau macromoléculaire de la résine. Sa valeur a été estimée à 90% dans les conditions industrielles au paragraphe III.2.3.1.

Comme il a été vu au paragraphe III.2.2.3, La solubilité de l'eau dans la résine suit une loi de type $a(\varphi)^b$. Les valeurs des paramètres *a* et *b* sont aussi résumées dans le tableau 5.2.

La concentration de vapeur d'eau C_∞ en R_F, c'est à dire loin de la bulle, peut être estimée directement en utilisant la relation (5.23), si le taux d'humidité relatif de l'air au contact avec la résine est connu. Ce taux d'humidité noté φ_∞ correspond à celui de l'air dans lequel le préimprégné est découpé et drapé. Cette valeur est contrôlée dans le milieu industriel et est imposée à 55 ± 5%. La valeur la plus défavorable de 60% est choisie dans la suite de cette modélisation et est supposée constante jusqu'à la fin du cycle de polymérisation.

La concentration C_{sat}, en eau à la surface de la porosité est plus compliquée à modéliser notamment à cause de la variation du taux d'humidité φ du gaz au sein de la bulle. La définition de l'humidité relative d'un gaz est donnée par le rapport entre la pression de vapeur partielle et la pression de vapeur saturante à la même température, comme le montre l'expression (5.24). La pression de vapeur saturante est liée à la température suivant la loi de Dupré Bertrand [Rivas-Enterrios et al., 2008] développée par l'équation (5.25), qui n'est autre que la relation modifiée de Clausius-Clapeyron.

$$\varphi = 100\, \frac{p_{H2O}}{p^{sat}_{H2O}} \tag{5.24}$$

$$p^{sat}_{H2O}(T) = p^{sat}_{H2O}(T_{ref}) \left[\frac{T_{ref}}{T}\right]^{\frac{\beta}{R_b}} exp\left[\frac{E_\alpha}{R_b}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{5.25}$$

$p^{sat}_{H2O}(T_{ref})$ représente la pression de vapeur saturante à la température T_{ref}, β et E_α sont deux paramètres utilisés pour ajuster l'enthalpie d'évaporation de l'eau en fonction de la température.

Le tableau 5.2 résume les valeurs des différents paramètres utilisés pour résoudre l'équation différentielle non linéaire (5.21), dans le cas d'une porosité remplie d'un mélange d'air et de vapeur d'eau placé au sein des plis du préimprégné F2/R1.

Symbole	D_o	E_a	W_r	ρ_r	Ψ	a	b	$p_{H2O}^{sat}(T_{ref})$	T_{ref}	β	E_α
Unité	$m^2.s^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$	/	$kg.m^{-3}$	/	/	/	Pa	K	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	$J.mol^{-1}$
Valeur	$1,7.10^{-6}$	32,5	0,37	1280	0,9	$1,2\ 10^{-4}$	1,9	3169	298	43,893	57073

Tableau 5.2 : valeurs des paramètres utilisés dans le modèle diffusif.

La pression partielle de vapeur d'eau dépend de la fraction molaire d'eau (x_{H2O}) dans le mélange gazeux contenu dans la bulle suivant la loi de Dalton :

$$p_{H2O} = x_{H2O}\, p_g \tag{5.26}$$

Ainsi, la concentration en eau à la surface de la bulle, C_{sat}, peut être exprimée en combinant les équations (5.23) à (5.26). Cependant, il n'est thermodynamiquement pas acceptable d'obtenir une pression partielle de vapeur supérieure à la pression de vapeur saturante. L'expression (5.26) n'est donc valable que sous certaines conditions de pression et de température. En dehors de ces conditions, la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau est prise égale à celle de la pression de vapeur saturante, c'est à dire que le taux d'humidité φ du mélange gazeux contenue dans la porosité est voisin de 100%. La valeur de la concentration à saturation en espèce diffusante à l'interface bulle/résine est exprimée en fonction de la valeur de la pression partielle de vapeur dans la bulle via la relation (5.27).

$$C_{sat} = \psi \frac{a\rho_R}{100 W_R} \left(100 \frac{x_{H20}\left(p_{imp} - \dfrac{2\gamma_{LV}}{R_p} \right)}{p_{H2O}^{sat}(T_{ref}) \left[\dfrac{T_{ref}}{T} \right]^{\frac{\beta}{R_b}} exp\left[\dfrac{\alpha}{R_b} \left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T} \right) \right]} \right)^b \quad si\ p_{H2O} < p_{H2O}^{sat}(T)$$

$$C_{sat} = \psi \frac{a\rho_R}{100 W_R} (100)^b \qquad si\ \ p_{H2O} \geq p_{H2O}^{sat}(T) \tag{5.27}$$

La combinaison des différentes équations présentées précédemment permet d'obtenir l'équation différentielle non linéaire qui décrit le comportement du rayon de la bulle en fonction de la température et de la pression imposées lors de la cuisson. Cette équation tient aussi compte des phénomènes diffusifs des molécules d'eau à travers la surface de la bulle. Sa résolution est possible en utilisant un algorithme programmé à l'aide du logiciel Matlab®. Celui-ci repose sur la discrétisation implicite de cette équation suivant un schéma de type Eulérien. Des pas de temps de $\Delta t = 10^{-3}$ seconde sont utilisés pour assurer la stabilité de la résolution.

Les résultats sont ainsi obtenus après moins de 30 minutes de calcul en utilisant un ordinateur équipé d'un processeur Intel Core Duo de 1,8 GHz et de 2 Go de RAM, et sont présentés dans le paragraphe suivant.

V.4.3 Evolution du rayon de la porosité en fonction des phénomènes de diffusion

Les variations du rayon de la porosité sont représentées sur la figure 5.7 (c), en fonction du temps, de la température et de la pression imposées. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en utilisant le modèle de Wood, et ceux obtenus en suivant le modèle de Kardos. Ces deux modèles sont simulés en utilisant les données correspondant aux matériaux utilisés dans cette étude.

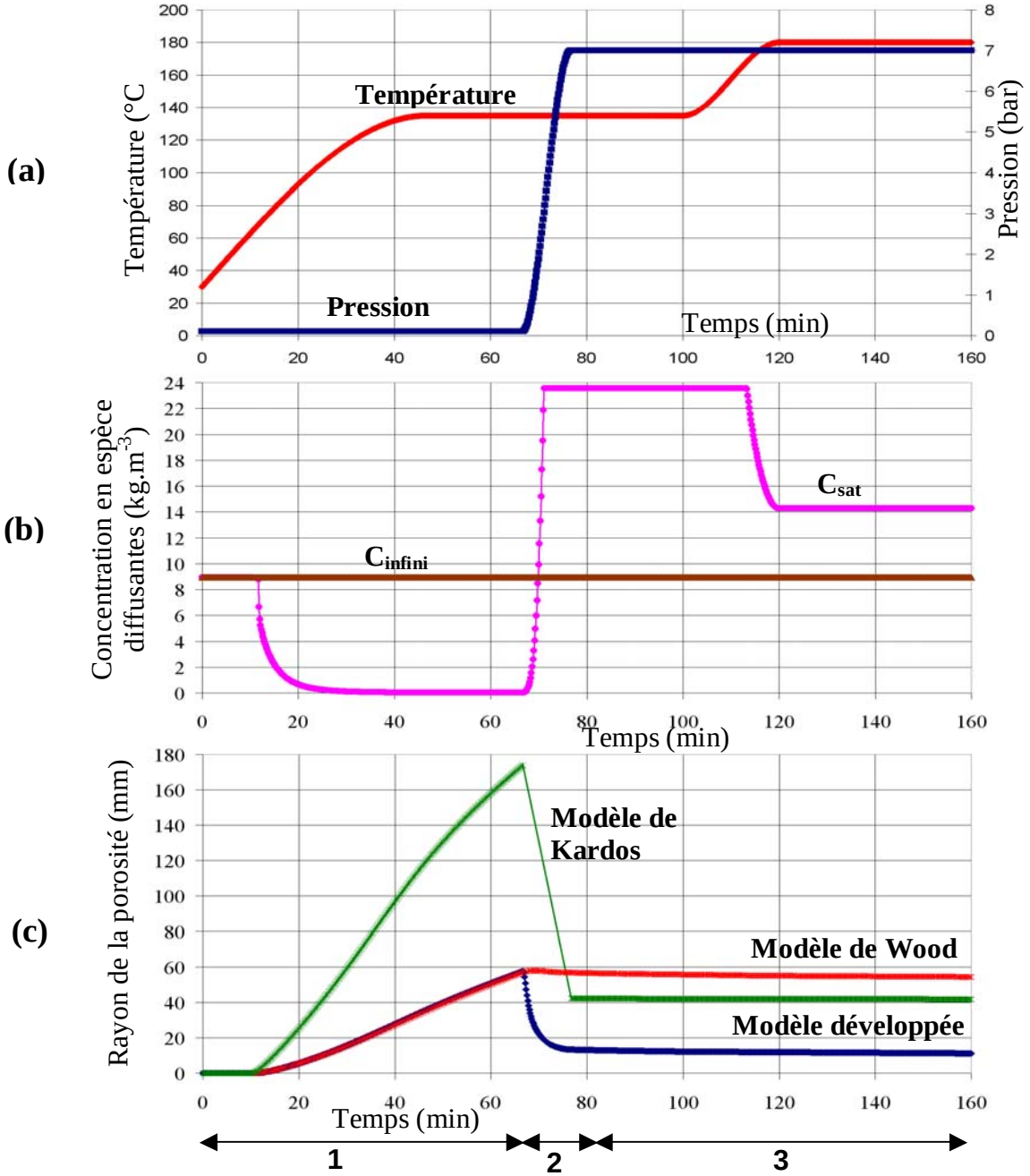


Figure 5.7 : Rayon de la porosité calculé à l'aide du modèle précédemment développé (bleu), et comparé par rapport à celui calculé en utilisant le modèle de Kardos [Kardos et al., 1986] en vert, et de Wood [Wood et al., 1994] en rouge.

Les cycles de température et de pression, représentés figure 5.7 (a), imposés au système sont les mêmes que ceux utilisés dans la simulation du comportement de la bulle décrit par le modèle mécanique. Les trois étapes représentées sur la figure 5.5 sont aussi visibles sur la figure 5.7. Du début du cycle jusqu'à 70 minutes (étape 1), le volume de la porosité augmente exponentiellement. Cette croissance rapide est la conséquence de l'activation thermique des effets diffusifs : la température agit d'une part sur la valeur du coefficient de diffusion suivant une loi d'Arrhenius, donc exponentiellement, et d'autre part sur le gradient de concentration entre C_{sat} et C_∞. C_∞ étant supposée constante durant tout le cycle de polymérisation, la diminution exponentielle de la concentration à saturation en espèce diffusante à la surface de la bulle est favorisée par l'augmentation de la température (figure 5.7 (b)). Les molécules diffusent depuis la résine vers la bulle, ceci d'autant plus rapidement que le gradient en concentration en espèce diffusante est élevé. Ces deux effets cumulés entraînent une croissance exponentielle du volume de la porosité, et peuvent expliquer les valeurs très importantes (supérieur au mm) atteintes par le rayon de la bulle après 70 minutes. Que se soit pour le modèle de Kardos, de Wood, ou celui développé dans ce chapitre, les effets des contraintes thermiques sur le rayon de la porosité sont très similaires, bien que plus importants pour le modèle de Kardos. Après 70 minutes, la pression est appliquée au système (étape 2). Une rapide décroissance du rayon de la porosité est alors observée. Ceci est dû à la forte augmentation de la concentration en eau à la surface de la bulle, engendrée par le changement de pression. Cette augmentation est telle que le signe du gradient de concentration est inversé pour favoriser la diffusion des molécules depuis la bulle vers la résine, comme le montre la figure 5.7 (b). Le diamètre de la bulle décroît alors jusqu'à la fin de la polymérisation.

Dans le modèle de Kardos, la pression est appliquée suffisamment rapidement pour considérer constante la quantité de gaz contenue dans la bulle. La loi de Mariotte rappelée par la relation (5.28) peut être utilisée pour calculer les changements morphologiques de la porosité entre les deux instants t_1 et t_2. t_1 correspond à quelques secondes juste avant l'application de la pression et t_2 quelques secondes après la fin de cette application.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \tag{5.28}$$

avec p_1 la pression du gaz dans la bulle et V_1 son volume à l'instant t_1, p_2 et V_2 sa pression et son volume à l'instant t_2.

Les variations du rayon entre les points t_1 et t_2 ne sont pas calculées, ce qui explique la diminution linéaire du rayon entre ces deux instants.

Le modèle de Wood est beaucoup moins sensible à l'application de la pression. Son effet reste cependant identique aux deux modèles précédents, c'est-à-dire d'inverser le gradient de diffusion pour favoriser la dissolution de la porosité. Le modèle développé dans ce paragraphe est donc un compromis entre le modèle de Kardos et le modèle de Wood, et permet d'obtenir une simulation du comportement de la porosité qui parait physiquement le plus acceptable.

Quel que soit le modèle considéré, le rayon de la porosité continu à diminuer très légèrement lors de la troisième étape. Une légère accélération de la dissolution est observée lorsque la température augmente pour atteindre le deuxième palier de gel conformément aux effets thermiques sur la diffusion développés au début de ce paragraphe. Cette diminution est due à la présence d'un gradient de concentration non nul entre C_{sat} et C_∞. Ce gradient ne s'annulera que lorsque l'état d'équilibre diffusif du système sera atteint, ou lorsque le système sera figé par la réticulation de la résine.

Les importantes valeurs des rayons toutes supérieures à 1 cm en fin de calcul sont dues aux hypothèses faites pour obtenir ces résultats. La plus discutable est celle relative à la valeur de C_∞ constante durant tout le cycle de polymérisation. Ceci suppose implicitement une alimentation illimitée en gaz dissous dans le liquide. Il est donc nécessaire d'ajuster les variations de ce paramètre en fonction de la pression et de la température imposées. Ceci permettrait d'obtenir des résultats plus proches de la réalité en termes de dimensions de porosité car les variations de ce paramètre seraient atténuées par un gradient de concentration beaucoup plus faible, quel que soit son signe.

Les effets visqueux ayant été négligés dans ce modèle de diffusion, il parait intéressant de coupler le premier et le second modèle afin de tenir compte de tous les phénomènes lors de la modélisation du comportement de la porosité, et notamment lors de l'application de la pression.

V.5 Couplage des phénomènes de diffusion et thermo-mécanique

L'objectif principal de ce paragraphe est d'inclure dans le modèle diffusif les effets thermo-mécaniques et visqueux développés à l'aide du premier modèle. La prise en compte de la complémentarité entre ces deux phénomènes permet d'améliorer la modélisation du comportement de la bulle de gaz.

V.5.1 Construction mathématique du couplage

Wood mentionne dans ses travaux qu'il n'est pas possible de coupler les phénomènes diffusifs avec les phénomènes thermo-mécaniques et visqueux en utilisant l'hypothèse de l'état quasi stationnaire supposé atteint par le système à chaque pas de temps. Cette hypothèse sert dans le modèle diffusif pour exprimer la pression du gaz contenu dans la bulle avec l'équation de Laplace-Young (5.1) que l'on voit apparaître dans l'expression (5.21). A présent, ce paramètre peut être calculé à l'aide de l'expression (5.14) développée pour le modèle mécanique. Cette dernière peut être réarrangée pour isoler la pression du gaz dans la bulle (5.29) :

$$p_g = p_{imp} + \frac{4}{R_p}\left(\frac{\gamma_{LV}}{2} + \eta(T,\alpha)\dot{R}_p\right) \tag{5.29}$$

La combinaison de l'équation (5.20) et (5.29) donne l'expression (5.30) qui permet de calculer l'évolution de la masse de gaz dans la bulle durant un incrément de temps *dt* :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi}{3R_b}\frac{d}{dt}\left(\frac{M_{gaz}\left(R_p\right)^2}{T}\left(2\gamma_{LV} + 4\eta(T,\alpha)\dot{R}_p + p_{imp}R_p\right)\right) \tag{5.30}$$

Cette même variation de masse peut être calculée via les phénomènes diffusifs en utilisant l'expression (5.31).

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi D(C_\infty - C_{sat})R_p\left(1 + \frac{R_p}{\sqrt{\pi D t}}\right) \tag{5.31}$$

Les relations utilisées pour calculer C_∞ et D sont les mêmes que celles développées dans le modèle diffusif. En revanche, dans l'expression de C_{sat}, l'expression de la pression du gaz au sein de la porosité doit être modifiée en utilisant l'expression (5.29).

La résolution des équations couplées (5.30) et (5.31) est détaillée par l'organigramme de la figure 5.8. A chaque pas de temps, la température et la pression imposées au système sont mises à jour. Puis, la viscosité de la résine et le taux de réticulation de cette dernière sont calculés en fonction de la température et de l'instant *t* considérés. Un premier critère d'arrêt du calcul est alors effectué pour vérifier si la dérivée de la viscosité ou le taux de réticulation de la résine n'a pas atteint sa valeur limite. Si tel est le cas, le calcul est stoppé. Sinon, le

coefficient de diffusion D ainsi que la concentration en molécule diffusante C_{sat} à la surface de la bulle sont mis à jour. Il est alors possible de déterminer la variation massique du gaz contenu dans la bulle à l'aide du modèle diffusif décrit par l'équation (5.31). Un second test est alors effectué pour vérifier que la masse du mélange gazeux (air + eau) contenu dans la bulle est toujours supérieure ou égale à la masse d'air pur. Cette condition répond à l'hypothèse suivant laquelle l'air emprisonné dans la bulle ne diffuse pas. Si cette condition n'est pas satisfaite, le pas de temps est divisé par deux. En revanche, s'il reste de la vapeur d'eau dans la bulle, la fraction molaire de vapeur d'eau contenue dans le mélange gazeux est mise à jour ainsi que sa masse molaire M_{gaz}. Il est alors possible de calculer la valeur du nouveau rayon de la bulle en utilisant la relation (5.30). Un nouveau critère d'arrêt est introduit à ce niveau de l'algorithme afin de vérifier si le nouveau rayon est physiquement acceptable (positif) et si le cycle de polymérisation n'est toujours pas terminé.

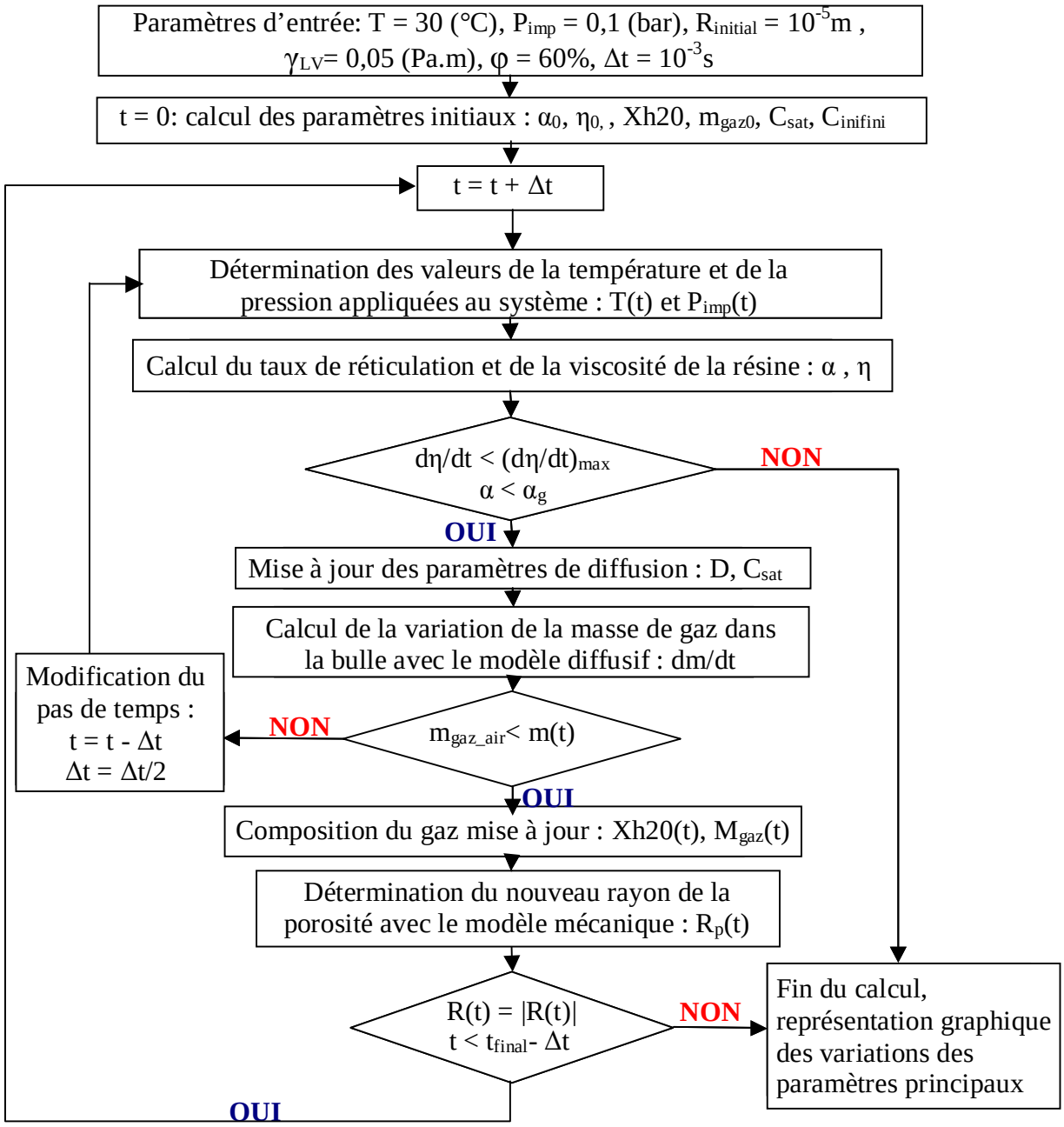


Figure 5.8 : Organigramme décrivant l'algorithme utilisé pour résoudre le couplage des équations (5.30) et (5.31).

En utilisant un pas de temps initial de 10^{-3} s, les résultats sont obtenus en moins de 50 minutes avec la même configuration de calcul que celle mentionnée précédemment. Ce temps de calcul va dépendre considérablement des conditions initiales imposées au système.

V.5.2 Résultats obtenus via le couplage des phénomènes diffusifs et thermo-mécanique

Les résultats obtenus en utilisant cet algorithme sont présentés figure 5.9. La courbe violette correspond à la variation du rayon de la porosité calculée à l'aide de l'algorithme détaillé à la figure 5.8. Ces variations sont comparées à celles obtenues en utilisant uniquement le modèle diffusif (courbe rose).

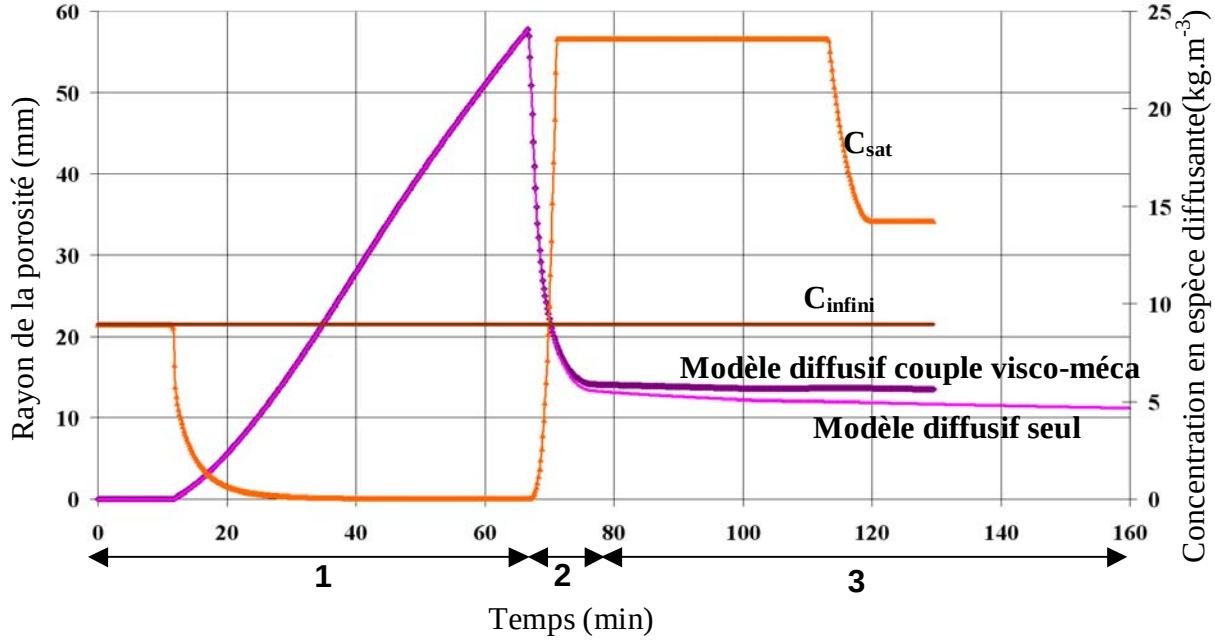


Figure 5.9 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes.

L'évolution du rayon de la bulle représentée par la figure 5.9 est la même que celle décrite pour les courbes obtenues avec le modèle diffusif (figure 5.7). Les 3 étapes sont toujours identifiables. La première, comprise entre l'instant initial et 70 minutes correspond à l'augmentation du rayon essentiellement due aux phénomènes de diffusions activés thermiquement. Après 70 minutes, lorsque la pression hydrostatique est appliquée sur le système, le gradient de concentration en espèce diffusante est inversé et le rayon de la bulle commence à décroître. La viscosité de la résine étant à son minimum à ce moment là, elle n'a pas d'effets significatifs sur la vitesse de décroissance du rayon. La viscosité intervient en revanche dès le départ de la troisième partie du cycle, une fois que la pression hydrostatique a atteint 7 bar. La décroissance du rayon de la bulle est alors ralentie par l'augmentation de la viscosité, jusqu'à son arrêt complet une fois que la résine est supposée solidifiée, après 130 minutes de cuisson.

V.5.3 Etude paramétrique

A partir de ce modèle on peut mettre en évidence certaines conclusions qui viennent confirmer les résultats expérimentaux étudiés lors du chapitre III.

V.5.3.1 Effet de l'instant d'application de la pression

Le premier élément indiscutable concerne l'effet de la pression hydrostatique sur la taille de la porosité. Nous avons vu lors du chapitre III que ce paramètre permet de réduire le taux volumique de porosité au sein des plaques stratifiées polymérisées en autoclave. Cette conclusion est confirmée par la modélisation qui montre le double effet de la pression hydrostatique sur le rayon de la porosité :

- l'effet direct modélisé par les contraintes mécaniques qui agissent directement sur la surface de la bulle et induisent ainsi sa réduction de taille,
- et l'effet indirect qui oriente le gradient de concentration en espèce diffusante de telle sorte à favoriser le mouvement de ces molécules depuis la bulle vers la résine.

Ce deuxième effet engendre la dissolution de la porosité. En ne considérant que la diffusion, il est judicieux d'appliquer la pression dès le début du cycle de réticulation afin de favoriser la dissolution de la porosité. Cette remarque est confirmée par les courbes représentées à la figure 5.10 (b). Le cycle de température imposé au système est inchangé par rapport à celui utilisé lors des précédentes modélisations, contrairement à la pression hydrostatique qui est appliquée une minute après le début du cycle de réticulation (figure 5.10 (a)).

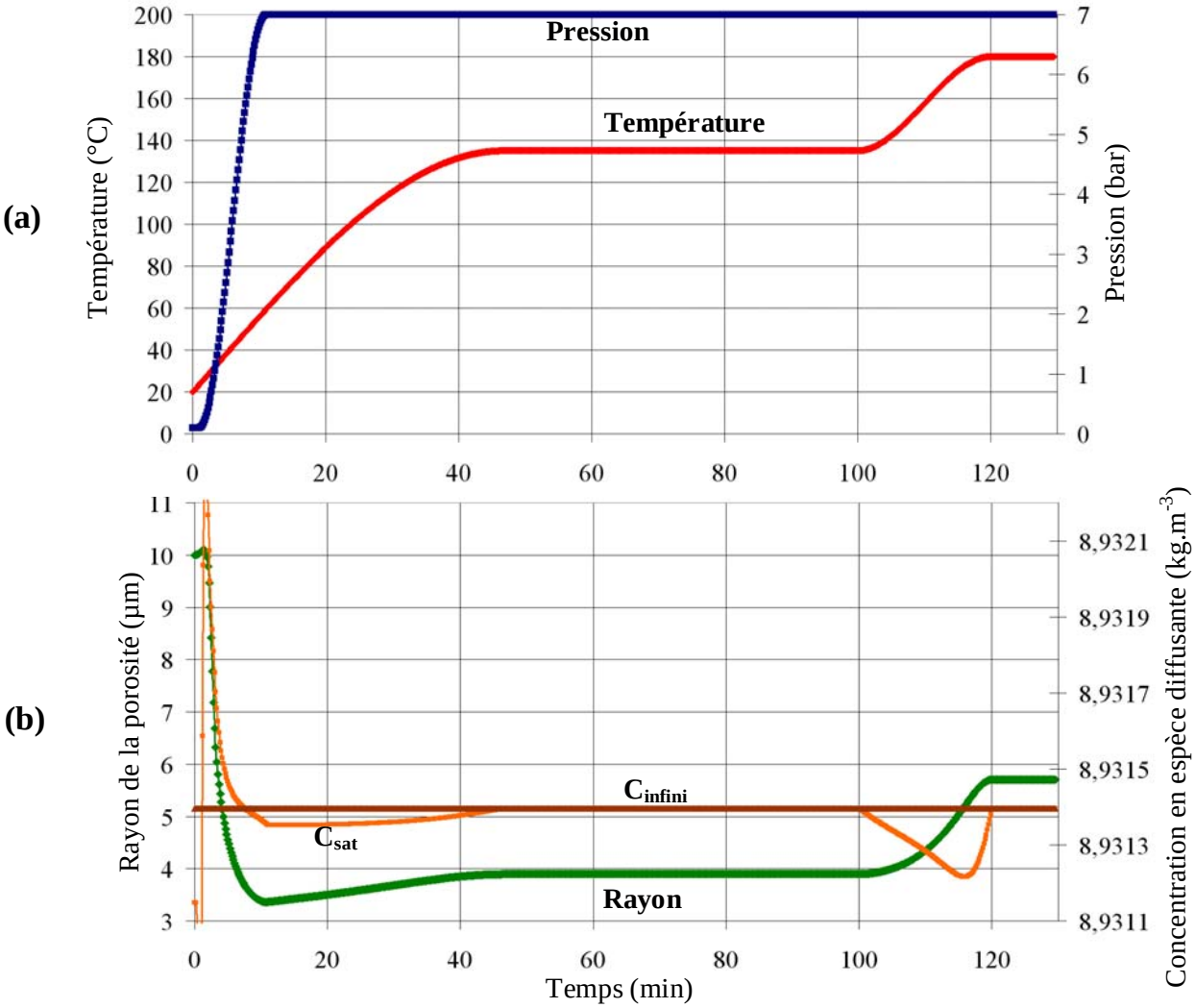


Figure 5.10 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes. La pression hydrostatique est appliquée en début de cycle de réticulation

Compte tenu du comportement du rayon représenté par la courbe verte, les ordres de grandeur attendus sont respectés, à savoir que le rayon final de la porosité en fin de réticulation est légèrement inférieur à 6 µm. Cette simulation est donc beaucoup plus proche de la réalité que celle précédemment développée. Ceci est dû à la limitation des effets de diffusions par la pression hydrostatique appliquée dès le début du cycle de polymérisation. Les concentrations C_{sat} et C_{∞} restent très proches l'une de l'autre. Le système atteint même l'équilibre diffusif et mécanique entre la 50ième et la 100ième minute du cycle. Le rayon de la porosité reste alors constant durant ces 50 minutes. Cette modélisation permet de mettre en évidence l'impact de la pression appliquée en début de polymérisation, sur le comportement de la porosité. Plus la diffusion est limitée rapidement et moins le rayon de la porosité augmente. Il reste cependant intéressant de modifier l'hypothèse d'une concentration infinie constante tout au long du cycle afin de vérifier s'il n'est pas plus intéressant d'imposer la pression lorsque la viscosité du système est minimale afin de réduire d'avantage la taille de la porosité.

V.5.3.2 Effet de la température

Les mesures effectuées au chapitre III pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre n'ont pas donné de résultats exploitables. Il devient alors nécessaire d'étudier ce paramètre en s'aidant de la modélisation.

Les courbes présentées dans le paragraphe précédent (figure 5.10) montrent que les effets thermiques restent responsables de l'augmentation du rayon de la porosité entre la 10ième et 120ième minute du cycle de cuisson. L'amplitude du phénomène est légèrement supérieure à 2 µm (>33%) pour une augmentation totale de 160°C. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu dans le cadre d'un cycle de polymérisation sans palier de gel, représenté par la figure 5.11.

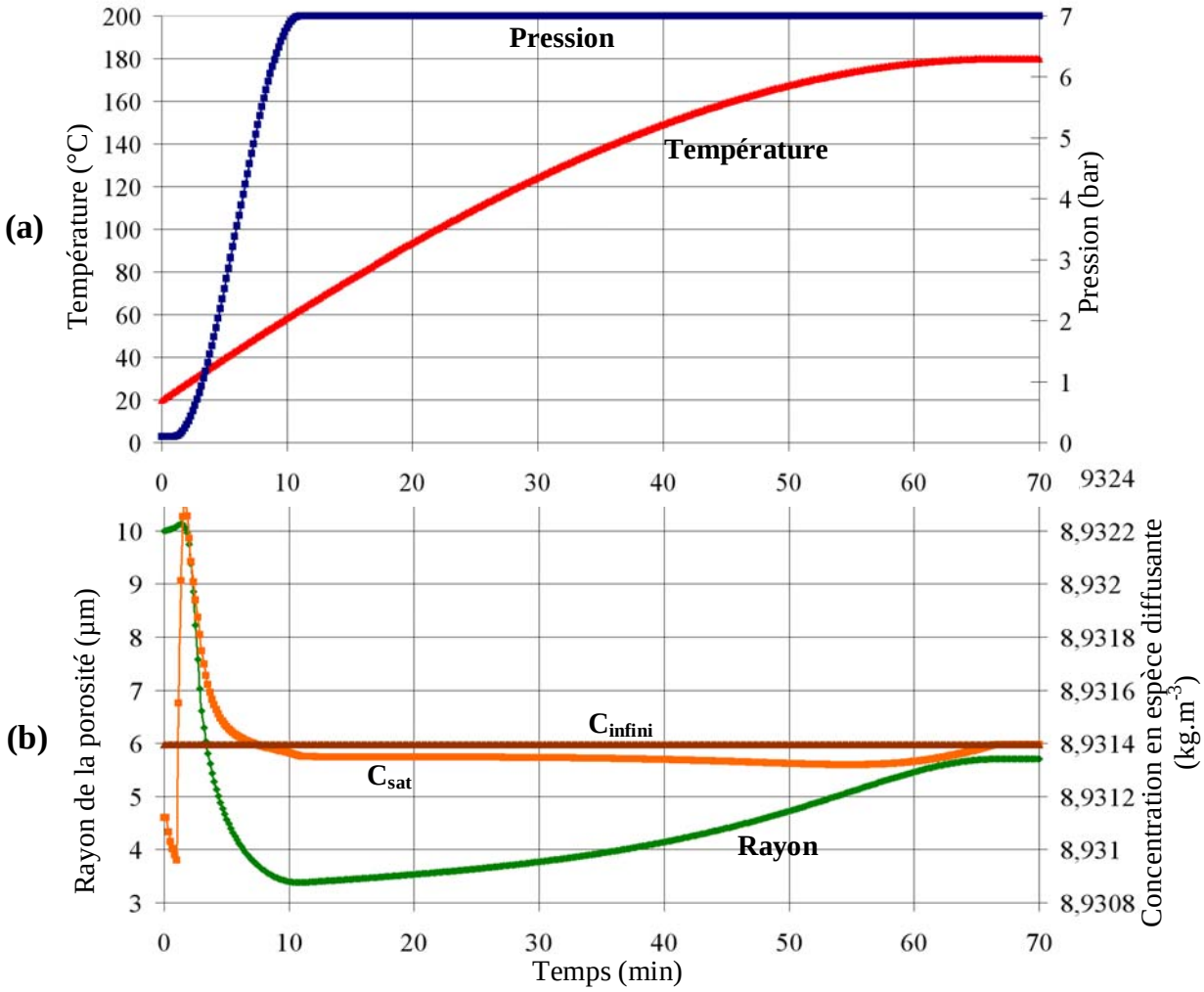


Figure 5.11 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes. La pression hydrostatique est appliquée en début de cycle de réticulation et le cycle de température est sans palier de gel.

Le calcul est arrêté à la 70ième minute car la viscosité de la résine a atteint la limite définissant la solidification de la résine. L'amplitude de croissance du rayon de la porosité est identique à celle mesurée via le cycle de température présenté à la figure 5.10. Pour un même cycle de pression, l'influence des effets thermiques sur la taille finale de la porosité est exactement la même quelque soit le cycle de température imposé entre les bornes minimale (20°C) et maximale (180°C).

La présence de paliers de gel, leurs températures ainsi que leurs durées ne devraient donc pas influer sur la taille finale de la porosité. En revanche, ils peuvent aider à l'évacuation de ces bulles de gaz lorsqu'un palier est imposé près du minimum de viscosité. Ces paliers permettent aussi d'uniformiser la température dans une pièce épaisse et limiter ainsi les phénomènes exothermiques, notamment au sein des stratifiés épais.

V.6 Eléments de validation expérimentale du modèle prévisionnel de la taille de la porosité

Très peu d'études antérieures ont permis d'obtenir des mesures expérimentales de la taille d'une bulle de gaz placée au sein d'un fluide visqueux en fonction des contraintes thermo-mécaniques imposées (pression hydrostatique, pression de vide et température). Ces effets ont pu être évalués séparément les uns des autres et à chaque fois dans des conditions particulières (paragraphe I.6 de la bibliographie), qui ne permettent pas l'utilisation des résultats comme référence pour valider le modèle théorique développé précédemment.
Il est donc apparu nécessaire d'envisager une première validation expérimentale 'qualitative' pour confirmer les rôles importants joués par certains paramètres, notamment par analyses d'images globales et individuelles post-polymérisation sur des échantillons polymérisés sous différentes conditions.
En parallèle, un dispositif expérimental a été conçu pour analyser in situ le comportement d'une bulle de gaz placée au sein de la résine R1 en fonction des conditions imposées lors d'une polymérisation classique de stratifié. Seul son principe de fonctionnement sera développé dans cette partie.

V.6.1 Validation par mesure du taux de porosité post-polymérisation au sein d'échantillons de stratifiés polymérisés sous différentes conditions de pression et de température.

V.6.1.1 Description des différents essais expérimentaux

La simulation semi-analytique a montré que l'influence de la température (présence ou non d'un palier de gel, durée de ce palier) sur la taille finale de la porosité était faible lorsque la pression hydrostatique était appliquée rapidement après le début du cycle de polymérisation. L'objectif des essais expérimentaux est donc de vérifier à la fois le rôle important de la pression hydrostatique et celui plus nuancé de la température. Pour cela, plusieurs éprouvettes de huit plis en F1/R1, sont polymérisées dans exactement les mêmes conditions de marouflage (pli absorbeur en verre satin de 5 et cadre de coffrage en mosite étuvée). Pour des raisons de faisabilité, une étuve équipée d'une prise de vide est utilisée pour la polymérisation des éprouvettes sans pression hydrostatique, et une presse à plateaux chauffants parallèles est utilisée pour la polymérisation des éprouvettes sans pression de vide. L'autoclave est employée pour reproduire les conditions de polymérisation industrielles, c'est à dire avec pression de vide et avec pression hydrostatique. Lorsque l'une ou l'autre des pressions est appliquée à la pièce, cette application se fait dès le départ du cycle. Toutes les configurations testées sont décrites par le tableau 5.3.

N° d'éprouvette	Equipement de polymérisation	Pression de vide	Pression hydro statique	Température et temps du palier de gel	Taux de porosité
Effet de la dépression					
17	Etuve	-0,15 bar	/	/	14 ± 0,2
18	Etuve	-0,3 bar	/	/	9,6 ± 0,5
19	Etuve	-0,9 bar	/	/	8,5 ± 0,2
Effet de la pression hydrostatique					
20	Presse	/	7	/	2,3 ± 0,2
Couplage pression hydrostatique et dépression					
Référence 1	Autoclave	-0,8	7	/	0,4 ± 0,2
Effet de la température					
21	Etuve	-0,9	/	/	10,0 ± 0,5
22	Etuve	-0,9	/	45 min 135°C	9,2 ±0,3
23	Etuve	-0,9	/	45 min 150°C	9,2 ± 0,4
24	Etuve	-0,9	/	180 min 135°C	9,5 ± 0,6
25	Etuve	-0,9	/	180 min 150°C	9,8 ± 0,2

Tableau 5.3 : Configuration des différents essais expérimentaux qui mettent en évidence l'effet de la pression et de la température sur la porosité.

V.6.1.2 Effet de la pression de vide

Plus la dépression exercée lors de la polymérisation est importante plus le taux de porosité diminue dans la plaque. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Boey [Boey et al., 1992] et présenté au paragraphe I.6.2.2. Ces derniers soulignent cependant que plus la dépression exercée est importante et plus la taille de porosité est grande et donc nocive pour la pièce. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en faisant pour chaque plaque différente, une étude statistique sur la taille des porosités observées par analyse d'images. Une seconde étude menée par Marlaud [Marlaud, 2004] sur de la F1/R1 permet aussi de confirmer le rôle important joué par la pression de vide pour réduire le taux de porosité au sein de ces matériaux. En revanche, ces travaux attestent qu'il n'y a pas de modification particulière de la taille de la porosité en fonction du vide appliqué, contrairement aux observations de Boey. Cette conclusion reste à vérifier car l'analyse statistique paraît très sommaire car relative à un très faible nombre d'images.

V.6.1.3 Effet de la pression hydrostatique

La pression hydrostatique contribue à réduire considérablement le nombre et la taille des porosités présentes au sein de la pièce, conformément au modèle numérique. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Boey [Boey et al., 1992], Tang [Tang et al., 1987] et Marlaud [Marlaud, 2004]. Selon ces auteurs, l'un des effets principaux de la pression hydrostatique est de favoriser la dissolution de la porosité, confirmant les résultats théoriques présentés précédemment.

Le couplage des deux pressions améliore encore la qualité de la pièce, comme le montre le très faible taux de porosité mesuré sur l'éprouvette référence 1, polymérisée à l'autoclave.

Ceci confirme que l'autoclave est actuellement le meilleur équipement de polymérisation car il permet d'appliquer à la fois la pression hydrostatique en même temps qu'une dépression. Cependant, le moment d'application de la pression hydrostatique par rapport à la pression de vide reste un problème soulevé par les auteurs cités précédemment mais actuellement non résolu car les résultats divergent sur ce point. Pourtant il semble que la plage temps-température idéale à l'application de la pression se situerait quelques degrés au dessus des températures favorisant l'évaporation des matières volatiles, lorsque la viscosité de la résine est voisine de son minimum [Yokota, 1978], [Stringer, 1989], [Plo, 1992], [Zhang et al., 2004].

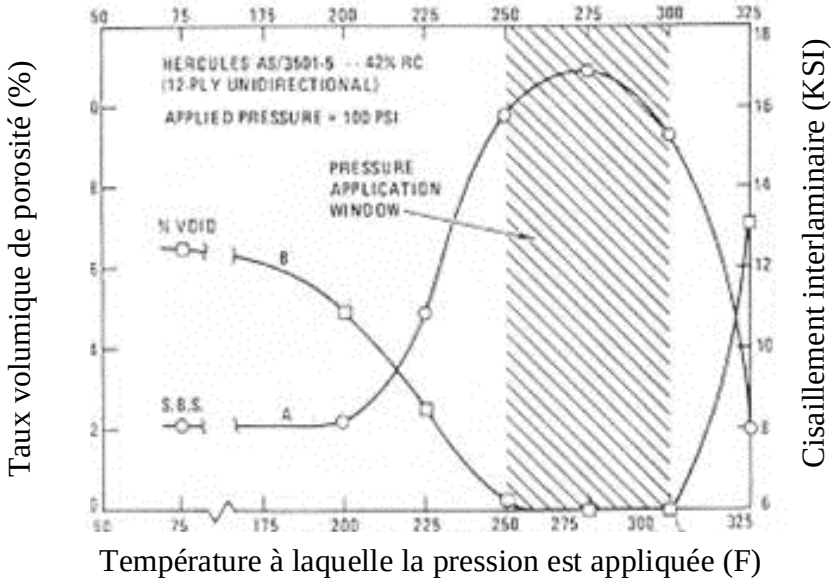


Figure 5.12 : Fenêtre d'application de la pression en fonction de la température appliquée au système [Yokota, 1978].

Ces résultats expérimentaux iraient alors à l'encontre de ceux trouvés à l'aide du modèle thermo-diffuso-mécanique qui préconise une application de la pression hydrostatique dès le début du cycle de polymérisation.

V.6.1.4 Effet de la température

La comparaison des différents taux de porosité mesurés sur les éprouvettes 21 à 25 ne permet pas de conclure de manière précise sur l'influence de la température du palier de gel ni de sa durée sur la qualité de la pièce. Reliés aux résultats de la simulation numérique, les résultats expérimentaux confirment que le cycle de température n'a visiblement pas beaucoup d'effet sur la quantité de porosités présentes au sein de la pièce. Cette conclusion est aussi confirmée par les résultats de Marlaud : les taux de porosités obtenus pour différentes températures de palier de gel sont tous très proches les uns des autres.
Ces paliers de gel sont généralement imposés lorsque la pièce à polymériser est de grande dimension. Ils permettent d'uniformiser la température au sein de la plaque et surtout d'éviter l'emballement de la réaction de réticulation due à son exothermie. Ils sont donc indispensables lors de la cuisson d'un panneau de caisson central d'un A380. Même si ces paliers n'influent pas directement sur la porosité, ils vont agir directement sur la viscosité de la résine. Ce paramètre est donc à prendre en considération pour la détermination du cycle de pression à appliquer à la pièce, notamment si cette dernière est de grande dimension.

V.6.1.5 Récapitulatif des comparatifs entre résultats théoriques et résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux et ceux extraits de la littérature semblent être qualitativement en bon accord avec ceux prédits par le modèle thermo-diffuso-mécanique : la pression hydrostatique est le paramètre le plus influent sur la porosité. Elle permet la réduction 'mécanique' de la taille de ces bulles de gaz et favorise sa dissolution au sein de la résine. Or, ne serait-il pas plus facile de solubiliser le gaz de la bulle dans la résine lorsque celle-ci est dans son état le moins visqueux ? Ceci confirmerait les données bibliographiques identifiant la plage de température correspondant au minimum de viscosité pour appliquer la pression. D'après le modèle développé dans ce chapitre, il vaut mieux appliquer la pression dès le départ du cycle de polymérisation. Ce résultat est cependant induit par l'hypothèse implicite d'une alimentation illimitée en gaz dissout dans la résine, hypothèse qui pourrait être ajustée.
Enfin, les résultats expérimentaux, bibliographiques et théoriques concordent pour dire que la température n'a pas d'effet majeur direct sur la porosité. Ce paramètre influe en revanche directement sur la viscosité de la résine, paramètre à prendre en compte dans la détermination du cycle de polymérisation.

Ces études expérimentales pourraient être complétées par des mesures in situ de taille de bulle en fonction de la température, de la pression hydrostatique et de la dépression imposée à la résine du système. L'influence de ces trois paramètres sur le comportement de la porosité en fonction de la viscosité de la résine serait ainsi obtenue directement. Une réflexion détaillée au paragraphe suivant a été mené pour concevoir un tel montage.

V.6.2 Description du dispositif de mesure in situ du comportement de la bulle de gaz

V.6.2.1 Cahier des charges à respecter

L'objectif de ce dispositif est de mesurer le diamètre d'une bulle de gaz placée au sein de la résine R1 en fonction des conditions de polymérisation imposées.

- Il doit posséder des ouvertures pour permettre de filmer ou de prendre des photos de cette bulle de gaz en temps réel.
- Il doit supporter une pression de 7 bar, ce qui complique la conception des ouvertures.
- Il doit permettre l'application d'une dépression pouvant aller jusqu'à 0,1 bar, dans la chambre où se situe la bulle de gaz et la résine.
- Il doit résister à une température de 200°C correspondant à la température maximale imposée lors d'une polymérisation classique.
- Enfin, le dispositif doit être équipé de capteur de pression hydrostatique (manomètre), de pression de vide (vaccuomètre) et de température (thermocouple) avec la possibilité d'intervenir et de réguler indépendamment chacun de ces trois paramètres.

Ce dispositif devra donc ressembler à un autoclave à l'échelle réduite, équipé de 'fenêtre' permettant de suivre visuellement l'évolution de la taille de la porosité.

V.6.2.2 Solution retenue

En prenant en compte les exigences du cahier des charges, le dispositif représenté sous forme de plan Catia V5® par la figure 5.12 a été imaginé, puis réaliser comme le montre la figure 5.13.

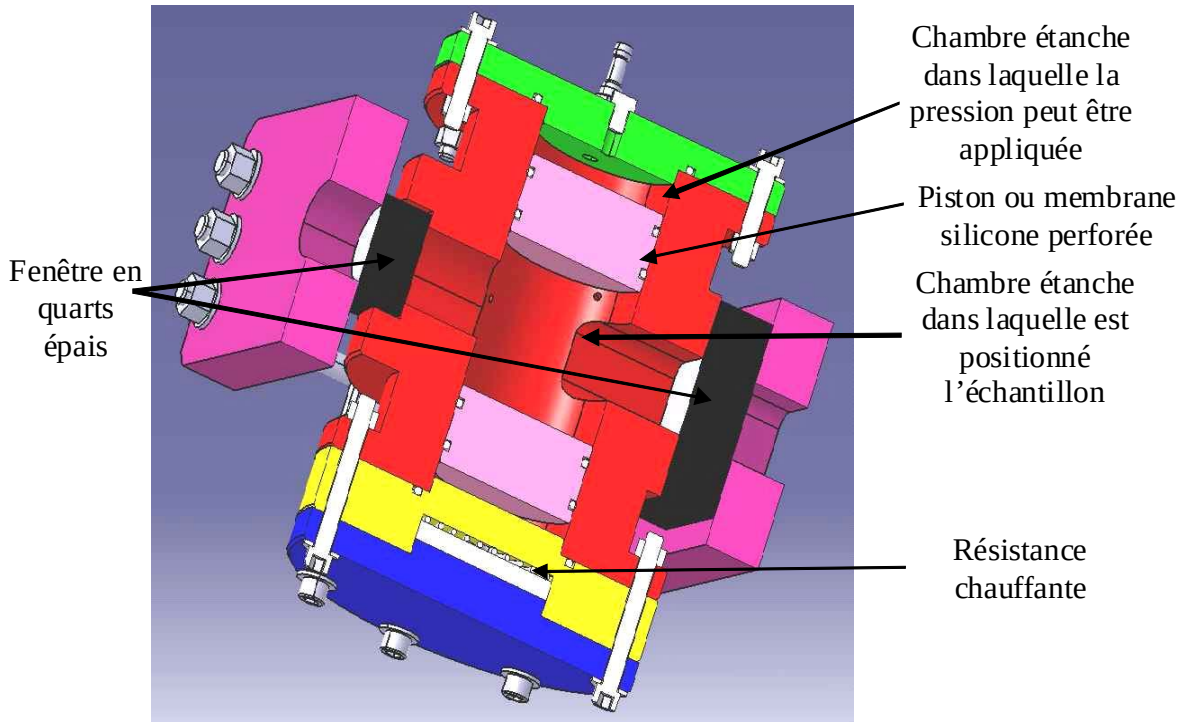


Figure 5.13 : Coupe transverse du dispositif expérimental imaginé et représenté à l'aide du logiciel CatiaV5®

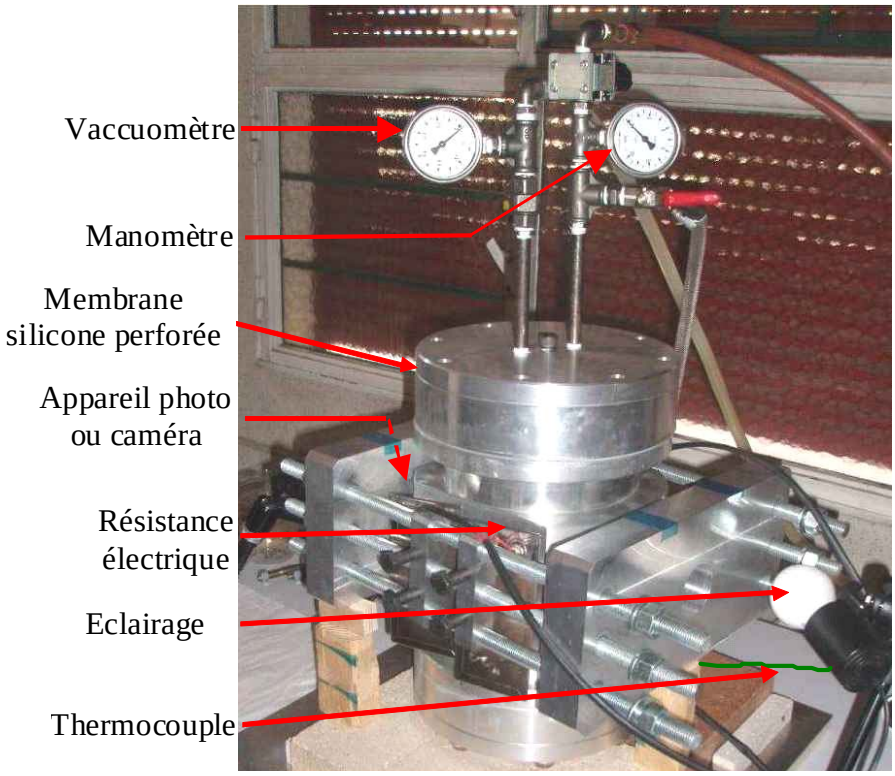


Figure 5. 14 : Dispositif expérimental utilisé pour suivre le comportement d'une bulle de gaz placée dans un fluide visqueux soumis aux températures et pressions imposées lors de la réticulation d'un stratifié.

Ce montage a été usiné à l’atelier de l’I.S.A.E. dans un alliage d’aluminium afin de faciliter la conduction de la chaleur.
A l’heure actuelle, ce montage ainsi que les capteurs utilisés pour mesurer la température, la pression de vide et la pression hydrostatique ont été étalonnée, et quelques essais ont été réalisés avec une silicone transparent. Ces essais restent néanmoins trop éloignés des objectifs fixés pour être exploités et mentionnés dans cette étude.

V.7 Conclusion

Dans ce chapitre, deux modèles développés indépendamment ont été utilisés pour simuler le comportement d'une bulle de gaz, représentative de la porosité, placée au milieu d'un fluide visqueux représentatif de la résine R1. Ce fluide visqueux est soumis aux mêmes variations de pression et de température que celles imposées lors de la polymérisation d'une pièce stratifiée.

Le premier modèle thermo-mécanique rend compte de l'effet de la pression et de la viscosité sur la taille du rayon de cette bulle de gaz. L'application de la pression favorise la réduction de la taille de la porosité, tout comme la diminution de la viscosité. En revanche, plus la viscosité est grande (η > 1000 Pa.s), plus il est difficile d'agir sur la porosité. Ce modèle permet aussi d'étudier l'influence de la tension de surface entre le gaz présent dans la bulle et la résine. Dans le cas développé où la porosité a un rayon initial de 10 µm, ce paramètre n'est pas négligeable pour une tension de surface voisine de 0,05 Pa.m. Cette valeur tirée de la littérature reste néanmoins à valider expérimentalement.

Le second modèle reposant sur les lois classiques de la diffusion, permet d'avoir un aperçu de l'influence de ce phénomène sur la taille de la porosité. La température favorise la diffusion des molécules depuis la résine vers la porosité, contrairement à la pression hydrostatique qui va inverser le gradient de concentration et induire la dissolution de la porosité. Cependant, le cycle de polymérisation particulier utilisé pour calculer le comportement de la bulle révèle les limites de ce modèle : la concentration C_∞ en espèce diffusante étant supposée constante tout au long du cycle, la diffusion est largement surévaluée tant que la pression n'est pas appliquée au système. Cette hypothèse reste donc à modifier afin d'obtenir un modèle plus représentatif de la réalité.

Le couplage de ces deux modèles permet de se rapprocher du comportement réel de la porosité, notamment si la pression hydrostatique est imposée dès le début du cycle de polymérisation. Les phénomènes de diffusion sont alors bien plus proches de la réalité ce qui permet d'obtenir une simulation du comportement de la porosité physiquement acceptable. Le rôle de la pression devient primordial dans la réduction de la taille de la porosité, que ce soit d'un point de vue mécanique et d'un point de vue diffusif en favorisant sa dissolution. Inversement, les phénomènes thermiques induisent la croissance de la bulle en augmentant la concentration en espèce diffusante au sein de la bulle et en agissant directement sur l'expansion du gaz qu'elle contient. L'augmentation de la température reste néanmoins indispensable à la réaction de réticulation de la résine.

En ajustant la concentration en espèce diffusante évaluée loin de la bulle en fonction de l'intensité de la diffusion, ce modèle pourrait être utilisé dans une optique d'optimisation du cycle de réticulation avec pour objectif principal de minimiser la taille finale de la porosité.
La validation proprement dite de ce modèle n'a pas encore été réalisée. Un dispositif expérimental a été développé dans ce but mais n'a pas encore donné de résultats exploitables. De nombreuses campagnes d'essais sont cependant prévues pour étudier séparément dans un premier temps, les effets de la température, de la pression hydrostatique et de la pression de vide sur la porosité. Dans un second temps, ces trois effets pourraient être étudiés simultanément. Les tailles des porosités alors analysées pourraient être comparées à celles déterminées par le calcul, pour valider ou ajuster le modèle théorique. De plus, une analyse

morphologique par analyse d'image de la porosité post polymérisation validerait l'influence des pressions et de la température sur la taille finale de la porosité.

Enfin, ce modèle thermo-diffuso-mécanique nécessite quelques hypothèses et approximations détaillées dans la première partie de ce chapitre. Il serait alors intéressant d'orienter cette partie modélisation vers la simulation numérique proprement dite, nécessitant l'utilisation de logiciel adapté. La modélisation numérique permettrait de prendre en compte la présence des fibres au sein du composite, ou de considérer une géométrie de porosité non sphérique. Quelques simulations numériques ont été effectuées sur ce sujet, notamment en utilisant le logiciel REM3D® pour simuler via la méthode des éléments finis, les écoulements tri-dimensionnels des matières plastiques fondues lors d'une injection assistée avec du gaz. Bien que les premiers résultats obtenus soient encourageants, ils restent trop éloignés de la réalité pour pouvoir faire l'objet d'un développement dans ces travaux.

Conclusion générale

L'objectif scientifique principal de cette étude est d'identifier et d'améliorer la compréhension des phénomènes de création et de croissance de la porosité dans les matériaux composites à fibres de carbone et matrice époxy. Ces avancées permettront de réduire le nombre de pièces déclassées ou rebutées pour cause de taux de porosité trop important, ce qui diminuera les coûts de production et améliorera la qualité des produits issus de ces composites.

L'étude de la porosité a été abordée suivant la chronologie de la mise en œuvre d'une pièce aéronautique stratifiée à partir de préimprégné.

La première étape s'est intéressée aux phénomènes intervenant à la l'origine de la création des porosités. La littérature a permis de mettre en avant deux pistes, étudiées expérimentalement dans ces travaux, expliquant la présence de porosité au sein des stratifiés :

La première concerne la création de ces cavités par nucléation sous des conditions thermodynamiques favorables. Les préimprégnés utilisés pour mettre en œuvre des pièces structurales contiennent des matières volatiles à auteur d'environ 0,3% en masse. Ces matières s'évaporent lors de la polymérisation pour créer d'important volume de gaz à évacuer hors de la pièce. Il est donc très probable qu'une partie de ces gaz soit piégée au sein de la résine sous forme de porosité. En plus de ces matières volatiles, le préimprégné renferme de l'humidité provenant de l'atmosphère contrôlée de la salle blanche, lors des étapes de découpe et de drapage. Cette cinétique d'absorption a été modélisée à partir d'une importante campagne d'essai, pour prévoir la quantité d'humidité diffusée au sein d'un empilement de préimprégné en fonction des conditions de température et d'humidité. Dans les conditions standards imposées dans le milieu industriel, la quantité d'humidité absorbée n'a à priori, pas d'influence sur la création de porosité. En revanche, en cas de mauvais conditionnement lors du stockage et surtout lors de la décongélation, l'humidité de l'air condense sur le préimprégné favorisant la diffusion de ces molécules d'eau au sein du matériau. Les conséquences sont alors très néfastes pour la qualité de la pièce car la quantité d'humidité absorbée s'évapore lors de la polymérisation et favorise ainsi la création de la porosité.
Ces expérimentations de vieillissement humide ont aussi montré qu'une partie de l'eau diffusée au sein du préimprégné réagit chimiquement avec la résine, et inhibe une partie des sites réactionnels indispensables à la rigidification de la pièce. En cas d'absorption conséquente d'humidité, les propriétés mécaniques de la pièce sont alors affectées non seulement par le taux important de porosité mais aussi par la réticulation sommaire de la résine. L'humidité et les matières volatiles présentes dans le préimprégné sont en apparence négligeables par leurs faible taux massiques mais deviennent très importantes et en grande partie responsables de la création de la porosité lorsqu'elles sont converties en volume gazeux.

La seconde cause de création de la porosité étudiée est plus évidente car relative à la l'emprisonnement physique de poches de gaz entre les plis. Les états de surface des nappes utilisées révèlent une hétérogénéité de l'imprégnation du renfort. Les petits défauts circulaires observés constituent des sites préférentiels à l'emprisonnement d'air, lors du drapage. L'effet du compactage réalisé lors de cette étape de drapage permet de réduire cette quantité d'air positionnée aux interplis. La dépression maximal de 0,9 bar exercée lors de compactage minimise la création de ces bulles de gaz entre les plis de l'empilement de préimprégné. Comparée à la cause de création thermodynamique, cette approche mécanistique est à priori

bien moins importante au niveau de la création des porosités mais n'en reste pas moins non négligeable.

Une fois ces quantité de gaz évaluées, les conditions d'évacuation de ces volatils créés lors de la mise en œuvre de la pièce et lors de la polymérisation ont fait l'objet d'attentions particulières notamment concernant la conception du marouflage pour améliorer l'évacuation latérale et transverse des gaz. Plusieurs matériaux et configurations différents ont été testés mais les taux volumiques de porosités mesurés après polymérisation sont restés très proches les uns des autres, ceci notamment en raison des conditions de polymérisation en autoclave propice à la diminution du nombre de ces défauts. Le pli absorbeur est nécessaire pour ajuster la composition en fibre et résine de la pièce, et qu'il est préférable que ce dernier soit perméable aux matières volatiles afin de favoriser leur extraction hors de la pièce. Pour le cadre de coffrage, les solutions favorables à l'extraction des matières volatiles latéralement seraient de bonnes alternatives au cadre étanche utilisé dans le milieu industriel.

Parallèlement à ces travaux expérimentaux, les thèmes relatifs à la détection et à la quantification de la porosité ont été abordés. La littérature et les premières mesures ont montré que la porosité était difficilement quantifiable avec précision. C'est pourquoi un protocole expérimental a été développé dans le but d'améliorer la reproductibilité et la précision de la quantification de ce défaut. Ce protocole repose sur l'analyse de micrographies représentatives de la microstructure de la pièce. La stratégie d'échantillonnage de ces micrographies doit respecter des critères d'uniformité, d'isotropie et être aléatoire pour représenter de manière équitable toutes les parties de la microstructure de la pièce. Ces micrographies sont ensuite analysées par analyse d'image à l'aide de logiciels spécialisés pour déterminer les taux surfaciques de défauts. L'extrapolation des taux surfaciques à des taux volumiques se fait à l'aide des relations de stéréologie. Les résultats obtenus par cette technique ont été comparés avec succès à ceux obtenus par attaque acide qui constitue actuellement la méthode de référence en matière de quantification de ces défauts.
Une analyse statistique sur la morphologie de ses défauts a été effectuée pour identifier le type de distribution granulométrique correspondant à la répartition probabiliste des aires des porosités détectées. La distribution dite de Korcak est très bien adaptée pour représenter ce type de distribution. Un exemple concret a alors été traité en détail afin de mieux comprendre les avantages qu'apporte l'utilisation de cette méthode d'analyse.

Enfin, un modèle semi analytique permettant de mieux comprendre les effets de la polymérisation sur la taille finale de la porosité, et notamment l'effet de la température, de la pression hydrostatique et de la dépression exercé lors de cette étape de cuisson a été mis en place au cours de ces travaux.
Etudié séparément dans un premier temps, les effets thermo-mécaniques et diffusifs ont ensuite été traités simultanément dans un seul et même modèle. Celui-ci permet de décrire les échanges de matières existant entre la bulle et la résine, mais aussi de tenir compte des effets mécaniques et thermiques imposés à la pièce lors de la polymérisation. Ce modèle permet de mettre en évidence le rôle principal joué par la pression hydrostatique qui favorise à la fois le compactage de la bulle et la dissolution dans la résine du gaz qu'elle contient. Le rôle de cette pression reste cependant dépendant de la viscosité de la résine qui augmente considérablement au voisinage de la gélification. Les variations de ce paramètre ont par ailleurs fait l'objet d'une étude détaillée afin de modéliser le comportement rhéo-cinétique de la résine quelque soit le cycle de température imposé à la pièce lors de sa polymérisation. Ainsi les phénomènes thermiques ont peu d'influence directe sur le comportement de la porosité mais agissent en revanche directement sur la rhéologie de la résine.

Les résultats théoriques obtenus à partir de ce modèle sont qualitativement en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement et avec les données recueillies dans la littérature. Quantitativement, certaines hypothèses doivent être améliorées avant de pouvoir utiliser ce modèle comme outil fiable et prédictif de la taille moyenne finale de la porosité en fonction des paramètres imposés lors de la polymérisation.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail amènent à envisager plusieurs pistes de développements futurs :

La plus importante, consiste à valider à l'échelle industrielle les différents résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. Les phénomènes étant identifiés, il paraît intéressant d'évaluer leurs amplitudes sur des pièces de dimensions beaucoup plus importantes afin de confirmer les tendances observées et mises en évidences tout au long de ce travail.

L'amélioration des techniques permettant de quantifier la porosité au sein d'un stratifié est aussi une piste de recherche qui peut apporter de nouveaux éléments dans la compréhension de ces défauts. La microtomographie X est notamment une des technologies qui permettrait de faire une contrôle qualité non destructif et fiable des pièces polymérisées.

L'utilisation de la manipulation conçu lors de la thèse et dont le principe de fonctionnement a été décrit en fin de chapitre V pourrait aussi permettre, via des mesures in situ, de mieux comprendre le comportement de la bulle de gaz placée au sein de la résine, ceci en fonction des paramètres de pression et de température imposés au système.

Enfin, outre l'hypothèse implicite d'une alimentation illimitée en gaz dissout dans le liquide qui reste à améliorer, la modélisation purement numérique du comportement de la bulle placée au sein du réseau fibreux en fonction des conditions imposées lors de la polymérisation pourrait faire l'objet d'une approche plus réaliste des phénomènes mis en jeu lors de la création et de la croissance de la porosité.

ANNEXE A

A. Techniques émergentes de caractérisation et quantification 3D de la porosité dans un stratifié

Afin de confirmer l'hypothèse stéréologique utilisée pour le calcul du taux volumique de porosité présent dans nos échantillons, d'autres méthodes d'analyses ont été testées pour obtenir directement des informations sur les trois dimensions de ces défauts. Parmi ces méthodes d'analyses testées, la microscopie optique confocale et la micro tomographie semblent les mieux adaptées.

A.1 La microscopie confocale

A.1.1 Principe

Développé au cours de la seconde moitié du XXième siècle, la microscopie confocale permet l'analyse de l'intérieur des objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions [Lichtman, 1994]. Ce microscope optique a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ appelées des sections optiques. Celles-ci sont généralement obtenues à l'aide d'un éclairage par un rayon laser, concentré par une lentille, qui balaie la surface de l'échantillon. Un sténopé placé devant le détecteur, dans le plan focal conjugué au plan focal objectif, filtre les photons en ne sélectionnant que ceux provenant du plan focal de l'objectif.

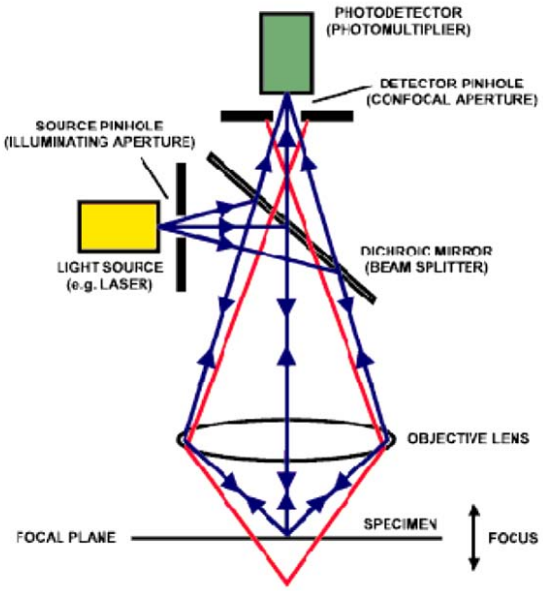
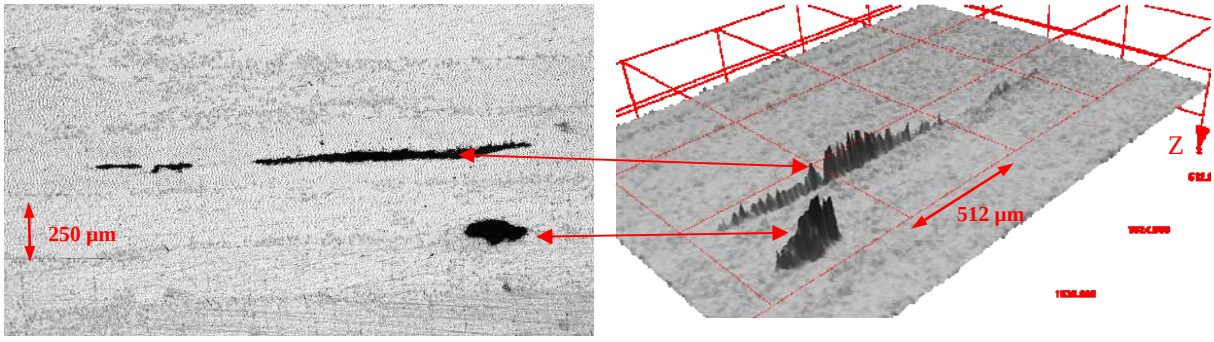


Figure A.1 : principe de fonctionnement d'un microscope CLSM (Confocal Laser Scanning Microscope) [Chasserot-Golaz]

En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser des coupes sériées optiques fines. L'alignement de ces coupes, qui est une étape délicate de la reconstruction tridimensionnelle, est immédiat, et les sources de déformations d'une coupe à une autre sont ainsi réduites. La reconstruction est plus précise et plus rapide.

A.1.2 Résultats des essais

Des reconstitutions tridimensionnelles de porosités ont été réalisées au laboratoire d'analyse d'Airbus (D41) en utilisant un microscope optique confocal Olympus Lext OLS 3100. L'échantillon analysé est analogue à celui utilisé pour évaluer le taux volumique de porosité dans la plaque 22, préparé suivant le protocole développé dans la partie III.2.3.1. Les images 3D ont été obtenues en utilisant un grossissement de X5 et en effectuant 220 coupes sériées dans la profondeur avec 2 µm d'écart entre chaque coupe. Un exemple de représentation 3D de porosités est présenté à l'aide de la figure A.2 (b). Cette dernière a été retournée (axe Z vers le bas) afin de mieux se rendre compte des profondeurs des porosités visualisées par les pics de couleur noire. L'image correspondante au plan de la surface de l'échantillon obtenu par microscopie optique classique est présentée à la figure A.2 (a).



(a) *(b)*

Figure A.2 : Exemple de représentation tridimensionnelle de la porosité obtenue à l'aide de la microscopie confocale.

En utilisant certaine fonctionnalités particulières du logiciel d'analyse d'image utilisé pour obtenir les reconstitutions 3D présentées, il est possible d'obtenir les mesures au micron près du profil suivant Z de la surface de l'échantillon. Lorsque ces données correspondent à la profondeur d'une porosité, elles sont enregistrées puis exploitées en vue d'améliorer les relations stéréologiques détaillées au cours des paragraphes précédents. Les taux volumiques de porosité obtenus en utilisant ce type d'équipement seraient alors plus proches de la réalité que ceux déterminés par attaque acide ou analyse d'image.
Néanmoins, cette méthode augmente considérablement le nombre de données à traiter et à analyser. Pour obtenir des résultats exploitables et en utilisant les réglages détaillés en début de paragraphe, le nombre d'images à acquérir à l'aide d'un microscope optique confocal est 220 fois plus important que celui correspondant à une acquisition par microscopie optique classique.
De plus, il n'est actuellement pas possible d'obtenir automatiquement les 3 diamètres de Ferêt représentatifs du parallélépipède qui circonscrit une porosité. Un traitement manuel est nécessaire, ce qui allonge aussi considérablement ce type d'analyse. Ces développements sont cependant en cours d'étude par les développeurs des logiciels d'analyse d'image.

Enfin, ce type d'analyse utilise toujours une hypothèse stéréologique car seule une partie de la porosité est analysée. Cette dernière est donc supposée symétrique par rapport au plan de l'échantillon, ce qui est rarement le cas.
La validité de cette hypothèse dépend de l'échantillonnage et notamment du choix des plans de coupe. Il est cependant possible de s'en libérer en utilisant un autre moyen d'analyse micro structural appelé tomographie.

A.2 La Tomographie X haute résolution

A.2.1 Principe

La tomographie X haute résolution est une technique de caractérisation mise en place à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble. Elle repose sur les propriétés physiques du rayonnement X émis tangentiellement par les électrons accélérés dans l'anneau du synchrotron. Un schéma du dispositif expérimental utilisé pour faire ces analyses est présenté figure A.3 [Adrien, 2004]. Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau est monochromatisé au moyen de deux monocristaux de silicium. L'énergie du faisceau peut varier entre quelques keV et 100 keV. Le porte échantillon est positionné sur un goniomètre afin d'assurer des mouvements très précis de rotation et de translation. Il est notamment important de vérifier que l'axe de rotation du goniomètre soit parfaitement perpendiculaire à la direction horizontale du capteur CCD, afin d'avoir un déplacement purement horizontal au µm près de tout point de l'échantillon par rotation. La caméra CCD de 2048x2048 pixels permet d'acquérir l'image radiographique autrement appelée projection. En fonction de la résolution (comprise entre 6,65 µm et 0,7 µm), on enregistre un nombre *n* de projections compris entre 600 et 1200, avec une rotation de *180°/n* entre chaque acquisition. La durée d'exposition pour une projection est comprise entre 1 et 10 s selon l'énergie du faisceau.

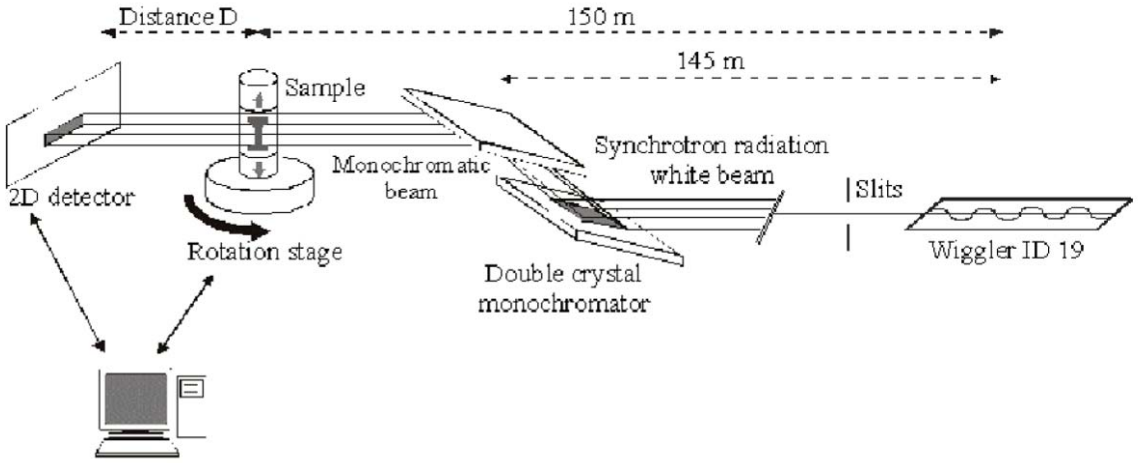


Figure A.3 : Dispositif expérimental de tomographie X haute résolution [Adrien, 2004]

Chaque projection est représentée par une image numérique dont les contrastes sont représentatifs de l'atténuation du signal. Cette atténuation dépend essentiellement de l'énergie du photon incident et de la densité volumique de la phase traversée [Saint-Martin, 2003]. Ainsi, dans le cas ou l'échantillon est composé de plusieurs éléments de densité volumique ρ_i différentes, les coefficients d'absorption μ_i sont aussi différents et génèrent des variations d'intensité du signal d'autant plus importantes que le matériau est composé de plusieurs phases différentes, comme pour un matériau poreux. Il ne faut cependant pas confondre

contraste d'atténuation et contraste de phase induit par la diffraction du faisceau X incident. Ce contraste est utile quand le contraste d'atténuation du matériau est trop faible, comme c'est généralement le cas pour les polymères, ou pour distinguer des constituants absorbants aux coefficients d'atténuation très similaires.

L'exploitation mathématique des informations apportées par chaque projection permet de reconstruire une image 3D suivant la méthode de rétro projection filtrée. Cette simulation tridimensionnelle est représentative de la structure interne microscopique de l'échantillon. Elle peut alors être exploitée à l'aide de logiciel d'analyse d'image pour évaluer certains paramètres stéréologiques représentatifs de cette microstructure.

A.2.2 Application de la micro-tomographie X pour la quantification de la porosité

L'objectif des essais réalisés par Mr D. Bernard de l'ICMCB - CNRS de Bordeaux est d'avoir un aperçu de la structure tridimensionnelle d'un échantillon de carbone époxy. Ce matériau composite étant composé de fibre de carbone et de polymère organique aussi à base de carbone, il n'est pas évident de distinguer séparément ces deux phases au coefficient d'absorption du rayonnement X très proche. En revanche, il devrait être possible de bien distinguer la présence de porosité, c'est à dire la phase gazeuse au sein des phases solides du matériau composite. De plus, ces essais permettent de savoir s'il est possible de distinguer des micros porosités de diamètre inférieur à 10 µm, voir d'en quantifier le volume au sein de l'échantillon. Ce dernier a été taillé en pointe afin d'obtenir une forme cylindrique de diamètre 0,7 mm, dimension permettant d'améliorer la précision des résultats. Ainsi, chaque pixel des images prises par la caméra auront une taille de 0,37 µm. Une fois enregistrées, ces coupes sériées sont traitées par analyse d'image et notamment via la méthode MBA (Modified Bronnikov's algorithm) développée par Bronnikov [Bronnikov] pour améliorer le contraste de phase.

Après reconstruction tridimensionnelle, une image de 2048^3 voxels a été reconstruite (34,36 Go), filtrée (médian 3D en 3x3x3), recentrée pour diminuer sa taille (passage à 1840x1840x2048 voxels) et recadrée de réels (32 bits) à octets (8 bits) ceci pour obtenir finalement une image codée sur 256 niveaux de gris occupant 6, 93 Go.

Les figures A.4 (a), (b), (c) et (d) représentent les sections suivant différentes hauteurs : (300, 1000, 1500 et 2000 µm) de l'échantillon, section perpendiculaires à son axe de rotation utilisé lors de l'acquisition. Les reconstitutions (e), (f) (g) et (h) représentent différentes vues et coupes de la reconstitution tridimensionnelle de l'échantillon.

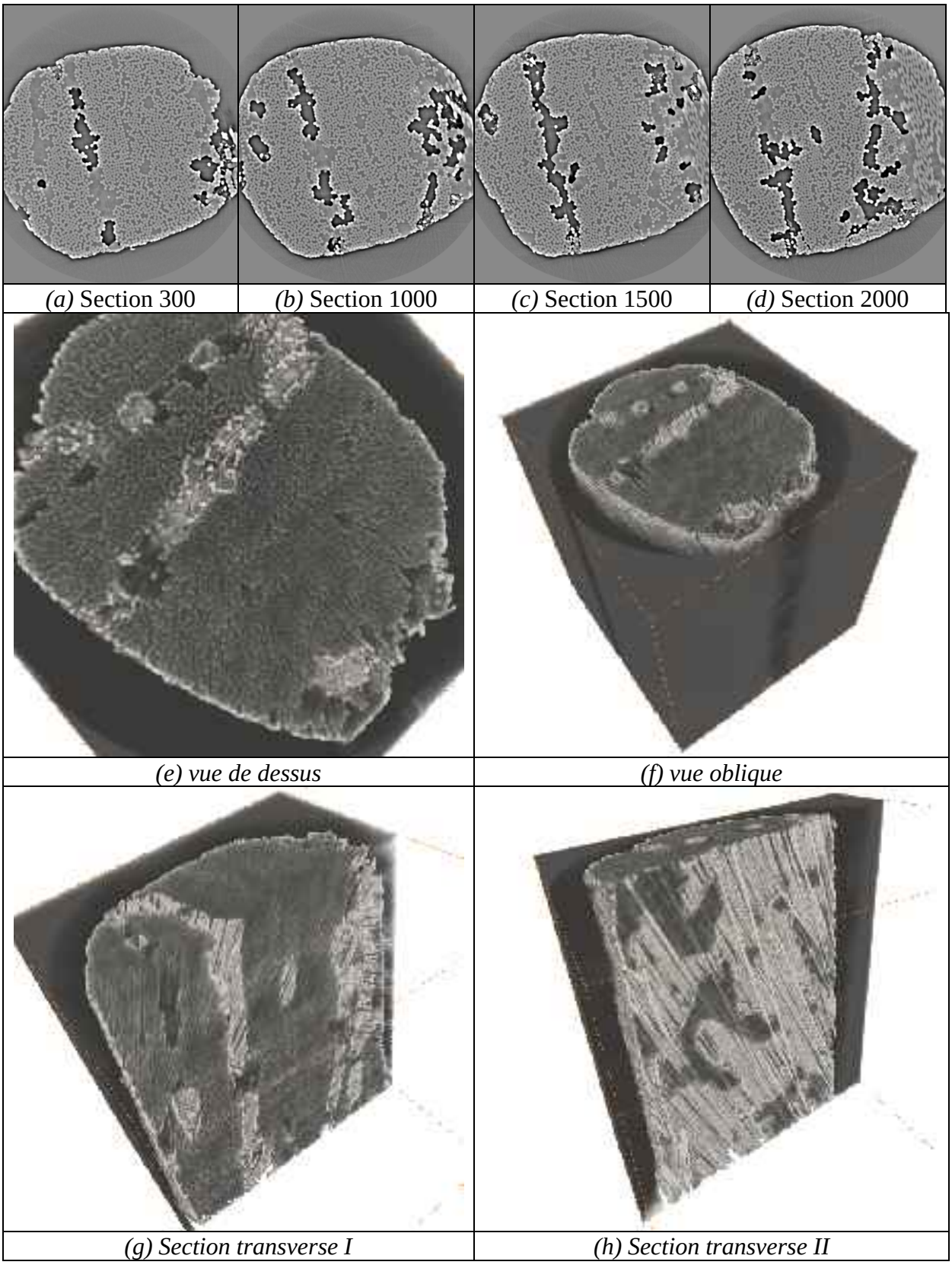


Figure A.4 : Section et reconstitution tridimensionnelle de la structure interne de l'échantillon.

La porosité est détectée de manière très précise au sein de cet échantillon permettant d'avoir un aperçu de sa morphologie tridimensionnelle. Les reconstitutions obtenus sont de très bonnes qualités et seront exploitées avec beaucoup d'intérêt pour la détermination sans

aucune hypothèse du taux volumique de porosité, notamment pour définir et qualifier des échantillons étalons pour les autres techniques. Néanmoins, le coût actuel de ce type d'analyse et surtout les très faibles volumes de matière analysés (0,8 mm^3 ici) liée à la technologie de ce moyen d'analyse restent les deux principales contraintes pour une utilisation à l'échelle industrielle.

ANNEXE B

B. Résolution des modèles thermomécaniques et thermo-diffuso-mécaniques

B.1 Résolution du modèle purement mécanique

Afin de simplifier la résolution de l'équation (5.12), il est possible de l'exprimer avec des variables sans dimension.

B.1.1 Adimensionnalisation de l'équation (5.12)

La première étape consiste à définir des variables sans dimension pour le temps, le rayon de la bulle, la température et la pression :

$$\overline{R}_p = \frac{R_p}{R_0} \qquad \tau = \frac{t}{t_{max}} \qquad \theta(t) = \frac{T(t)}{T_0} \qquad \Pi(t) = \frac{p_{imp}(t)}{p_0} \tag{B.1}$$

Avec t_{max}=180 minutes, la durée classique d'un cycle de polymérisation avec un palier de 45 min à 135°C et 2h à 180°C. La partie refroidissement du cycle n'est ici, pas prise en compte.

L'équation (5.12) devient :

$$\frac{d\overline{R}_p}{d\tau} = \frac{t_{max} P_0\, \theta(t)}{4\eta(T,\alpha)} \frac{1}{\overline{R}_p^2} - \frac{t_{max} P_0\, \Pi(t)}{4\eta(T,\alpha)} \overline{R}_p - \frac{\gamma_{LV} t_{max}}{2\, R_0 \eta(T,\alpha)} \tag{B.2}$$

L'expression de la viscosité peut aussi être adimensionnalisée :

$$\Gamma(T,\alpha) = \frac{\eta(T,\alpha)}{\eta_0} \tag{B.3}$$

Le choix de η_0 est fait tel que $\frac{p_0}{\eta_0} t_{max} = 1$, soit η_0 = 1,2.10^9 Pa.s (la pression du gaz p_0 dans la porosité à l'équilibre de rayon 10 µm et de tension de surface 0,05 Pa.m a été calculée égale à 1,1.10^5 Pa). Ce choix permet de simplifier l'expression (B.2). Un autre nombre adimensionnel similaire au nombre capillaire lié à la tension de surface γ_{LV} peut être identifié :

$$Ka = \frac{R_0 P_0}{\gamma_{LV}} \tag{B.4}$$

On obtient alors, la forme adimentionnalisée de notre équation différentielle :

$$\frac{d\overline{R}_p}{d\tau} = \frac{1}{4}\frac{\theta(t)}{\Gamma(T,\alpha)}\frac{1}{\overline{R}_p^2} - \frac{1}{4}\frac{\Pi(t)}{\Gamma(T,\alpha)}\overline{R}_p - \frac{1}{2}\frac{1}{\Gamma(T,\alpha)}\frac{1}{Ka} \tag{B.5}$$

La résolution de cette équation différentielle peut se faire de manière analytique sous certaine conditions, ou de manière numérique en utilisant une discrétisation implicite.

B.1.2 Simplification et résolution analytique de l'équation (B.5)

La résolution analytique de cette équation ne peut se faire sans négliger le terme correspondant à la tension de surface. Cette hypothèse est justifiée au paragraphe V.3.3. Cette simplification permet d'obtenir une équation différentielle ordinaire du 1^{ier} ordre non-linéaire du type *Bernoulli* :

$$\begin{cases} \dfrac{d\overline{R}_p}{d\tau} = a(\tau)\overline{R}_p + b(\tau)\overline{R}_p^{-2} \\ \overline{R}_p(0) = 1 \end{cases} \tag{B.6}$$

avec $a(\tau) = -\dfrac{1}{4}\dfrac{\Pi(\tau)}{\Gamma(T,\alpha)}$ et $b(\tau) = \dfrac{1}{4}\dfrac{\theta(\tau)}{\Gamma(T,\alpha)}$

La résolution de ce type d'équation est connue. A l'aide du changement de variable suivant, $Z(\tau) = \left(\overline{R}_p(\tau)\right)^3$, l'équation différentielle (B.6) devient linéaire, du premier ordre à coefficients a(τ) et b(τ) non constants :

$$\begin{cases} \dfrac{dZ}{d\tau} = 3a(\tau)Z + 3b(\tau) \\ Z(0) = 1 \end{cases} \tag{B.7}$$

L'équation (B.7) peut être résolue analytiquement pour donner la solution suivante :

$$Z(\tau) = \left(1 + 3\int_{\tau_0}^{\tau} b(x) e^{3\int_{x_0}^{x} a(s)ds} dx\right) e^{-3\int_{\tau_0}^{\tau} a(s)ds} \tag{B.8}$$

Ce qui, rapporté au rayon R_p donne :

$$R_p(\tau) = R_0\left[\left(1+\frac{3}{4}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\theta(x)}{\Gamma(T,\alpha)}e^{-\frac{3}{4}\int_{x_0}^{x}\frac{\Pi(s)ds}{\Gamma(T,\alpha)}}dx\right)e^{\frac{3}{4}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\Pi(s)ds}{\Gamma(T,\alpha)}}\right]^{1/3} \quad \text{(B.9)}$$

Cette expression représente la solution analytique de l'équation différentielle non linéaire (5.12) simplifiée du terme correspondant à la tension de surface.

Pour déterminer numériquement les variations du rayon en fonction du temps adimensionnel τ, il est nécessaire de faire une triple intégration numérique (par exemple en utilisant la méthode de Gauss ou de Simpson). Cependant, après une rapide évaluation des ordres de grandeurs, nous pouvons remarquer que, sans modification, ce calcul ne pourra être mené jusqu'à son terme car les limites de calcul du logiciel Matlab® sont rapidement atteintes:

pour τ suffisamment grand, $e^{700} < e^{\frac{3}{4}\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\Pi(s)ds}{\Gamma(T,\alpha)}}$.

Il est alors apparu plus rapide et plus simple de résoudre l'équation (B.5) en utilisant une discrétisation d'Euler semi-implicite.

B.1.3 Résolution numérique de l'équation différentielle (B.5)

La résolution numérique de l'équation différentielle non linéaire (5.12) peut se faire à partir de l'équation adimensionnelle (B.5). Cette dernière est alors discrétisée en suivant le schéma implicite d'Euler (B.10).

$$\left(\overline{R}_p\right)_{n+1} = \left(\overline{R}_p\right)_n + \frac{h}{4}\left(\frac{\theta(\tau)}{\Gamma(T,\theta)}\frac{1}{\left(\overline{R}_p\right)_{n+1}^2} - \frac{\Pi(\tau)}{\Gamma(T,\alpha)}\left(\overline{R}_p\right)_{n+1} - \frac{2}{Ka}\frac{1}{\Gamma(T,\alpha)}\right) \quad \text{(B.10)}$$

avec h le pas de temps utilisé pour la résolution, $\left(\overline{R}_p\right)_{n+1}$ le rayon de la porosité à l'instant $t+h$, $\left(\overline{R}_p\right)_n$ le rayon de la porosité à l'instant t.

Après réarrangement, cette relation n'est autre qu'un polynôme de degrés trois en $\left(\overline{R}_p\right)_{n+1}$. Ces racines peuvent donc être déterminées facilement en utilisant les formules de Cardan, ou les algorithmes directement implémentés dans Matlab®; attention cependant à ne considérer que les racines réelles du polynôme.

Cette discrétisation est facilement programmable et présente surtout le gros avantage d'être efficace et stable avec un pas de temps h raisonnable qui permet de minimiser les temps de calcul. Dans notre cas, le pas de temps h est choisi égale à 10^{-2}s, ce qui permet d'obtenir des résultats au bout d'environ une minute. Ce genre de discrétisation est beaucoup utilisé pour la résolution d'un problème « raide », c'est à dire de problème dans lequel différentes échelles coexistent, comme les faibles variations d'amplitude de la température (de 30°C à 180°C) comparées aux importantes variations de la viscosité (de 10^3 Pa.s à 10^{10} Pa.s).

B.2 Résolution de l'équation de la diffusion

Rappelons l'équation (5.16) :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right) = D\left(\frac{2}{r}\frac{\partial C(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2}\right) \quad \text{(B.11)}$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites correspondant à *C(r,t)* sont les suivantes :

$$\begin{aligned} &C(R_p,t) = C_s \ , t > 0 \\ &\lim_{r\to\infty} C(r,t) = C_\infty \ , t > 0 \end{aligned} \quad \text{(B.12)}$$

Condition initiale :

$$C(r,0) = g(r) \, , r > R_p \quad \text{(B.13)}$$

$g(r)$ décrit donc la répartition de la concentration au sein du milieu en fonction de *r* à l'instant initial.

Afin de résoudre l'équation (B.11), nous allons effectuer deux changements de variable :

1er changement de variable :

$$u(r,t) = r\left(C_\infty - C(r,t)\right) , r \geq R_p \ , t \geq 0 \quad \text{(B.14)}$$

Ce changement de variable permet de simplifier l'équation (B.11) :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u(r,t)}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 u(r,t)}{\partial r^2} \\ u(r,0) = f(r) \, , r \geq R_p \\ u(R_p,t) = R_p\left(C_\infty - C_s\right) , t \geq 0 \end{cases} \quad \text{(B.15)}$$

2ème changement de variable :

On pose $\xi = r - R_p$, d'où $d\xi = dr$.

Ce changement de variable permet de simplifier les conditions aux limites. (B.15) devient alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u(\xi,t)}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 u(\xi,t)}{\partial \xi^2} \\ u(\xi,0) = f(\xi), \xi \geq 0 \\ \\ u(0,t) = 0, t \geq 0 \end{cases} \quad \text{(B.16)}$$

La résolution de cette équation peut être faite en utilisant l'analogie avec les transferts thermiques. En effet, l'équation (B.16) est très similaire à l'équation décrivant le champ de température dans un milieu **Ω** sans source thermique ni production de chaleur propre au système. L'évolution du champ de température est ici aussi, supposé constante suivant les deux coordonnées non considérées du repère choisi. La méthode de résolution proposée par André B. De Vrient [De Vriendt, 1990], peut être utilisée pour résoudre l'équation (B.16) dans le cas général, c'est à dire dans un milieu infini ($-\infty < \xi < \infty$). La solution proposée est alors appliquée au cas particulier ($0 < \xi < \infty$), en considérant les conditions initiales et les conditions aux limites du système concerné.

Le problème peut donc s'exprimer mathématiquement par l'équation différentielle suivante :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u(\xi,t)}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 u(\xi,t)}{\partial \xi^2}, & t > 0, -\infty < \xi < \infty, \\ u(\xi,0) = f(\xi), & t = 0, -\infty < \xi < \infty, \\ \\ u(0,t) = 0, & t \geq 0. \end{cases} \quad \text{(B.17)}$$

Au temps zéro, dans le milieu infini, une mince tranche $\Delta\xi_1$ de matière est considérée, en $\xi = \xi_1$, qui se trouve à la 'concentration' constante f_1.

On peut démontrer qu'une solution particulière de l'équation (B.17) s'écrit :

$$u(\xi,t) = \frac{f_1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(\xi-\xi_1)^2}{4Dt}} \Delta\xi \quad \text{(B.18)}$$

Cette démonstration se fait en dérivant d'une part (B.18) une fois par rapport à *t* et d'autre part en dérivant (B.18) deux fois par rapport à ξ et en multipliant cette dernière par *D*. La première égalité de l'équation (B.17) peut ainsi être vérifiée.

Si une autre abscisse ξ_2 et une autre tranche de même épaisseur $\Delta\xi_2$, ayant au temps zéro une 'concentration' f_2, sont aussi considérées, on peut écrire une équation semblable (sauf que f_1 est remplacé par f_2 et ξ_1 par ξ_2) et à cause de la linéarité de (B.17), on peut dire que la 'concentration' en ξ à un instant quelconque est la somme des deux contributions telles que

$$u(\xi,t) = \sum_{i=1}^{2} \frac{f_i}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(\xi-\xi_i)^2}{4Dt}} \Delta\xi_i \quad \text{(B.19)}$$

Si maintenant on considère une infinité de tranches contiguës d'épaisseur $d\xi$ que l'on fait tendre vers zéro, tous les f_i forment une courbe continue $f(\xi)$ et on a :

$$u(\xi,t) = \lim_{\Delta\xi\to 0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{f(\xi)}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(\xi-\xi_i)^2}{4Dt}} \Delta\xi_i \quad ou \quad u(\xi,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\xi)}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(\xi-\xi_i)^2}{4Dt}} d\xi_i \qquad \text{(B.20)}$$

L'équation précédente est la solution du problème. On l'appelle « solution de Laplace » du problème. Il reste à démontrer, à l'aide du changement de variable (B.21) qu'elle satisfait aussi la condition initiale (B.17).

$$\begin{aligned} \xi_i &= \xi + 2\sqrt{Dt}\psi \\ d\xi_i &= 2\sqrt{Dt}\, d\psi \end{aligned} \qquad \text{(B.21)}$$

Quand *t* tend vers zéro, $f\left(\xi + 2\psi\sqrt{DT}\right)$ tend vers $f(\xi)$. Si cette fonction est continue et intégrable, (B.20) tend vers :

$$\lim_{t\to 0}\left(u(\xi,t)\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) e^{-\psi^2} d\psi = f(\xi) \qquad \text{(B.22)}$$

On rappelle que par définition, la fonction $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\psi^2} d\psi$ vaut 1 pour *x* tendant vers l'infini et $erf(x)$ est une fonction impaire. La condition initiale (B.17) est donc satisfaite par (B.22).

Remarque :
La solution (B.20) fournissant la distribution de la 'concentration' en fonction de ξ *et de t peut être interprétée comme le résultat de l'action momentanée (sources fictives instantanées) d'une infinité de sources de diffusion planes libérant chacune par unité de surface une quantité de matière* $f(\xi)d\xi$ *. La quantité de matière initialement présente dans le système se conserve dans le temps mais s'étale sur des espaces de plus en plus grands.*

A présent, le raisonnement mené précédemment peut être appliqué non plus à un système infini mais à un milieu semi-infini. Le problème du milieu semi-infini ($x > 0$) peut se résoudre immédiatement à partir de (B.20) si la distribution initiale $f(\xi)$ et maintenue égale à zéro en $\xi = 0$ pour tout $t \geq 0$.

Pour imposer au milieu semi-infini cette distribution initiale particulière, il suffit d'accoler à $f(\xi)$ définie dans le demi-espace $\xi \geq 0$, une fonction égale à $-f(\xi)$ dans le demi-espace $\xi \leq 0$ et d'étudier le milieu illimité $(-\infty < \xi < +\infty)$ ainsi constitué. En partant de la solution (B.22), on trouve alors :

$$\begin{aligned} u(\xi, t=0) &= f(\xi), \qquad si\ \xi > 0 \\ u(\xi, t=0) &= -f(-\xi), \qquad si\ \xi < 0 \end{aligned} \qquad \text{(B.23)}$$

Si on choisit une valeur particulière ξ' de ξ, l'équation (B.20) devient :

$$u(\xi,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\left\{\int_{-\infty}^{0}-f(-\xi')exp\left[-\frac{(\xi-\xi')^2}{4Dt}\right]d\xi'+\int_{0}^{\infty}f(\xi')exp\left[-\frac{(\xi-\xi')^2}{4Dt}\right]d\xi'\right\} \qquad \text{(B.24)}$$

Pour résoudre la première intégrale I_1, il est nécessaire de poser : $\xi'=-z,\quad d\xi'=-dz$

$$I_1=\int_{z=\infty}^{0}-f(z)exp\left[-\frac{(\xi+z)^2}{4Dt}\right](-dz)=-\int_{z=0}^{z=\infty}f(z)exp\left[-\frac{(\xi+z)^2}{4Dt}\right]dz \qquad \text{(B.25)}$$

Cette expression ne change pas si la variable d'intégration z est remplacée par ξ'. (B.25) devient alors :

$$u(\xi,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{\xi'=0}^{\xi'=\infty}f(\xi')\left[e^{-\frac{(\xi-\xi')^2}{4Dt}}-e^{-\frac{(\xi+\xi')^2}{4Dt}}\right]d\xi' \qquad \text{(B.26)}$$

Pour $\xi=0$, cette équation donne bien une intégrale nulle quelle que soit la valeur de *t*, ce qui vérifie la condition limite $u(0,t)=0$ pour $t\geq 0$.

(B.26) est en tout point similaire à la solution proposée par Epstein [Epstein et al., 1950]. Cela permet de confirmer les différentes étapes de résolution présentées ici et notamment l'analogie entre les phénomènes thermiques et les phénomènes de diffusion.

Dans le milieu semi-infini, l'équation (B.26) peut être simplifiée en effectuant les changements de variables suivant, dans la première et la seconde partie de l'intégrale respectivement : $\frac{\xi-\xi'}{\sqrt{4Dt}}=\psi$, et $\frac{\xi+\xi'}{\sqrt{4Dt}}=\psi'$

Les limites d'intégration deviennent les suivantes :

Au lieu de $\xi'=\pm\infty$, $\quad\psi=\pm\infty=\psi'$

Au lieu de $\xi'=\pm 0$, $\psi=\pm\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}=\psi'$

Ainsi, (B.26) devient :

$$u(\xi,t)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left\{\int_{\psi=\frac{-\xi}{\sqrt{4Dt}}}^{-\infty}f\left(\xi+2\sqrt{Dt}\psi\right)e^{-\psi^2}d\psi-\int_{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty}f\left(2\sqrt{Dt}\psi'-\xi\right)e^{-\psi'^2}d\psi'\right\} \qquad \text{(B.27)}$$

Le nom de la variable d'intégration important peu, il devient intéressant d'effectuer le nouveau changement de variable suivant dans la première intégrale : $\psi'=-\psi$ et $d\psi'=-d\psi$
La relation précédente devient alors :

$$u(\xi,t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty}\left[f\left(\xi - 2\sqrt{Dt}\psi'\right) + f\left(2\sqrt{Dt}\psi' - \xi\right)\right]e^{-\psi'^2}\,d\psi' \tag{B.28}$$

A ce niveau de la résolution de l'équation différentielle, $f(\xi)$ doit obligatoirement être exprimé. On rappel que $f(\xi)$ défini la répartition de $u(\xi,t)$ lorsque *t = 0*, c'est à dire :

$$u(\xi,0) = (\xi + R_p)(C_\infty - g(\xi + R_p)) \tag{B.29}$$

avec $g(\xi + R_p) = g(r)$ représentant la répartition de la concentration suivant *r* au temps initiale.

On peut supposer qu'à *t = 0*, pour *r* relativement proche de la bulle, $g(r) = C_s$. On obtient alors :

$$f(\xi) = (\xi + R_p)(C_\infty - C_s) \tag{B.30}$$

En remplaçant $f(\xi)$ par son expression dans l'équation (B.28), on obtient :

$$\begin{aligned} u(\xi,t) &= -\frac{(C_\infty - C_s)}{\sqrt{\pi}}\int_{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty}\left[\left(\xi - 2\sqrt{Dt}\psi' + R_p\right) + \left(2\sqrt{Dt}\psi' - \xi + R_p\right)\right]e^{-\psi'^2}\,d\psi' \\ &= 2R_p\frac{(C_s - C_\infty)}{\sqrt{\pi}}\int_{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} e^{-\psi'^2}\,d\psi' \end{aligned} \tag{B.31}$$

En utilisant la relation de Chasles et par définition de la fonction *erf(x)*, on a :

$$\begin{aligned} u(\xi,t) &= 2R_p\frac{(C_s - C_\infty)}{\sqrt{\pi}}\left(\int_0^{\infty} e^{-\psi'^2}\,d\psi - \int_0^{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}} e^{-\psi'^2}\,d\psi'\right) \\ &= R_p(C_s - C_\infty)\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\psi'=\frac{\xi}{\sqrt{4Dt}}} e^{-\psi'^2}\,d\psi'\right) \end{aligned} \tag{B.32}$$

A présent, il ne reste plus qu'à exprimer $u(\xi,t)$ et ξ en fonction de *r* et *C(r,t)* :

$$u(\xi,t) = (\xi + R_p)(C(\xi,t) - C_\infty) \text{ et } \xi = r - R_p \tag{B.33}$$

Soit, dans (B.32)

$$C(r,t) = C_\infty + \frac{R_p(C_s - C_\infty)}{r}\left(1 - erf\left(\frac{r - R_p}{\sqrt{4Dt}}\right)\right) \tag{B.34}$$

Le passage mathématique entre la relation (5.16) et (5.17) vient d'être démontré.

REFERENCES

A

[Adrien, 2004] : **J. Adrien**, 'Optimisation des cycles thermiques appliqués aux fontes G.S. ferritiques vis à vis des propriétés de fatigue', *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon, 2004.

.

[Aliotti, 1996] : **A. Aliotti**, 'Caractérisation microstructurale des céramiques par analyse d'images', *Spectra Analyse*, Vol. 188, pp 34-37, 1996.

[Amon et al., 1984] : **M. Amon and C. D. Denson,** 'A Study of the dynamics of foam growth : analysis of the growth of closely spaced spherical bublles', *Polymer Engineering and science*, Vol 24 N°13, pp 1026-1034, 1984.

[Amon et al., 1986] : **M. Amon and C. D. Denson,** 'A study of the dynamics of foam growth : simplified analysis and experimental results for bulk density in structural results for bulk density in structural foam molding', *Polymer Engineering and science*, Vol 26 N°3, pp 255-267, 1986.

[Arefmanesh, 1991] : **A. Arefmanesh, S.G. Advani, E. E. Michaelides**, 'An accurate numerical solution for mass diffusion-induced bubble growth in viscous liquids containing limited dissolved gas', *International Journal of Heat Mass Transfert*, Vol. 35, N°7, pp 1711-1722, 1992.

B

[Baddeley et al., 2005] : **A. Baddeley, E.B. Vedel Jensen,** 'Stereology for statisticians', Chapman and Hall/CRC, ISBN 1-58488-405-3, 2005.

[Bailleul et al., 1996] : **J.L. Bailleul, G. Guyonvarch, B. Garnier, Y. Jarny and D. Delaunay**, 'Identification des propriétés thermiques de composites fibres de verre/resine thermodurcissables : application à l'optimisation des procédés de moulage', *Revue Générale de Thermique*, Vol. 35, N°409, pp 65-76, 1996.

[Bailleul et al., 2003] : **J.L. Bailleul, V. Sobotka, D. Delauunay, Y. Jarny**, 'Inverse algorithm for optimal processing of composite materials', *Composites : Part A*, Vol. 34, pp 695-708, 2003.

[Balay et al., 2004] : **C. Balay, Y. Grohens, I. Pillin**, 'Etat de l'art sur les matériaux composites biodegradables', *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, Vol. 14, pp 135-166, 2004.

[Bandara, 1986] : **U. Bandara**, 'A systematic solution to the problem of sample background correction in DSC curves', *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 31, pp 1063-1071, 1986.

[Bankoff, 1966] : **S.G. Bankoff**, 'Diffusion-controlled bubble growth', *Advances in chemical engineering*, Vol. 6, pp 1-60, 1966.

[Barrère et al., 1997] : **C. Barrère et F. Dal Maso**, 'Résine époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés', *Revue de l'institut français du pétrole*, Vol. 52, N°3, 1997.

[Bavard, 2004] : **K. Bavard**, 'Comportement et fatigue à haute température d'une fonte à graphite sphéroïdale', *Thèse de Doctorat*, Ecole des Mines d'Albi, 2004.

[Bellamy, 1975] : **L.J. Bellamy**, 'The infra-red spectra of complex molecules', *Springer*; 3rd edition, ISBN 0-41213-850-6, 1975.

[Billoët, 1993] : **J.L. Billoët**, 'Introduction aux matériaux composites à hautes performances', *Edition Broché*, 1993.

[Binétruy, (a)] : **C. Binétruy**, 'Physique du moulage des composites avancés : aspects théoriques', *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3718, pp 1-16.

[Binétruy, (b)] : **C. Binétruy**, 'Physique du moulage des composites avancés : applications', *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3719, pp 1-14.

[Boey et al., 1992] : **F.Y.C. Boey**, **and S.W. Lye** 'Void reduction in autoclave processing of thermoset composites', *Composites*, Vol. 23, N°4, pp 261-265, 1992.

[Boey, 1995] : **F.Y.C. Boey**, 'Humidity and autoclave pressure effect on the IFSS of a microwave cured epoxy-glass fiber composite', *Polymer Testing*, Vol. 14, pp 471-477, 1995.

[Bowles et al.,1992] : **K.J. Bowles and S. Frimpong,** 'Voids effects on the interlaminar shear strength of unidirectional graphite-fiber reinforced composites', *Journal of Composite Materials*, Vol 26, pp 1487-1509, 1992.

[Bouton, 2001] : **J. Bouton**, 'Les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontables', *Mesures*, Vol. 736, pp 81-86, 2001.

[Bréard, 1997] : **J. Bréard**, 'Matériaux composites à matrice polymère, modélisation numérique de la phase de remplissage du procédé R.T.M. et détermination expérimentale de la perméabilité d'un renfort fibreux', *Thèse de doctorat*, Université du Havre, 1997.

[Bréard et al., 2003] : **J. Bréard, A. Saouab, G. Bouquet**, 'Numerical simulation of void formation in LCM', *Composites : Part A*, Vol. 34, pp 517-523, 2003.

[Bruchon, 2004] : **J. Bruchon**, 'Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère', *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

[Buehler et al., 2000] : **F.U. Buehler, J.C. Seferis**, 'Effects of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials', *Composites : Part A*, Vol 31, pp 741-748, 2000.

[Buggy et al., 1996] : **M. Buggy, T. Temiimhan and O. Braddell**, 'curing of carbon fibre reinforced epoxy matrix composites', *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 56, pp 292-301, 1996.

C

[Campbell, 2004] : **F.C. Campel**, 'Manufacturing processes for advanced composites', *Edition Elsevier*, 2004.

[Castro et al., 1980] : **J.M. Castro and C.W. Macosko**, 'Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems', *SPE ANTEC*, Technical paper, pp 434 438, 1980.

[Chasserot-Golaz] : **S. Chasserot-Golaz**, 'Introduction à la microscopie confocale', *http://neurochem.u-strasbg.fr/5plateformes/la_microscopie_confocale.pdf.*

[Costa et al., 2001] : **M.L. Costa, S.F. Müller de Almeida, M.C. Rezende**, 'The influence of porosity on the ILSS of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates', *Composites Science and Technology*, Vol. 61; pp 2101-2108; 2001.

[Coster et al., 1989] : **M. Coster, J.L. Chermant**, 'Précis d'analyse d'images', *22° édition, Presses du CNRS*, Paris, ISBN 2-87682-020-X, 1989.

[Crank, 1975] : **J. Crank** , 'The Mathematics of diffusion', *Oxford University Press*, Second edition, ISBN 0 19 85 3344 6, 1975.

[Chrétien, 1986] : **G. Chrétien**, 'Matériaux composites', *Edition Technique et Documentation (Lavoisier)*, ISBN 2 85206 325 5, 1986.

[Cruz-Orive, 1976] : **L.M. Cruz-Oliver**, 'Particle size-shape distributions: the general spheroid problem', *Journal of Microscopy*, Vol 112, pp 153, 1978.

D

[Dehoff, 1962] : **R.T. Dehoff**, 'The determination of the size distribution of ellipsoidal particles from measurements made on random plane sections', pp 224-474, 1962.

[Dehoff, 2000] : **R.T. Dehoff**, 'Probes, population, samples, measurements and relations in stereology', *Image Analysis and Stereology*, Vol. 19, pp 1-8, 2000.

[De Vriendt, 1990] : **A.B. De Vriendt**, 'La transmission de la chaleur : la conduction (suite et appendices)', *Edition G. Morin*, Vol 1, tome 2, 1990.

[Didierjean, 2004] : **S. Didierjean**, 'Etude du comportement des matériaux composites carbone/époxy en environnement hygrothermique', *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2004.

[Divinis, 2005] : **N. Divinis, M. Kostoglou, T.D. Karapantsios, V. Bontozoglou**, 'Self-similar growth of a gas bubble induced by localized heating : the effect of temperature-dependent transport properties', *Chemical Engineering Science*; Vol. 60; pp 1673-1683; 2005.

E

[Epstein et al., 1949] : **P.S. Epstein and M.S. Plesset**, 'On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions', *Journal of Chemical Physics*, Vol. 18, N° 11, 1950.

F

[Fletcher, 1993] : **N.H. Fletcher**, 'Van der Waals' equation and nucleation theory', *Europeen Journal Physics*, Vol. 14, pp 29-35, 1993.

[Frishfelds et al., 2008] : **V. Frishfelds, T.S. Lundström, A. Jakovics**, 'Bubble motion through non-crimp fabrics during composites manufacturing', *Composites: Part A*, Vol. 39, pp 243-251, 2007.

G

[Gay, 2005] : **D. Gay**, 'Matériaux composites', *Edition Hermes Science*, 5ème édition, 2005.

[Gohorianu, 2008] : **G. Gohorianu**, 'Interaction entre les Defauts d'Usinage et la Tenue en Matage d'Assemblages Boulonnes en Carbone/Epoxy', *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2008

[Goueygou et al., 2009] : **M. Goueygou, Z. Lafhaj, F. Soltani**, 'Assessment of porosity of mortar using ultrasonic Rayleigh waves', *NDT&E International*, Vol. 42, pp 353-360, 2009.

[Gu et al., 2007] : **Y. Gu, Z. Zhang, M. Li and Y. Li**, 'Theoretical and experimental analysis on void formation in epoxy composite laminates', *ISTC 39*, Cincinnati, Ohio, Oct 29 - Nov 1 2007.

[Gutowski et al., Feb. 1987] : **T.G. Gutowski, T. Morigaki and Z. Cai**, 'The consolidation of laminate composites', *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, pp 172-187, Feb. 1987.

[Gutowski et al., Jul. 1987] : **T.G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery and S. Wineman**, 'Consolidation experiments for laminate composites', *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, pp 650-669, July 1987.

H

[Halley et al., 1996] : **P.J. Halley and M.E. Mackay**, 'Chemorheology of thermosets - an overwiew', *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, N°5, pp 593-609, 1996.

[Hamidi et al., 2005] : **Y. Hamidi, L. Aktas, M.C. Altan**, 'Three dimensional features of void morphology in resin transfer molded composites', *Composite science and technology*, Vol., pp, 2005

[Harper et al., 1987] : **B.D. Harper, G.H. Staab and R.S. Chen**, 'A note on the effects of voids upon the hygral and mechanical properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy', *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, pp 280-289, March 1987.

[Hoffmann et al., 1996] : **M. Hoffmann and D.J. Diaz**,'Characterization of fiber materials using metallographic and image analysis techniques', *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 17, no. 4, pp 68-75, 1996.

I

[Ivankovic et al., 2003] : M**. Ivankovic, L. Incarmnato, J.M. Kenny, L. Nicolais**, 'Curing Kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp 3012-3019, 2003.

J

[Jeong et al., 1994] : **H. Jeong, D.K. Hsu**, 'Experimental analysis of porosity induced ultrasonic attenuation and velocity change in carbon composites', *Ultrasonics*, Vol33, N°3, pp 195-203, 1995.

K

[Kamal et al., 1973] : **M.R. Kamala ns S. Sourour**, 'Kinetics and thermal characterization of thermoset cure', *Polymer engineering and science*, Vol. 13, N°1, pp 59-64, 1973.

[Kang et al., 2001] : **M.K. Kang, W.I. Lee, H.T. Hahn**, 'Analysis of vacuum bag transfer molding process', *Composites*: *Part A*, Vol 32, pp 1553-1560, 2001.

[Kardos et al., 1983] : **J.L. Kardos, M.P. Dudukovic, E.L. Mc Kagne and M.W. Lehman**, 'Void formation and transport during composite laminate processing: an initial model Framework', *Composite Materials: Quality Assurance and Processing*, ASTM STP 797, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp 96-109, 1983.

[Kardos et al., 1986] : **J.L. Kardos and M.P. Dudukovic**, 'Void growth and resin transport during processing of thermosetting – matrix composites', *Advances in Polymer Science*, Vol. 80, p 101-123, 1986.

[Kardos, 1997] : **J.L. Kardos**, 'Advanced Composites Manufacturing', *Advanced Composites Manufacturing*, edited by T.G. Gutowski, pp 43-81, 1997.

[Karkanas et al., 2000(a)] : **P. I. Karkanas, I. K. Partridge**, 'Cure modelling and monitoring of Epoxy/Amine resin systems. I. Cure kinetics modeling', *Journal Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp 1419-1431, 2000.

[Karkanas et al., 2000(b)] : **P. I. Karkanas, I. K. Partridge**, 'Cure modelling and monitoring of Epoxy/Amine resin systems. II. Network formation and chemoviscosity modeling', *Journal Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp 2178-2188, 2000.

[Kingery et al., 1975] : **W.D. Kingery, .K. Bowen, D.R. Uhlmann**, 'Introduction to ceramics', *Wiley-Interscience publication*, 2nd Edition, ISBN 0-471-47860-1, 1032 p, 1975.

[Kretzschmar et al., 1989] : **K. Kretzschmar and K.W. Hoffmann**, 'Effect of heat capacity changes on the DSC bas line at the curing of epoxy resins', *Thermochimica Acta*, Vol. 151, pp 233-240, 1989.

[Kwak et al.., 1998] : **H.Y. Kwak and Y.W. Kim**, 'Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions', *International Journal of Heat mass transfer*; Vol. 41 N°4-5; pp 757-767; 1998.

L

[Larochette, 2007] : **M. Larochette** 'Mousses de polymères : étude des procédés de synthèse et de mise en forme', *Thèse de doctorat*, Université de Pau, 2007.

[Laza et al., 2005] : **J.M. Laza, J.L. Vilas, F. Mijangos, M. Rodriguez, L.M. Leon**, 'Analysis of the crosslinking process of epoxy-phenolic mixtures by thermal scanning rheometry', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, pp 818-824, 2005.

[Ledru et al., 2008] : **Y. Ledru, R. Piquet, F. Schmidt, L. Michel, G. Bernhart**, 'Modeling of Void Growth Mechanisms During the Manufacturing of Composite Laminates', *Proc. of the 9th FPCM*, Vol. 1, 2008'

[Ledru et al., 2009] : **Y. Ledru, R. Piquet, F. Schmidt, L. Michel, G. Bernhart**, 'Quantification 2-D et 3-D de la Porosité par Analyse d'Image dans les Matériaux Composites Stratifiés Aéronautique', *Proc of JNC16*, 2009.

[Lee et al., 1982] : **W.I. Lee, A.C. Loos and G. S. Springer**, 'Heat of reaction, degree of cure, and viscosity of Hercules 3501-6 resin', *Journal of Composite Materials*, Vol. 16, pp 510-520, 1982.

[Lee et al., 1996] : **J.G. Lee and R.W. Flumerfelt**, 'A refined approach to bubble nucleation and polymer foaming process : dissolved gas and cluster size effects', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 184, pp 335-348, 1996.

[Lee et al., 2000] : **C.L. Lee and K.H. Wei**; 'Curing kinetics and viscosity change of a two-part epoxy resin during mold filling in resin-transfer molding process', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 77, pp 2139-2148, 2000.

[Lelli et al., 2009] : **G. Lelli, A. Terenzi, J.M. Kenny, L. Torre,** 'Modeling of the chemo-rheological behavior of thermosetting polymer nanocomposites', *Polymer Composites*, pp 1-12, 2009.

[Li et al., 1999] : **M. Li, S. Ghosh, O. Richmond, H. Weiland, T.N. Rouns**, 'Three dimensional characterization and modeling of particle reinforced metal matrix composites: part I quantitative description of microstructural morphology', *Materials Science and Engineering*; Vol. A265; pp 153-173; 1999.

[Liu et al., 1999] : **Y. Liu, R.M. German, R.G. Lacocca**, 'Microstructure quantification procedures in liquid-phase sintered materials', *ACTA Materialia*, Vol. 47 N°3, pp 915-926; 1999.

[Liu et al., 2004] : **L. Liu, B. Zhang, D. Wang**, 'Void content in carbon/epoxy composites and its effects on flexural properties', *49th International Sampe Symposium and Exhibition*, pp 254-261, 2004.

[Liu et al., 2006 (a)] : **L. Liu, B. Zhang, D. Wang, Z. Wu**, 'Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates', *Composite Structure*, Vol. 73, pp 303-309, 2006.

[Liu et al., 2006 (b)] : **S. Liu, E. Guo, V.M. Levin, F. Liu, Y.S. Petronyuk, Q. Zhang**, 'Application of pulse acoustic microscopy technique for 3D imaging bulk microstructure of carbon fiber-reinforced composite', *Ultrasonics*, 2006.

[Loos et al., 1979] : **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.

[Loos et al., 1983] : **A.C. Loos. and G.S. Springer**, 'Curing of epoxy matrix composites', *Journal of Composite Materials*, Vol. 17, p135-169, March 1983.

[Lundström, 1996] : **T.S. Lundstrom**, 'Bubble transport through constricted capillary tubes with application to resin transfer molding', *Polymer Composites*, Vol 17, N°6, pp 770-779 1996

M

[Marlaud, 2004] : **T. Marlaud**, 'Influence des paramètres de polymérisation sur la porosité dans les composites de troisième génération', *Stage de DEA*, ENSIACET, Toulouse, 2004.

[Mascaro, 2006] : **B. Mascaro**, 'Caractérisation ultrasonore de la porosité dans les composites', *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse, 170p, 2006.

[Mercier, 2006] : **J. Mercier**, 'Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites', *Thèse de doctorat*, Ecole des Mines de Paris, 2006.

[Montserrat et al., 1999] : **S. Monserrat and I. Cima**, 'Isothermal curing of an epoxy resin by alternating differential scanning calorimetry', *Thermochimica Acta*, Vol. 330, pp 189-200, 1999.

[Mounif et al., 2006] : **E. Mounif, V. Bellenger, A. Tcharkhtchi**, 'Diagramme Temps-température-Transformation (TTT) du système réactif thermodurcissable (DGEBA-DETDA). Domaine de rotomoulabilité', *Matériaux & Techniques*, Vol. 94, pp 345-354, 2006.

[Msallem et al., 2008] : **Y.A. Msallem, N. Boyard, F. Jaquemin, A. Poitou, D. Delaunay, S. Chatel**, 'Identification of thermal and rheological properties of an aeronautic epoxy resin-simulation of residual stresses', *ESAFORM 2008*, Symposium MS10 : Structure and properties of polymers.

[Msallem et al., 2009] : **Y.A. Msallem, F. Jaquemin, N. Boyard,, A. Poitou, D. Delaunay, S. Chatel, '**Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites', *Composites : Part A*, doi : 10.1016/j.compositesa.2009.09.025, 2009.

[Müller de Almeida et al., 1994] : **S.F. Müller de Almeida and Z. dos S Nogueira Neto,** 'Effect of void content on the strength of composite laminates', *Composite Structures*, Vol 28, pp 139-148, 1994.

N

[Naganuma et al, 2009] : **T. Naganuma, K. Naito, J. Kyono, Y. Kagawa**, 'Influence of prepreg conditions on the void occurrence and tensile properties of woven glass fiber-reinforced polyimide composites', *Composites Science and Technology*, Vol 69, pp 2428-2433, 2009.

[Nutt et al.] : **S. Nutt, J. Boyd**, 'Advanced composites for aerospace – New materials developments : Out-of-Autoclave processing with Vacuum-Bag-Only (VBO) Prepregs', *Présentation Power Point*, 48 p.

O

[Olivier, 1994] : **P. Olivier,** 'Etude des contraintes résiduelles de cuisson dans les stratifiés carbone / époxy en relation avec les cycles de polymérisation', *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 270p, 1994.

[Olivier et al., 1995] : **P. Olivier, J.P. Cottu et B. Ferret,** 'Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates', *Composites*, Vol. 26 N°7, p 509, 1995.

P

[Patel et al., 1996 (a)] : **N. Patel, J.L. Lee,** 'Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part I : Wettability analysis', *Polymer Composites*, Vol 17 N°1, pp 96-103, 1996.

[Patel et al., 1996 (b)] : **N. Patel, J.L. Lee,** 'Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II : Model development and implementation', *Polymer Composites*, Vol 17 N°1, pp 104-114, 1996.

[Payvar, 1987] : **P. Payvar**, 'Mass transfer controlled bubble growth during rapid decompression of a liquid', *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol 30, N° 4, pp 699-706, 1987.

[Pillai et al., 2004] : **K.M. Pillai and M.S. Munagavalasa**, 'Governing equations for unsaturated flow through woven fiber mat. Part 2. Non-isothermal reactive flows', *Composites: Part A*, Vol. 35, pp 403-415, 2004.

[Pillai, 2007] : **K.M. Pillai, T. Roy and C. Dulmes**, 'Experimental investigations of the unsaturated flow in liquid composite molding', *Workshop à l'IMFT*, Novembre 2007.

[Pitchoumani et al., 1996] : **R. Pitchumani, S. Ranganathan, R.C. Don, J.W. Gillespie, M.A. Lamontia**, 'Analysis of transport phenomena governing interfacial bonding and void dynamics during thermoplastic tow placement', *International Journal of Heat Mass Transfer*, Vol. 39, N°9, pp 1883-1897, 1996.

[Plo, 1992] : **Plo A., '**Influence du cycle de polymérisation sur la présence de porosités dans les stratifiés carbone/epoxyde', *Rapport de DEA*, Université Toulouse III, Paul Sabatier; 1992.

[Pomies et al., 1992] : **F. Pomies, L.A. Carlsson, D. Choqueuse, P. Davies** 'Dégradation de matériaux composites dans un environnement marin : nouveaux matériaux et méthodes d'essai', *La construction naval en composites*, IFREMER, Actes de colloques n°15, communication n°37, Paris, pp 384-396, 1992.

[Popineau, 2005] : **S. Popineau**, 'Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite', *Thèse de doctorat*, Ecole des Mines de Paris, 2005.

[Popineau et al., 2005] : **S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M.E.R. Shanahan**, 'Free/bound water absorption in an epoxy adhesive', *Polymer*, Vol 46, pp 10733-10740, 2005.

[Purslow, 1984] : **D. Purslow**, 'On the optical assessment of the void content in composite materials', *Composites*, Vol. 15, N°3, pp 207-210, 1984.

R

[Ranganathan et al., 1995] : **S. Ranganathan, S.G. Advani, M.A. Lamontia**, 'A non-isothermal process model for consolidation and void reduction during in-situ tow placement of thermoplastic composites', *Journal of composite materials*, Vol. 29, N°8, pp 1040-1062, 1995.

[Redon et al., 1997] : **C. Redon, L. Chermant, J.L. Quenec'h, J.L. Chermant**, 'Caractérisation par analyse d'images de la morphologie de bétons renforcés par des fibres de fonte amorphe', *Annales du bâtiment et des travaux public*, pp 37-53, 1997.

[Rivas-Enterrios et al., 2008] : **J. Rivas-Enterrios et P. Kohl**, 'Construction d'un diagramme psychrométrique de Mollier', *Le Bup*, N°901, Vol. 102, pp 226-232, 2008.

[Russ et al., 1999] : **J.C. Russ, R.T. Dehoff**, 'Practical Stereology', *2nd edition, Plenum Press*, New York, 1986, ISBN 0-306-46476-4.

S

[Saint-Martin, 2003] : **G. Saint-Martin**, 'Etude typologique des défauts structuraux générés au cours de la mise en forme par injection de composites à matrice thermostable renforcés par fibres de verre courtes', *Thèse de doctorat*, Ecole des Mines d'Albi; 2003.

[Schaefer, 1994] : **D.W. Schaefer**, 'Engineered porous materials', *A publication of the Materials Research Society : Bulletin MRS*, Vol 19, N°4, pp 14-17, 1994.

[Schell et al., 2006] : **J.S.U. Schell, M. Renggli, G.H. Van Lenthe, R. Müller, P. Ermanni**, 'Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure', *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 2016-2022, 2006.

[Shen et al., 1976] : **C. Shen and G. S. Springer**, 'Moisture absorption and desorption of composite materials', *Composite materials*, Vol. 10, pp 2-20, 1976.

[Shen et al., 2006] : **H. Shen, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand, L.C. Brinson**, 'Numerical modelling of pore size and distribution on foamed titanium', *Mechanics of materials*, Vol 38, pp 933-944, 2006.

[Schoeller, 1955] : **H. Schoeller**, 'Hydrogéologie'. Ecole Nationnale Supérieur du Pétrole, Technip, Paris, 2 vol, 443 p, 1955.

[Scriven, 1959] : **L.E. Scriven**, 'On the dynamics of phase growth', *Chemical Engineering Science*, 10, 1959.

[Scrivener, 1997] : **K.L. Scrivener**, 'Méthodes microscopiques dans la science du ciment et du beton', *World Cement*, pp 121-126, 1997.

[Shen et al., 2006] : **H. Shen, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand, L.C. Brinson**, 'Numerical modelling of pore size and distribution in foamed titanium', *Mechanics of Materials*, Vol 38, pp 933-944, 2006.

[Skordos et al., 2001] : **A.A. Skordos and I.K. Partridge**, 'Cure Kinetics modelling of epoxy resins using a non-parametric numerical procedure', *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, N°5, 2001.

[Souchier] : **C. Souchier**, 'Analyse d'image', *Techniques de l'Ingénieur*, traité Analyse et Caractérisation, p 855 – 1 à 15.

[Sourour et al., 1976] : **S. Sourour and M.R. Kamal**, 'Differential scanning calorimetry of epoxy cure : isothermal cure kinetics', *Thermochimica acta*, Vol. 14, pp 41-59, 1976.

[Stringer, 1989] : **L.G. Stringer**, 'Optimization of the wet lay up/vacuum bag process for the fabrication of carbon fibre epoxy composites wih high fibre fraction and low void content', *Composites*, Vol. 20, N°5, pp 441-452, 1989.

[Streven, 1986] : **P. Stroeven**, 'Stereology of concrete reinforced with short steel fibres', *Heron*, Vol 31, N°2, pp 15-28, 1986.

T

[Tang et al., 1987] : **J.M. Tang, W.I. Lee and G.S. Springer**, 'Effects of cure pressure on resin flow, voids and mechanical properties', *Journal of Composite Materials*, Vol 21, p 421-440, May 1987.

[Tcharkhtchi et al., 2000] : **A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu,** 'Water absorption characteristics of diglycidykether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks', *Polymer*, Vol. 41, pp 5777-5785, 2000.

[Theriault et al., 1999] : **R.P. Theriault, T.A. Osswald, J.M. Castro**, 'A numerical model of the viscosity of an epoxy prepreg resin system', *Polymer Composites*, Vol. 20, N°5, 1999.

[Tricart, 1994] : **J.L. Tricart**, « Caractérisation des roches réservoirs par analyse d'images pétrographiques », *Bulletin des Centres de Recherches Exploration–Production Elf-Aquitaine*, Vol 8, pp 207-217, 1994.

[Trochu et al., 2006] : **F. Trochu, E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane,** 'Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization', *Composites: Part A*, Vol 37, pp 890-902, 2006.

V

[Vaara et al., 2003] : **J. Vaara and M. Krogager**, 'Carbon fiber repreg improvements to avoid porosities in laminate', *35th ISTC (International sampe technical conference)*, Vol 35, 28 Sept - 2 Octo 2003.

[Veesler et al.] : **S. Veesler, D. Mangin, F. Puel**, 'Cristallisation', *Technique de l'ingénieur*, Ch Nucléation, J2710.

[Venerus et al., 1997] : **D.C. Venerus and N. Yala**, 'Transport analysis of diffusion induced bubble growth and collapse in viscous liquids', *AIChE Journal*, Vol. 43, N°11, 1997

[Venerus, 2001] : **D.C. Venerus**, 'Diffusion-induced bubble growth in viscous liquids of finite and infinite extent', *Polymer engineering and science*, Vol. 41, N°8, pp 1390-1398, 2001.

W

[Weitsman, 1990] : **Y.J. Weitsman**, 'A continuum diffusion model for viscoelastic materials', *Journal of Physic Chemical*, Vol 94, pp 961-968, 1990.

[Weitsman, 2002] : **Y.J. Weitsman, Y.J. Guo,** 'A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites', *Composites Science and Technology*, Vol 62, pp 889-908, 2002.

[Weitsman, 2006] : **Y.J. Weitsman,** 'Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage', *Composites : Part A*, Vol. 37, pp 617-623, 2006.

[White et al., 1996] : **S.R. White and Y.K. Kim**, 'Staged curing of composite materials', *Composites part A*, Vol 27A, N° 3, pp 219-227, 1996.

[Wisnom et al., 1996] : **M.R. Wisnom, T. Reynolds and N. Gwilliam,** 'Reduction in ILSS by discrete and distributed Voids', *Composites Science and Technology*, 56, pp 93-101, 1996.

[Wood et al., 1994] : **J.R. Wood, M.G. Bader, '**Void control for polymer-matrix composites (1) : theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles', C*omposites Manufacturing*, Vol 5 n° 3., pp 139-147,1994.

Y

[Yamaleev et al., 2006] : **N. Yamaleev, R. Mohan**, 'Effect of the phase transition on intra-tow flow behavior and void formation in liquid composite molding', *International journal of multiphase flow*; Vol 32; pp 1219-1233; 2006.

[Yang et al., 2006] : **J. Yang, Y. Jia, S. Sun, D. Ma, T. Shi, L. An,** 'Mesoscopic simulation of the impregnating process of unidirectional fibrous preform in resin transfer molding', *Materials Science and Engineering*, pp 515-520, 2006.

[Yokota,1978] : **M.J. Yokota**, 'Process controlled curing of resin matrix composites', *Sample Journal*, p11-17, July/Augus, 1978.

[Yousefi et al., 1997] : **A. Yousefi, P.G. Lafleur and R. Gauvin**, 'Kinetics studies of thermoset cure reactions: a review', *Polymer Composites*, Vol. 18, N°2, 1997.

[Yoshida et al., 1986] : **H. Yoshida, T. Ogasa and R. Hayashi,** 'Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP', *Composites Science and Technology*, Vol 25, pp 3-18, 1986.

Z

[Zhang et al., 2004] : **B. Zhang, L. Liu, D. Wang**,' Influences of processing conditions on porosity for the autoclave cure of composites', *SAMPE 2004*, Long Beach, CA May 16-20 2004.

Liste des figures

Figure 1.1 : Description des différentes opérations du procédé mécanique d'étirage permettant la fabrication des fibres de verre [Billoët, 1993]. 7
Figure 1.2 : Schéma du principe de fabrication des fibres de carbone à base de PAN [Billoët, 1993]. 7
Figure 1.3 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores. 13
Figure 1.4 : Variation relative de l'ILSS en fonction du taux de porosité pour des matériaux composites carbone/époxy. 14
Figure 1.5 : (a) Pourcentage volumique de porosité en fonction du coefficient d'absorption ultrasonore, (b) Logarithme de la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire en fonction du logarithme du coefficient d'atténuation ultrasonore [Costa et al., 2001]. ... 15
Figure 1.6 : Formation des macro et micro porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort [Trochu et al., 2006] : (a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante. 17
Figure 1.7 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques donnant la position du front d'une huile silicone injectée de manière 'demi-sphérique' dans un renfort anisotrope [Trochu et al., 2006]. 18
Figure 1.8 : (a) machine automatique à placement de nappes, (b) Tête de la machine à placement de fibres. 18
Figure 1.9 : Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe [Veesler et al.]. 20
Figure 1.10 : Représentation schématique d'une bulle à l'équilibre placée au sein d'un fluide. 23
Figure 1.11 : Vitesse de dissolution de la bulle en fonction de son rayon initial [Wood et al., 1994.] 24
Figure 1.12 : Effet de la dépression et de la pression hydrostatique exercée lors de la polymérisation sur la taille et le taux volumique des porosités contenues dans un stratifié. 25
Figure 1.13 : Evolution de la taille d'une porosité en fonction de la pression hydrostatique, de la pression de vide, de la température et de la composition des molécules diffusantes. . 28
Figure 1.14 : Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée. Le graphe présenté correspond à des séries successives de C-Scan, avec F, D et B les réponses respectives données par la réflexion de l'onde sur la surface, l'intérieur et le fond de la pièce [Liu et al., 2006]. 31

Figure 2.1 : Rouleaux de nappe unidirectionnelle de fibres de carbone préimprégnées de résine époxyde R1 36
Figure 2.2 : Prépolymère bifonctionnel. 38
Figure 2.3 : Prépolymère trifonctionnel. 38
Figure 2.4 : Prépolymère tétrafonctionnel. 38
Figure 2.5 : Durcisseur. 38
Figure 2.6 : Procédé d'imprégnation par voie hot melt indirect ou voie film du renfort unidirectionnel en fibre de carbone par la résine R1. 39
Figure 2.7 : Evacuation des cavités gazeuses créées lors du drapage grâce à la pression de vide et à l'imprégnation en surface des plis de préimprégné [Nutt et al.]. 40
Figure 2.8 : Equipement utilisé pour faire les analyses DSC. 48

Figure 2.9 : Détermination de l'énergie massique dégagée lors de la réaction de polymérisation totale d'un échantillon de résine R1. 49
Figure 2.10 : Enthalpie de réaction en fonction de la température isotherme imposée et du temps. 50
Figure 2.11 : Vitesse de réaction en fonction du temps aux différentes températures d'isothermes imposées. 51
Figure 2.12 : Taux d'avancement de réaction calculés en fonction du temps pour les différentes températures imposées. 52
Figure 2.13 : Taux d'avancement de la réaction en fin de cuisson isotherme à différentes températures. 53
Figure 2. 14 Détermination par régression linéaire des paramètres de la loi d'Arrhenius intervenant dans le modèle cinétique modifié de Kamal Sourour. 54
Figure 2.15 : Comparaison des vitesses de réaction théoriques et expérimentales en fonction du temps et des différentes températures d'isothermes imposées. 55
Figure 2.16 : Comparaison des taux de réticulation théoriques et expérimentaux obtenus en fonction du temps et des différentes températures d'isothermes imposées. 55
Figure 2.17 : Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux décrivant le taux de réticulation de la polymérisation en fonction du temps et de la température. 56
Figure 2.18 : rhéomètre utilisé pour effectuer les relevés de la viscosité de la résine R1 en fonction de la température. 57
Figure 2.19 : Viscosité de la résine R1 en fonction du temps et de la température isotherme imposée. 58
Figure 2.20 : Viscosité de la résine R1 en fonction du taux d'avancement de la réaction chimique de polymérisation : détermination de taux de réticulation α_{gel} lors de la gélification. 59
Figure 2.21 : Régression linéaire permettant de déterminer les coefficients de la loi rhéologique du modèle de Castro Macosko modifié. 61
Figure 2. 22 : Régression linéaire non satisfaite pour déterminer la valeur des coefficients C1 et C_2. 62
Figure 2.23 : Détermination des constantes C1 et C2 à partir des données rhéologiques obtenues lors d'un balayage en température (3°C/min). 63
Figure 2.24 : comparaison entre la viscosité modélisée et les données rhéologiques obtenues expérimentalement. 64
Figure 2.25 : Comparaison entre le comportement rhéologique de la résine déterminé à l'aide du modèle de Castro Macosko modifié et les mesures expérimentales. 65

Figure 3.1 : Découpe d'un pli dans lequel les fibres seront orientées à – 45°. 70
Figure 3.2 : Configuration de compactage. 70
Figure 3.3 : Propagation Fickienne de l'eau au sein d'un réseau polymère [Hamidi et al., 2005]. 73
Figure 3.4 : Hydrolyse de la fonction glycidyl en un groupement moléculaire –diol. 73
Figure 3.5 : Représentation schématique des éprouvettes utilisées pour étudier la diffusion de l'humidité dans les préimprégnés. 74
Figure 3.6 : Caractéristiques d'une courbe d'absorption suivant un mécanisme de diffusion fickien. 75
Figure 3.7 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétique d'absorption d'eau non fickienne [Weitsman, 2006]. 77
Figure 3.8 : Reprise hydrique des éprouvettes de (a) F1/R1 et (b) F2/R1, en fonction de la température et du taux d'humidité relatif. 82

Figure 3.9 : détermination de la relation permettant de calculer le pourcentage massique d'eau absorbée par une éprouvette en fonction du pourcentage d'humidité relative imposé lors de la campagne d'essai. 84
Figure 3.10 :Représentation des pourcentages massiques d'eau absorbée en fonction de la racine carré du temps. 86
Figure 3.11 : Reprise hydrique en fonction du temps du préimprégné à 20°C et 50% d'humidité. 87
Figure 3.12 . Spectres infrarouges obtenus sur des matériaux sains(non vieillis) et des matériaux vieillis(170h à 40°C et 95% HR). 90
Figure 3.13 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et thermocalorimétriques obtenues pour des échantillons de F1/R1 (a), et F2/R1 (b), prélevés à différents moments du vieillissement humide. 92
Figure 3.14 : Taux volumique de porosité après polymérisation en fonction des conditions de vieillissement humides imposées aux préimprégnés. 95
Figure 3.15 : Photographie d'une coupe d'éprouvette de 32 plis de préimprégné drapés sans compactage (a) et avec un compactage tous les 4 plis (b). 97
Figure 3.16 : Montage tribologique utilisé pour mesurer les épaisseurs des éprouvettes au micromètre près. 99
Figure 3.17 : Quadrillage de l'éprouvette par treize points de mesures. 100
Figure 3.18: Influence de la séquence d'empilement et du compactage sur l'emprisonnement de bulles d'air aux interplis lors du drapage. 101
Figure 3.19 : Micrographies représentatives de l'état de surface du préimprégné F1/R1 (a) et F2/R1 (b). 102
Figure 3.20 : Influence de la valeur de la dépression exercée lors du compactage sur l'épaisseur de l'éprouvette. 103
Figure 3.21 : Exemple de marouflage caractéristique utilisé pour une polymérisation à l'autoclave. 105
Figure 3.22 : Schématisation de l'évacuation transverse et latérale des matières volatiles. 107
Figure 3.23: Solutions technologiques proposées pour rendre le cadre de coffrage de la pièce perméable à la résine e au gaz : (a) alternance de liège et de mosite ; (b) alternance de grillage PTFE et de mosite. 108

Figure 4.1 : Diamètre de Férêt. 117
Figure 4.2 : Estimation des distributions de critères représentatifs de la porosité par une loi log-normale. (a) T700/M21 Etuve. (b) IMS/977-2. (c) T800S/M21 [Mascaro, 2006]. . . 119
Figure 4.3. Interaction de l'indicateur avec la structure 3-D pour créer des évènements [Russ et al., 1999]. 121
Figure 4.4. Algorithme d'optimisation de l'extrapolation d'une distribution 2-D à une distribution 3-D [Liu et al., 1999]. 124
Figure 4.5 : Différentes plaques dans lesquelles sont prélevés les échantillons analysés : Plaque A = 8 plis F1/R1, plaque à fort taux de porosité, plaque B = 8 plis F1/R1, conception dans les conditions industrielles, plaque C = 32 plis F1/R1, conception dans les conditions industrielles, plaque D = 32 plis F2/R1, conception dans les conditions industrielles. 125
Figure 4.6. : Dimensions des échantillons : exemple d'un échantillon prélevé avec une coupe parallèle à la direction 0° des fibres. 126
Figure 4.7 : Premier échantillonnage défini avec un angle de coupe $\theta = 0°$, et optimisation de celui-ci en orientant la coupe suivant un angle $\theta = 22{,}5°$. 127
Figure 4.8. Montage utilisé pour les différentes sections. 128

Figure 4.9 : Défaut dans la détection de la porosité sur une image prise à partir d'un MEB. 129
Figure 4.10 : Stratégie adoptée pour la prise d'image. 130
Figure 4.11 : Définition de la surface de l'échantillon sur laquelle va porter l'analyse. 131
Figure 4.12 : Conversion de l'image couleur en image à niveau de gris. 132
Figure 4.13 : Valeur correcte de seuillage. 132
Figure 4.14 : Identification et quantifiaction des différentes phases composant un stratifié carbone époxy : (a) bleu = fibres de carbones,(b) rouge = matrice;(c) vert = porosité. 133
Figure 4.15 : Détermination de la valeur du seuil la mieux adaptée pour segmenter l'image et sélectionner les défauts. 134
Figure 4.16 : Distribution granulométrique des aires des porosités détectées dans les 2 éprouvettes prélevées au sein de l'éprouvette A. 138
Figure 4.17 : Distribution granulométrique de Korcak pour l'éprouvette A. 139
Figure 4.18 : Position au sein d'une éprouvette des échantillons analysés. 140
Figure 4.19 :Taux volumiques de porosité mesurés par analyse d'image en fonction du filtre utilisé pour supprimer les plus petites particules détectées. 143
Figure 4.20: Taux volumique de porosité en fonction du lieu de prélèvement de l'échantillon et du numéro de l'éprouvette. 144
Figure 4.21 : Distribution granulométrique des porosités en fonction de leurs aires et en fonction de l'éprouvette considérée. 145
Figure 4.22 : distributions de Korcak représentatives de chaque distribution granulométrique correspondant à chaque éprouvette. 146
Figure 4.23 : distribution de Korcak des deux échantillons prélevés par éprouvette. 148
Figure 4.24 : Exemple de représentation tridimensionnelle de la porosité obtenue à l'aide de la microscopie confocale. 151
Figure 4.25 : Section et reconstitution tridimensionnelle de la structure interne de l'échantillon. 152

Figure 5.1 : Représentation schématique de la porosité. 155
Figure 5. 2. Schéma de la bulle au sein de la résine. 156
Figure 5.3: Surface d'équilibre thermodynamique de la bulle en fonction de son rayon, de sa pression interne et de sa pression externe. 158
Figure 5.4 : Variation du rayon de la porosité en fonction de la température, de la pression et de la viscosité de la résine lors d'un cycle de polymérisation. 162
Figure 5.5: Variation du rayon de la porosité au cours du cycle de cuisson 164
Figure 5.6 Schéma de la bulle de gaz au sein de la résine pour le modèle de la diffusion. .. 165
Figure 5.7 : Rayon de la porosité calculé à l'aide du modèle précédemment développé (bleu), et comparé par rapport à celui calculé en utilisant le modèle de Kardos [Kardos et al., 1986] en vert, et de Wood [Wood et al., 1994] en rouge. 170
Figure 5.8 : Organigramme décrivant l'algorithme utilisé pour résoudre le couplage des équations (5.30) et (5.31). 175
Figure 5.9 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes. 176
Figure 5.10 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes. La pression hydrostatique est appliquée en début de cycle de réticulation 177
Figure 5.11 : Rayon de la porosité en fonction du temps, de la pression, de la température, de la viscosité de la résine et des concentrations en espèces diffusantes. La pression

hydrostatique est appliquée en début de cycle de réticulation et le cycle de température est sans palier de gel. 179
Figure 5.12 : Fenêtre d'application de la pression en fonction de la température appliquée au système [Yokota, 1978]. 182
Figure 5.13 : Coupe transverse du dispositif expérimental imaginé et représenté à l'aide du logiciel CatiaV5® 184
Figure 5. 14 : Dispositif expérimental utilisé pour suivre le comportement d'une bulle de gaz placée dans un fluide visqueux soumis aux températures et pressions imposées lors de la réticulation d'un stratifié. 184

Figure A.1 : principe de fonctionnement d'un microscope CLSM (Confocal Laser Scanning Microscope) [Chasserot-Golaz] 193
Figure A.2 : Exemple de représentation tridimensionnelle de la porosité obtenue à l'aide de la microscopie confocale. 194
Figure A.3 : Dispositif expérimental de tomographie X haute résolution [Adrien, 2004] 195
Figure A.4 : Section et reconstitution tridimensionnelle de la structure interne de l'échantillon. 197

Tableau 1.1 : Catégories de fibres de Carbone selon leurs caractéristiques mécaniques (fibres seules). 8
Tableau 1.2 : Classification des procédés de fabrication des composites. 11

Tableau 2.1 : Résultats des essais physico-chimiques effectués sur les préimprégnés avant polymérisation. 43
Tableau 2.2 : Teneur massique et volumique de résine, de fibre et de porosité dans les stratifiés. 44
Tableau 2.3 : Enthalpies de réaction évaluées lors des essais isothermes. 51
Tableau 2.4 : Taux de réticulation maximal atteint en fonction de la température imposée... 52
Tableau 2.5 : Valeurs des paramètres cinétiques intervenant dans le modèle cinétique modifié de Kamal Sourour appliqué à notre résine. 54
Tableau 2.6 : Taux de réticulation de la résine évalué au départ des mesures rhéologiques. 59
Tableau 2.7 : Coefficients directeurs et ordonnées à l'origine des différentes régressions linéaires permettant de déterminer les constantes intervenants dans le modèle de Castro/Macosko modifié. 61
Tableau 2.8 : Comparaison des valeurs des coefficients intervenants dans la loi rhéologique : différence entre méthode directe et méthode inverse. 63

Tableau 3.1 : récapitulatif des différentes conditions de vieillissement humides considérées. 79
Tableau 3.2 : Masse à saturation estimée au bout d'une semaine de V.H., par matériau pour chaque campagne d'essai. 83
Tableau 3.3 : Détermination des coefficients de diffusion des molécules d'eau en fonction des conditions de vieillissement humide imposées et du type de matériau. 85
Tableau 3.4 : détermination des coefficients thermiques intervenant dans la loi d'Arrhenius dictant la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la température. 85
Tableau 3.5 : Pourcentage massique d'eau liée dans les éprouvettes séchées au dessiccateur en fonction des conditions thermiques et hygrométriques imposées lors du VH. 88
Tableau 3.6 : Pourcentage de groupements moléculaires glycidyls inhibés par l'humidité lors du vieillissement humide. 93
Tableau 3.7 : Récapitulatif du plan d'expérience utilisé pour comprendre l'effet du compactage sur la présence de porosité. 98

Tableau 3.8 : détermination des épaisseurs des protecteurs d'un pli élémentaire et d'un empilement théorique de 8 plis de préimprégné F1/R1 et F2/R1. 100
Tableau 3.9 : Taux de porosité contenu au sein d'éprouvettes polymérisées en fonction de la nature de l'absorbeur placé dans le marouflage. 109
Tableau 3.10 : Taux de porosité contenu au sein d'éprouvettes polymérisées en fonction de la nature du cadre de coffrage. 111

Tableau 4.1 : Evènements produits par les interactions des indicateurs avec les caractéristiques de la structure du matériau [Russ et al., 1999], [Dehoff, 2000]...... 120
Tableau 4.2 : Volume d'échantillon analysé par configuration différentes de plaque...... 128
Tableau 4.3 : Taux surfacique de porosité en fonction de la valeur du seuil choisie lors de l'étape de seuillage...... 133
Tableau 4.4 : Taux surfacique de porosité par échantillons et par coupes pour la plaque A. 136
Tableau 4.5 : Taux volumique de porosité par plaque analysée. 137
Tableau 4.6 : Caractéristiques des plaques de 32 pli en F2/R1 analysées par attaque acide. 141
Tableau 4.7: Comparaison entre les taux volumiques de porosité mesurés par attaque acide et ceux évalués par analyse d'image...... 142

NOMENCLATURE

a	Coefficient de Castro Macosko
A_A	Taux surfacique de la porosité
A_p	Aire de la porosité
α	Taux de réticulation
α_{gel}	Taux de réticulation au temps de gel
α_{max}	Taux maximal de réticulation (fonction de la température)
C	Concentration en espèce diffusante dans la résine
C_∞	Concentration en espèce diffusante dans la résine loin de la bulle
C_{sat}	Concentration à saturation en espèce diffusante dans la résine
C_1	Constante de Williams-Landel-Ferry
C_2	Constante de Williams-Landel-Ferry
D	Coefficient de diffusion
D_0	Coefficient de diffusion à la température de référence T_{ref}
ΔG	Enthalpie libre
E_a	Energie d'activation
η	Viscosité
η_g	Viscosité au temps de gel
γ_{LV}	Tension de surface entre le gaz et la résine
h	Epaisseur de l'éprouvette
$(HR\%)$	Pourcentage d'humidité relative dans l'air
k	Constante de Boltzmann
m	Masse de gaz au sein de la bulle
$m_{eau}(\infty)$	Masse d'eau absorbée par le préimprégné à saturation
M_{gaz}	Masse molaire du gaz dans la bulle
$n_{rhéo}$	Ordre de la réaction chimique de réticulation
p_{air}	Pression partielle d'air dans la bulle
p_g	Pression du gaz dans la bulle
p_{go}	Pression initiale du gaz dans la bulle
p_{H20}	Pression partielle de vapeur d'eau dans la bulle
$p_{H2O}^{sat}(T_{ref})$	Pression de vapeur saturante à la température de référence
p_{imp}	Pression exercée sur la résine
R	Coordonnée radiale du système bulle/résine
R_{p0}	Rayon initial de la bulle
R_b	Constante universelle du gaz parfait
R_p	Rayon de la porosité
$\dot{R}_p$	Vitesse de variation du rayon de la bulle
R_∞	Rayon de la boule de résine entourant la bulle de gaz
T	Temps
T	Température
T_0	Température initiale
T_{ref}	Température de référence
T_{g0}	Température de transition vitreuse de la résine non réticulée.
$V_{éprouvette}$	Volume de l'éprouvette

V_0	Taux volumique de porosité dans une pièce
W_r	Taux massique de résine dans le préimprégné
x_{H2O}	Fraction molaire d'eau dans le mélange gazeux au sein de la bulle
β	Paramètre d'ajustement
ρ_f	Masse volumique des fibres
ρ_r	Masse volumique de la résine
φ	Taux d'humidité relative de l'air au contact de la résine
Ψ	Pourcentage de molécule d'eau libre par rapport à la quantité de molécule d'eau absorbée

Doctorat de l'Université de Toulouse
Délivré par l'INPT - Ecole doctorale MEGeP
Spécialité : Génie Mécanique, Mécanique et Matériaux
Date de soutenance : 14/12/2009
Yohann LEDRU

ETUDE DE LA POROSITE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES AERONAUTIQUES

Résumé :
La mise en oeuvre des préimprégnés unidirectionnels à fibre de carbone et résine époxyde est une étape fondamentale pour la conception de pièces structurales aéronautiques. Elle influe directement sur la qualité de la pièce et notamment sur la quantité de défauts poreux qu'elle renferme. Ainsi, deux phénomènes de création de la porosité ont été identifiés expérimentalement : l'un mécanique, l'autre thermodynamique. Une fois créés, ces défauts peuvent être extraits hors de la pièce si le marouflage et le cycle de polymérisation favorisent cette évacuation gazeuse. Les effets sur la porosité de la température et de la pression imposées pendant la réticulation de la résine sont modélisés en prenant en compte les phénomènes thermo-diffuso-mécaniques entre la résine et la bulle de gaz. Un protocole expérimental reposant sur l'analyse d'image a été développé afin de quantifier le plus précisément possible le taux volumique de porosité, ainsi que leurs tailles et leurs localisations.

Mots clés : matériau composite, préimprégné, porosité, modélisation, analyse d'image, diffusion.

VOIDS IN AERONAUTICAL COMPOSITE LAMINATES

Abstract :
Long fiber reinforced epoxy matrix composite laminate manufacturing process is divided into several stages. The most critical one is the polymerization stage. If not optimized, defects in the bulk material such as voids can occur. The aim of this work is to investigate the void formation and evolution processes in order to improve the thermoset laminates quality in minimizing the void ratio. Two phenomena causing void formation have been identified. The first is the mechanical entrapment of gas bubbles between prepreg plies during the lay up. Second is a thermodynamical one. Solvents and humidity absorbed by the prepreg during its manufacturing can be evaporated by increasing the temperature. Then, it has been shown that the vaccum bag lay up permeability in combination with the vaccum pressure could favour the gas washing out. In parallel, thermo-mechanical and diffusion models are coupled to obtain an accurate void size prediction along temperature and pressure applied during the polymerisation. In fact, these two parameters induce variations of the gas bubble radius inside resin. The first experimental results seem to validate qualitatively the calculated void size behaviour. Indeed, hydrostatic pressure imposed during polymerization plays a very important role on gas bubble shrinkage. Finally, a new experimental setup using image analyses has been developed to measure as accurate as possible the volume void ratio. Under specific conditions, stereology allows to extrapolate 2D results to 3D ones. Void ratios obtained with this method are in good agreement with acid digestion results. Complementary morphometric studies on void shapes have given new information about the heterogeneous void distribution in the specimen and also on the statistical void size distribution versus polymerization conditions.

Keywords : composite materials, prepreg, void, modeling, image analyses, diffusion.

DMSM (Département Mécanique des Structures et Matériaux)
ISAE BP 54032
31055 TOULOUSE Cedex 4

CROMeP (Centre de recherche Outillages, Matériaux et Procédés)
Campus Jarlard
81013 ALBI Cedex 09