HAL
open science

Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide

Anaïs Farrugia

To cite this version:

Anaïs Farrugia. Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide. Autre. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2013. Français. NNT : 2013EMAC0002 . tel-00977974

HAL Id: tel-00977974

https://theses.hal.science/tel-00977974

Submitted on 11 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

---

Présentée et soutenue par :
Anaïs FARRUGIA

le lundi 9 décembre 2013

Titre :

Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide

---

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader (EA814), site de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur(s) de Thèse :

Thierry CUTARD
Gilles DUSSERRE

Jury :

Christophe DERAIL, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Rapporteur
Pascal REYNAUD, Chargé de recherche - HDR - CNRS, Rapporteur
Jacques LAMON, Directeur de recherche CNRS, Président
Valeria LA SAPONARA, Associate Professor, University of California - Davis, Examinatrice
Gilles DUSSERRE, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Co-Directeur
Thierry CUTARD, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Directeur
Magali ROLLIN, Dr. Ing., Pyromeral Systems S.A., Invitée
Stéphanie FOUQUET, Dr. Ing., SAFRAN Herakles, Invitée

Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide

Résumé : L'objectif du projet COMPTINN (COMPosites Tièdes INNovants) est d'obtenir des matériaux composites pouvant être utilisés sur de longues durées, à des températures comprises entre 150°C et 400°C, pour des applications structurales de l'aéronautique civile. Les travaux de thèse s'inscrivent dans un objectif de développement de matériaux thermostructuraux mis au point par un procédé industrialisable pour la production de pièces en série, respectueux de l'environnement et économiquement viable. Les procédés d'élaboration choisis sont ceux utilisés pour la mise en œuvre des CMO (Composites à Matrice Organique) thermodurcissables en moule fermé et par voie liquide. Les procédés les plus conventionnels ont été sélectionnés : l'injection par transfert de résine (RTM : Resin Transfer Molding) et l'infusion de résine sous vide (LRI : Liquid Resin Infusion). Les constituants des composites sont d'une part une matrice vitrocéramique, issue d'une résine dérivée d'un système géopolymérique, et d'autre part des renforts 2D et 3D en fibres de carbone. La viscosité d'une résine est la propriété principale qui conditionne sa mise en œuvre par les procédés d'élaboration par la voie liquide. La résine utilisée étant une suspension dont la viscosité est relativement élevée, la faisabilité de l'élaboration de composites par RTM ou LRI est a priori délicate. Une attention particulière a donc été portée à la rhéologie de la résine. Les résultats de cette étude ont permis d'optimiser d'importants paramètres procédés. L'étude s'est ensuite dirigée vers l'élaboration et la caractérisation des composites. L'impact du procédé de mise en œuvre sur la microstructure et sur les propriétés thermomécaniques des composites a été évalué. L'influence d'autres paramètres procédés, tels que le taux de dilution de la résine, la direction d'imprégnation du renfort et le différentiel de pression, a été étudiée.

Mots clés : Rhéologie, Matériaux composites, Matrice vitrocéramique, Procédé voie liquide, Comportement mécanique, Microstructure

---

Glass-ceramic matrix composites : liquid molding and mechanical behavior

Abstract : This research work is part of the collaborative project COMPTINN (Innovative composite materials for intermediate temperature applications). This project aims at enabling the manufacturing of competitive structural composites able to bear up continuous thermal exposure, such as in aircraft parts located close to engines. A new class of glass-ceramic matrices for structural composites was developed to reach this goal. These new matrices come from an inorganic thermosetting polymer derived from a geopolymeric system. Prepreg process is currently used to manufacture composites but these composites would be more competitive if they are produced by an easy and cost effective process technology. Liquid molding (LRI or RTM) seems to be a convenient solution. Two kinds of reinforcements were considered : a layup of several two-dimensional woven fabric plies and a three-dimensional preform. The rheological behaviour of the considered inorganic polymer was firstly investigated. The best conditions were identified to obtain the lowest viscosity of the resin in order to help the production of structural composite parts by liquid molding. Then, the research work investigates how changes in the manufacturing process impact the mechanical properties of the composites. A microstructural characterization help to link the mechanical behavior to the processing route. The effects of varying several processing parameters have been studied such as the dilution rate of the resin, the impregnation direction or the pressure differential.

Keywords : Rheology, Composite Materials, Glass-ceramic matrix, Liquid molding, Mechanical behavior, Microstructure

Remerciements

Ma thèse a été une expérience professionnelle et humaine très enrichissante. Ces trois années m'ont permis de rencontrer des personnes formidables et de me sentir entourée au quotidien. Je ne remercierai jamais assez toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant ma thèse mais je vais tenter de témoigner ma gratitude dans ces quelques lignes. J'espère que ceux que je pourrais éventuellement oublier me pardonneront mon indélicatesse.

Je commence par remercier mes directeurs de thèse, **Thierry Cutard** et **Gilles Dusserre**. Nos échanges m'auront permis d'avancer sereinement dans la thèse et ils m'auront apporté le soutien nécessaire pendant mes moments de doute. Je me souviendrai de la bonne humeur de (la majorité de) nos réunions et d'avoir reçu un encadrement toujours soucieux de mon bien-être.

Je continue ces remerciements en m'adressant aux membres des industries partenaires de cette thèse, **Maëlle Dupont**, **Magali Rollin** et **Stéphanie Fouquet**. Notre collaboration a toujours été pour moi agréable avec des échanges riches.

Je tiens ensuite à remercier mon jury de thèse et je m'adresse en premier lieu à mes rapporteurs **Christophe Derail** et **Pascal Reynaud** pour avoir bien voulu examiner mon travail. Je remercie également **Jacques Lamon** pour avoir présidé ce jury. Enfin, je remercie chaleureusement **Valeria La Saponara** d'avoir fait tout ce chemin depuis Davis pour assister à ma soutenance. J'en profite pour la remercier d'avoir répondu un 5 avril 2009 au premier e-mail que je lui ai adressé. Le stage effectué dans son laboratoire aura influencé mon avenir car il est sûrement à l'origine de mon recrutement sur ce sujet de thèse.

Je souhaite ensuite remercier les autres personnes qui m'ont permis de mener à bien mon travail de thèse. Je vais le faire dans un ordre plus ou moins chronologique dans les rencontres :

- Je commence par remercier **Esther** et **Cathy** qui ont toujours été disponibles pour répondre à mes questions diverses et variées.
- Merci à **Karim** pour son aide en particulier avec le rhéomètre du labo. Merci aussi à **Martial Sauceau** pour sa formation sur le rhéomètre du laboratoire RAPSODEE ainsi que pour ses conseils.
- Merci à **Fabrice R.** et **Thomas** pour leur aide, en particulier dans la réalisation des essais mécaniques.
- Merci à **Olivier Valentin** pour sa collaboration à mes travaux ainsi que pour les « di le que no – casino » partagés.
- Un grand merci à **Serge** pour tout le temps qu'il a passé avec moi à prendre des clichés MEB qui, pour lui, devaient tous se ressembler ! Je n'aurais pas tenu ma promesse faite pour le jour de la soutenance, j'espère que tu ne m'en veux pas trop.
- **Didier**, mon technicien préféré ! Merci pour la mise au point de la caméra que j'étais incapable de faire moi-même. J'espère rester longtemps la meilleure chasseuse du Didier.
- Je n'oublie pas **Jean-Michel** qui m'aura gentiment aidée les quelques fois où je me suis tournée vers lui (et notamment pour mon circuit électrique qui a permis à mes petits élèves du Burkina de comprendre quelques mystères de la physique).
- Merci à **Christine R.** pour nos discussions régulières mais aussi pour les essais de tomo RX et la formation au microscope optique.
- Merci à **Séverine Patry** pour les essais réalisés au centre RAPSODEE qui ajoutent un

intérêt supplémentaire aux travaux de ma thèse. Merci aussi à **Laurent Devriendt** pour avoir assisté à ma soutenance pendant un jour de congé. J'ai beaucoup apprécié discuter avec toi et Séverine lors de mes excursions au centre RAPSODEE.
- Merci à **Rita Franco**, en particulier pour l'aide apportée pendant la préparation de la soutenance ainsi que pour avoir permis la venue de Pierre Rabhi à l'école.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des doctorants et autres membres du laboratoire qui font que la vie au labo est agréable. En particulier :
- Merci à mon super bureau, **Raff**, **Marie**, **Sam**, **Ilisio**, **Igor**, **Charline**. J'ai énormément apprécié nos journées. Partager avec vous mon quotidien aura été un précieux soutien et une motivation supplémentaire. J'ajoute ici **Florian** et **Thomas** que je considère comme des membres de mon bureau. Je ne pense pas retrouver, dans un autre lieu professionnel, des collègues avec lesquels je puisse établir un réseau d'échange de nourriture.
- Merci à ma promo de doctorants, **Manel**, **Mymy**, **Laurent**, **Jeremy** pour le soutien que nous nous sommes mutuellement accordé pendant ces trois années. Je vous souhaite bonne route.
- **Paul**, merci pour ton soutien et ton amitié.
- **Max**, merci pour les échanges quotidiens et dans tous les coins du monde : Lyon, Québec et bientôt Barcelone j'espère.
- **Mazzo**, merci pour les cartons ! Je n'oublie pas que tu m'as beaucoup aidée pour la thèse et j'ai apprécié nos échanges. Je regrette d'avoir raté la diffusion de Retour Vers Le Futur...
- Merci à **Yinghui** pour m'avoir parlé de sa culture et fait rêver de voyage pendant les journées de travail.
- Je n'oublie pas les autres personnes avec lesquelles j'ai pu partager du temps et des discussions : **Mehdi**, **Jérémie**, **Étienne**, **Abdel**, **Quan**, **Vincent**, **Élodie**, **Suenia**, **Pascal**, **Luc**, **Jean-José** (Paul, n'y pense même pas) et bien d'autres...

D'un point de vue moins professionnel, merci à **Claire**, **Trup'**, **Rémi**, **Vanessa** et plus récemment à Elsa et Célia, pour les petites soirées bien sympathiques partagées en votre compagnie.

J'adresse aussi mes plus belles pensées à mes supers copines qui m'ont soutenue et offert leur amitié inconditionnelle : **Gabi**, **Caro** et **Manue**.

Merci à mes meilleurs amis qui sont toujours là pour moi : mon **Bibé**, mon **Bibi** et **TiJu**.

Je pense particulièrement à ma Maman et te remercie pour ton amour et ton soutien dans tous mes projets, pour m'accompagner au quotidien, et toujours être là pour moi quand j'en ai besoin. C'est grâce à toi si j'ai parcouru tout ce chemin et m'apprête à réaliser mon rêve. Benj, je suis fière de toi et te remercie d'être le meilleur des petits frères. J'adresse mes remerciements à ma belle-famille qui a fait le déplacement jusqu'à Albi pour me soutenir le jour de ma soutenance et pour m'avoir offert un accueil aussi chaleureux dans la famille. Enfin, merci mon Guigui pour (... par quoi commencer ?) ton amour, ta présence, les bons petits plats que tu m'as préparés pendant la rédaction et le bonheur que tu m'offres chaque jour.

Table des matières

Remerciements **i**

Table des matières **iii**

Liste des figures **v**

Liste des tableaux **xv**

Nomenclature **xvii**

Introduction **1**
Le contexte industriel et le projet COMPTINN 1
Les problématiques 2
Les objectifs de la thèse et plan du mémoire 3

1 Étude bibliographique **7**
1.1 Les composites 9
1.2 L'étude rhéologique : mesure de la viscosité 26
1.3 Des alumino-silicates alcalins : les géopolymères 33
1.4 Rhéologie des résines organiques thermodurcissables en cours de polymérisation . 41
1.5 Conclusion du chapitre 44

2 Matériaux de l'étude et méthodes expérimentales **45**
2.1 Le précurseur de la matrice vitrocéramique : la résine RD10-603 47
2.2 Procédés mis en œuvre et matériaux étudiés 49
2.3 Préparation des éprouvettes 54
2.4 Méthodes de caractérisation 55
2.5 Essais mécaniques 57
2.6 Conclusion du chapitre 64

3 Caractérisation rhéologique de la résine RD10-603 **65**
3.1 Recherche de conditions optimales pour favoriser l'écoulement de la résine 67
3.2 Suivi de la réaction de géopolymérisation par mesures rhéologiques viscoélastiques 81
3.3 Conclusion du chapitre 96

4 Étude des composites à renfort 2D **97**
4.1 Matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés 99
4.2 Matériaux élaborés par Resin Transfer Molding et Liquid Resin Infusion 129
4.3 Conclusion du chapitre 142

5 Étude des composites à renfort 3D **143**
5.1 Matériaux mis en œuvre par Resin Transfer Molding 146
5.2 Matériaux mis en œuvre par Liquid Resin Infusion 166
5.3 Impact de la mise en œuvre sur les composites à renfort 3D 182
5.4 Conclusion du chapitre 184

Conclusion et perspectives **185**

Bibliographie **189**

Annexes **197**

A Chapitre 2 **197**
A.1 Les fibres de carbone 197
A.2 Méthode de la triple pesée 200

B Chapitre 3 **203**
B.1 Calcul analytique de $\phi_{solution}$ lors de la dissolution des particules de la résine . . 203
B.2 Courbes d'évolution de la viscosité et des modules G' et G'' en fonction du temps en régime oscillatoire 204

C Chapitre 4 **211**
C.1 Analyse des résultats de tomographie RX réalisée sur les nuances RD11-568 et RD11-572 211
C.2 Essai de dilatométrie réalisé sur un échantillon de matrice sans fibre 217
C.3 Observations macroscopiques des faciès de rupture en traction des matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés 218
C.4 Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la déformation 219
C.5 Résultats des essais de traction d'éprouvettes issues des matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés après vieillissement thermique 220
C.6 Observations par microscopie optique des matériaux élaborés par RTM et LRI . 221
C.7 Observation macroscopique du faciès de rupture en traction d'une éprouvette issue de la plaque P19 222
C.8 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion pour les plaques élaborées par RTM et LRI 223
C.9 Propriétés mécaniques en flexion en fonction de la distance au point d'infusion pour les plaques élaborées par RTM et LRI 227

D Chapitre 5 **229**
D.1 Triple pesée 229
D.2 Identification des angles de contact entre les fibres de nuances 1 et 2 et la résine RD10-603 230
D.3 Facteur d'endommagement 234
D.4 Essai de dilatométrie réalisé sur un échantillon de matrice sans fibre 235
D.5 Essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de plaques RTM 236
D.6 Essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de plaques LRI 241
D.7 Essais de flexion réalisés sur les éprouvettes issues de plaques RTM 248
D.8 Essais de flexion réalisés sur les éprouvettes issues de plaques LRI 250

Liste des figures

1 Schéma illustrant les deux approches choisies pour répondre à l'objectif du projet COMPTINN [Ammar-Khodja, 2012] 1

2 Représentation schématique de l'élaboration des composites étudiés 3

1.1 Schéma illustrant le comportement mécanique en traction d'un composite UD : (a) comportement fragile, (b) comportement endommageable [Lamon, 2001] . . . 12

1.2 Comportements mécaniques en traction de CMC classiquement observés dans la littérature 14

1.3 Courbes de comportement en traction avec cycles de déchargement-rechargement pour des composites C/SiC renforcés par : (a) des stratifiés 2D cousus, (b) des tissés 2D, (c) une préforme tissée 2,5D et (d) une préforme tressée 3D [Mei et Cheng, 2009] 17

1.4 Comparaison, en fonction de la contrainte maximale du cycle de traction, du facteur d'endommagement, pour les 4 nuances de composites présentées en figure 1.3 [Mei et Cheng, 2009] 17

1.5 Schéma illustratif de la micro-fissuration matricielle qui se génère lors du refroidissement suite à la post-cuisson et due à la différence de coefficients de dilatation thermique entre une fibre et la matrice 18

1.6 Schéma explicatif de la décohésion fibre/matrice qui se génère suite à la différence de coefficients de dilatation thermique entre une fibre et la matrice 19

1.7 Représentation de l'étape de mise en forme par stratification de plis pré-imprégnés [Hexcel, 2013] 20

1.8 Principe du moulage RTM [Binétruy, 2004] 21

1.9 Principe de moulage des techniques CRTM et FI 22

1.10 Schéma d'explication du procédé LRI (adapté de Wang et al. [Wang *et al.*, 2009]) 23

1.11 Formation des macro et micro porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort : (a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante [Villière *et al.*, 2013] 24

1.12 Rhéogramme classique d'un fluide newtonien [Dupuis, 2008] 26

1.13 Rhéogrammes classiques de fluides non linéaires : I-Rhéofluidifiant, II-Plastique, III-Rhéoépaississant [Dupuis, 2008] 27

1.14 Exemple de rhéogramme d'un fluide thixotrope [Dupuis, 2008] 28

1.15 Quelques géométries de rhéomètres à rotation (a) cylindres coaxiaux, (b) cône-plan et (c) plan-plan [Le Neindre, 2004] 29

1.16 Structure des géopolymères d'après Davidovits [Davidovits, 2002] 33

1.17 Coordination des atomes de silicium décrite par la notation de [Engelhardt *et al.*, 1982] 34

1.18 Représentation schématique de la géopolymérisation proposée Bourlon [Bourlon, 2010] d'après les travaux de Xu et Van Deventer [Xu et Deventer, 2000] 35

1.19 Rhéogrammes typiques de géopolymères frais à base de cendres volantes en fonction du temps et tracés à différents instants : (1) 2 à 11 min, (2) 16 à 25 min, (3) 30 à 39 min, (4) 44 à 53 min, (5) 63 à 72 min [Palomo *et al.*, 2005]. Pour les auteurs, seule la partie de la courbe comprise entre 30 s^{-1} et 120 s^{-1} est associée au modèle de Bingham. 37
1.20 Évolution de la viscosité au cours du temps pour un géopolymère frais de formulation $Si/Al = 2$, $Na/Al = 1$,$H_2O/Na_2O = 15$ à 40°C [Bourlon, 2010] 38
1.21 Évolution des paramètres viscosélastiques (G', G" et $tan\delta$) en fonction du temps à température ambiante [Poulesquen *et al.*, 2011] (les indications permettant d'identifier chaque courbe ont été ajoutées) 38
1.22 Évolution de la viscosité normalisée d'une pâte de géopolymère frais de formulation $Si/Al = 2$; $Na/Al = 1$; $H_2O/Na_2O = 15$, en fonction du temps, sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$. Les flèches représentent le temps de prise des pâtes de géopolymère [Bourlon, 2010] 40
1.23 Diminution du facteur de perte pendant la prise d'un système époxy-diamine à Tc =70°C à plusieurs fréquences [Pascault *et al.*, 2002] [Matějka, 1991]. Le point indépendant de la fréquence permet de déterminer le temps de gel du système. . 41
1.24 Diagramme TTT montrant les températures critiques et les différents états d'une résine époxy [Gillham, 1986] 42
1.25 Courbes expérimentales du facteur de perte $tan(\delta)$ en fonction du temps, à différentes fréquences, à 150°C et à 180°C, pour un système époxy ($T_{g,\infty}$=177°C) [Eloundou *et al.*, 1998] 43

2.1 Description du rhéomètre HAAKE RheoStress 600 48
2.2 Consigne des essais en régime d'écoulement 48
2.3 Description des étapes de moulage en LRI 51
2.4 Description détaillée de la mise en place des tuyaux 52
2.5 Vue d'ensemble du montage de LRI 52
2.6 Description de l'imprégnation du moule 52
2.7 Description de l'outillage en RTM 53
2.8 Vue d'ensemble du montage de RTM 54
2.9 Plan de découpe des plaques 55
2.10 Données déterminées sur les courbes de comportement en traction 58
2.11 Schéma explicatif du mode de détermination du facteur d'endommagement apparent 58
2.12 Photographie d'une éprouvette pendant un essai de traction 58
2.13 Photographies d'une éprouvette avant un essai de flexion 3-points 59
2.14 Photographies d'une éprouvette avant et après un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés 61
2.15 Exemple de montage en flexion pour la mesure des propriétés élastiques ou viscoélastiques de matériaux par résonance en fréquence [Aurock, NC] 61
2.16 Vues d'ensemble des montages utilisés pour la mesure en résonance acoustique . 62
2.17 Détails des différents chargements thermiques imposés lors des essais de résonance en fréquence 63

3.1 Estimation de la gamme de vitesses de cisaillement que subit la résine lors de son écoulement au sein d'un renfort de mèches tissées 67
3.2 Estimation de la distance caractéristique d'écoulement dans le renfort 2D qui sera utilisé dans ces travaux 67
3.3 Rhéogramme typique du système jeune à 15°C 68
3.4 Rhéogramme du système jeune à 15°C et modèle de Carreau associé 70

3.5 Rhéogrammes, réalisés à 15°C, de la résine pour différentes durées de stockage t_0, t_1, t_2, t_3 et t_4 avec $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Les lignes droites indiquent les limites du domaine de validité des mesures. 71
3.6 Évolution des paramètres de la loi de Carreau identifiés sur les rhéogrammes, réalisés à 15°C, pour différents niveaux de maturité de la résine 72
3.7 Rhéogrammes de systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C 73
3.8 Évolution des viscosités à cisaillements nul et infini, en fonction respectivement de la température et de l'inverse de la température 74
3.9 Évolution des rhéogrammes, avec le temps, des systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C 75
3.10 Évolution des viscosités à cisaillements nul et infini des systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C avec le temps 75
3.11 Rhéogrammes à 15°C des systèmes non dilué et dilués avec 2%pds, 3%pds et 5%pds d'eau (en trait plein, la courbe interpolée pour une durée de stockage t_{0-1}) 76
3.12 Évolutions de la viscosité de la solution de silicates alcaline et de la concentration en particules solides non dissoutes de la résine, pendant son stockage à -18°C . . 79
3.13 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 80°C, pour une résine non diluée 81
3.14 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 20°C pour une résine non diluée 82
3.15 Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 30°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués 83
3.16 Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 40°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués 84
3.17 Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 50°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués 84
3.18 Comparaison des courbes de viscosité en fonction du temps à 30°C, 40°C et 50°C pour des systèmes jeunes 85
3.19 Évolutions de la viscosité en fonction du temps pour une résine non diluée à différentes températures 85
3.20 Évolutions de la viscosité en fonction du temps à différentes températures, pour une résine diluée à 2%pds 86
3.21 Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, sur la résine non diluée, réalisés de 20°C à 100°C 87
3.22 Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, réalisés de 20°C à 100°C, sur la résine diluée à 2% 88
3.23 Évolutions de $tan(\delta)$ à 30°C, 40°C et 50°C pour les systèmes jeune et le vieilli . . 89
3.24 Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, réalisés à 30°C à plusieurs fréquences, sur la résine non diluée 90
3.25 Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour la résine non diluée 91
3.26 Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour la résine non diluée, avec ajout de barres d'erreurs pour les températures situées entre 70°C et 90°C 92
3.27 Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour les résines non diluée et diluée à 2%pds 92
3.28 Diagramme de prise pour la résine RD10-603 93
3.29 Valeurs des modules G' et G" et de la viscosité au moment de la prise, en fonction de la température 93
3.30 Valeurs des modules G' et G" ainsi que de la viscosité au moment de la prise à 30°C, en fonction de la fréquence 94

4.1 Porosité ouverte et masse volumique vraie moyennes tracées en fonction du procédé et du taux de dilution du précurseur de la matrice 100
4.2 Microstructure des espaces inter-mèches de la plaque RD11-572, observée par microscopie électronique à balayage 101
4.3 Observations par microscopie optique du matériau de référence RD11-568 102
4.4 Micrographies obtenues par MEB et présentant la microstructure d'un espace intra-mèche du matériau de référence RD11-568 103
4.5 Observations par microscopie optique du matériau de référence RD11-569 104
4.6 Microstructure d'un espace intra-mèche de la plaque RD11-569 104
4.7 Observations par microscopie optique du matériau RD11-572, élaboré par le procédé prepreg 2 avec une résine diluée à 3%pds 105
4.8 Microstructure d'un espace intra-mèche des plaques fabriquées à partir d'une résine diluée (a) à 1%pds, (b) à 3%pds et (c) à 5%pds. 106
4.9 Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante . . . 108
4.10 Propriétés mécaniques en traction et à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux 109
4.11 Comparaison des valeurs de contrainte à la rupture et du seuil d'endommagement pour les matériaux fabriqués par prepreg 2 110
4.12 Observation d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque RD11-568. L'échantillon a été métallisé. 111
4.13 Observation d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue d'une plaque RD11-572. L'échantillon a été métallisé. 111
4.14 Évolution du facteur d'endommagement de toutes les nuances de composites fabriqués par stratification de plis-préimprégnés 113
4.15 Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante pour une éprouvette ayant subi un vieillissement thermique de 100 heures à 300°C (en noir) superposées aux courbes des éprouvettes non vieillies (en gris). Les éprouvettes issues des plaques RD11-573 et RD11-574 ont rompu dans les talons. 114
4.16 Exemple de courbes de comportement en flexion 3-points obtenues lors d'essais réalisés à température ambiante 115
4.17 Propriétés mécaniques en flexion à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux 116
4.18 Comportement et propriétés en flexion 3-points sur appuis rapprochés à température ambiante, pour toutes les nuances de matériaux 117
4.19 Module d'élasticité dynamique mesuré à température ambiante par résonance acoustique pour toutes les nuances de matériaux 118
4.20 Exemples de courbes de comportement en traction à 350°C (en noir) superposés aux courbes de comportement d'éprouvettes testées à température ambiante (en gris) 119
4.21 Valeurs du module d'élasticité initial, de la contrainte et de la déformation à la rupture ainsi que du seuil d'endommagement obtenues à 350°C pour toutes les nuances de matériaux. Ces valeurs ont été ajoutées sur les histogrammes présentant les propriétés mécaniques à la température ambiante. 120
4.22 Propriétés mécaniques en flexion 3-points à 350°C pour toutes les nuances de matériaux 121
4.23 Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 300°C 121
4.24 Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 300°C pour des éprouvettes issues de la plaque RD11-568 122
4.25 Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 400°C 123
4.26 Consigne en température 124
4.27 Évolutions du module dynamique en fonction de la température 124

4.28 Porosité ouverte et masse volumique vraie tracées en fonction du taux de dilution pour les procédés RTM et LRI . . . 130
4.29 Micrographies MEB de la microstructure de la matrice située dans les espaces inter-mèches . . . 131
4.30 Microstructure d'un espace intra-mèche des quatre nuances de matériaux . . . 133
4.31 Exemples de courbes de comportement en traction : Contrainte en fonction de la déformation . . . 134
4.32 Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux . . . 135
4.33 Observations MEB réalisées sur des faciès de rupture . . . 136
4.34 Quantification de l'endommagement de différentes plaques . . . 137
4.35 Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points obtenue lors d'un essai réalisé à température ambiante sur une éprouvette prélevée dans la plaque P19, élaborée par RTM avec une résine non diluée . . . 138
4.36 Propriétés mécaniques en flexion pour toutes les nuances de matériaux : (a) module de flexion, (b) contraintes maximales en flexion . . . 138
4.37 Résultats des essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés réalisés sur les plaques élaborées par LRI et RTM . . . 139

5.1 Présentation des renforts issus de la préforme 3D . . . 145
5.2 Plaques de l'étude . . . 145
5.3 Porosité ouverte de la matrice et masses volumiques vraie et apparente en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par RTM . . . 147
5.4 Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P1, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D. Sont entourés, des exemples de porosités comblées par de la résine d'enrobage. Des exemples de micro-fissures matricielles sont indiqués par des flèches. . . . 148
5.5 Observations MEB de la microstructure de la plaque P1, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D . . . 149
5.6 Observation au microscope optique de la microstructure de la plaque P21 (coupe B-B), réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans une direction parallèle aux fils de trame . . . 150
5.7 Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P15, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine diluée à 3%pds et une préforme 3D 151
5.8 Observations au microscope optique de la microstructure de la plaque P12 (coupe A-A), réalisée par RTM - 1 bar, avec une résine non diluée et une préforme 3D . 152
5.9 Microstructure de la plaque P12 (coupe A-A), réalisée par RTM - 1 bar, avec une résine non diluée et une préforme 3D . . . 153
5.10 Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante des composites élaborés par RTM avec un renfort 3D . . . 154
5.11 Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux . . . 155
5.12 Observations au niveau d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque P1. La direction de traction est parallèle à l'axe des fibres observées. . . . 157
5.13 Évolutions du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites fabriqués par RTM avec un renfort 3D . . . 158
5.14 Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P1 . . . 159
5.15 Module de flexion et contrainte maximale en flexion, en fonction du taux de dilution pour les plaques fabriquées par RTM . . . 159
5.16 Courbe Force/Déplacement pour un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés réalisé sur une éprouvette issue de la plaque P1 . . . 160
5.17 Valeurs de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour toutes les nuances de matériaux en fonction de la distance au point d'infusion . . . 161

5.18 Résultats d'essais de résonance acoustique réalisés sur une éprouvette de la plaque P1 162
5.19 Porosité ouverte de la matrice et masses volumiques vraie et apparente, en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par LRI 167
5.20 Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P11, réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D 168
5.21 Microstructure de la plaque P11 (coupe A-A), réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne 169
5.22 Observation au microscope optique (coupe B-B) de la microstructure de la plaque P22, réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée le long des fils de trame 170
5.23 Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P13, réalisée par LRI, avec une résine diluée à 3%pds et une préforme 3D 171
5.24 Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P28, réalisée par LRI, avec une résine diluée à 5%pds et une préforme 3D 171
5.25 Microstructure de la plaque P28 (coupe A-A), réalisée par LRI, avec une résine diluée à 5%pds et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne 172
5.26 Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante . . . 174
5.27 Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux élaborées par LRI avec un renfort 3D 175
5.28 Évolutions du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites élaborés par LRI avec un renfort 3D 176
5.29 Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P11 177
5.30 Module de flexion et contrainte maximale en flexion 3-points en fonction du taux de dilution pour les plaques fabriquées par LRI 177
5.31 Exemple de courbe Force/Déplacement pour un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés pour une éprouvette issue de la plaque P11 178
5.32 Valeur de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour toutes les nuances de matériaux, en fonction de la distance au point d'infusion 179
5.33 Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites élaborés par RTM et LRI avec un renfort 3D 183
5.34 Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la déformation pour les composites élaborés par RTM et LRI avec un renfort 3D 183

A.1 Comparaison du module d'Young et de la contrainte à la rupture en traction de différents types de fibres de carbone [Chawla, 1998] 199
A.2 Vue d'ensemble du dispositif utilisé pour peser les échantillons 200
A.3 Vue d'ensemble du dispositif utilisé pour l'imprégnation des échantillons : (a) pompe à vide, (b) piège à azote liquide, (c) dessicateur, (d) ampoule de coulée qui permet d'ajouter l'eau pour imprégner les échantillons 201

B.1 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 30°C pour la résine jeune 204
B.2 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 30°C pour la résine vieillie 204
B.3 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 40°C pour la résine jeune 205
B.4 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 40°C pour la résine vieillie 205
B.5 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 50°C pour la résine jeune 205

B.6 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 50°C pour la résine vieillie . . . 206
B.7 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 60°C . . . 206
B.8 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 70°C . . . 206
B.9 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 90°C . . . 207
B.10 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 100°C . . . 207
B.11 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 20°C . . . 208
B.12 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 60°C . . . 208
B.13 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 70°C . . . 209
B.14 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 90°C . . . 209
B.15 Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 100°C . . . 209

C.1 Schéma du dispositif expérimental classique dans une expérience de tomographie à rayons X synchrotron [Maire *et al.*, 2004] . . . 211
C.2 Schéma de la reconstruction à partir des radiographies obtenues par tomographie RX . . . 212
C.3 Observations de coupes en 2D réalisées par tomographie RX des plaques RD11-568 et RD11-572 . . . 213
C.4 Observation d'images de la reconstruction 3D obtenues par tomographie RX des plaques RD11-568 et RD11-572 . . . 214
C.5 Schéma explicatif de la lecture d'une boîte à moustache . . . 215
C.6 Boîtes à moustaches représentant la répartition statistique des porosités et fissures détectées par tomographie RX dans les plaques RD11-568 et RD11-572 . . . 215
C.7 Observation d'une coupe en 2D de la plaque RD11-572 : mise en évidence de la macroporosité classée dans la catégorie fissure . . . 216
C.8 Résultats de l'essai de dilatométrie . . . 217
C.9 Photographies de faciès de rupture d'éprouvettes . . . 218
C.10 Observation de l'endommagement de toutes les nuances de composites fabriqués par stratification de plis-préimprégnés . . . 219
C.11 Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte de toutes les nuances de composites fabriqués par RTM et LRI . . . 219
C.12 Comparaison des propriétés mécaniques après un vieillissement thermique par rapport aux essais réalisés à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux . . . 220
C.13 Observations par microscopie optique des matériaux de référence P19 et P23 . . . 221
C.14 Observations par microscopie optique des matériaux P20 et P24 . . . 221
C.15 Photograpie de faciès de rupture d'éprouvette . . . 222
C.16 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P19 223
C.17 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P19 élaborée par RTM avec la résine non diluée . . . 223
C.18 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P20 224

C.19 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P20 élaborée par RTM avec la résine diluée à 3%pds . . . 224
C.20 Courbes de comportement en traction pour l'éprouvette issue de la plaque P23 . 225
C.21 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P23 élaborée par LRI avec la résine non diluée . . . 225
C.22 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P24 226
C.23 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P24 élaborée par LRI avec la résine diluée à 3%pds . . . 226
C.24 Résultats de flexion en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevées dans les plaques imprégnées par voie liquide . . . 227

D.1 Porosité ouverte en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par RTM et LRI . . . 229
D.2 Schéma explicatif du principe de la méthode de Wilhelmy [KRÜSS,] . . . 230
D.3 Image, prise lors de la mise en œuvre de la méthode de la goutte posée, permettant de mesurer l'angle de contact θ entre la résine RD10-603 et le support en téflon . 231
D.4 Méthode graphique d'identification des composantes des énergies de surface des fibres de nuance 1 . . . 232
D.5 Évoltuion du facteur d'endommagement en fonction de la déformation pour les plaques élaborées par RTM et LRI avec un renfort 3D . . . 234
D.6 Résultats de l'essai de dilatométrie . . . 235
D.7 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P1 236
D.8 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P1 . . . 236
D.9 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P21 237
D.10 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P21 . . . 237
D.11 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P15 238
D.12 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P15 . . . 238
D.13 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P12 239
D.14 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P12 . . . 239
D.15 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P17 240
D.16 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P17 . . . 240
D.17 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P11 241
D.18 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P11 . . . 241
D.19 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P22 242
D.20 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P22 . . . 242

D.21 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P25 243
D.22 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P25 243
D.23 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P26 244
D.24 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P26 244
D.25 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P13 245
D.26 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P13 245
D.27 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P27 246
D.28 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P27 246
D.29 Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P28 247
D.30 Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P28 247
D.31 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P1 248
D.32 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P21 248
D.33 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P15 249
D.34 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P12 249
D.35 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P17 249
D.36 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P11 250
D.37 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P22 250
D.38 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P25 251
D.39 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P26 251
D.40 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P13 251
D.41 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P27 252
D.42 Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P28 252

Liste des tableaux

2.1 Caractéristiques des essais rhéologiques en régime d'écoulement 48
2.2 Caractéristiques des essais rhéologiques en régime oscillatoire 48
2.3 Principales caractéristiques des renforts 49
2.4 Composites de l'étude, élaborés par drapage de plis pré-imprégnés 50
2.5 Composites obtenus suite à l'imprégnation par LRI du renfort 2D 53
2.6 Composites obtenus suite à l'imprégnation par LRI du renfort 3D 53
2.7 Composites obtenus suite à l'imprégnation par RTM du renfort 2D 54
2.8 Composites obtenus suite à l'imprégnation par RTM du renfort 3D 54
2.9 Caractéristiques des essais de traction 57
2.10 Caractéristiques des essais de flexion 3-points 59
2.11 Caractéristiques des essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés 60

3.1 Évolution de la valeur des viscosités à cisaillements nul et infini, et leur taux de variation par rapport à la résine non diluée, en fonction du taux de dilution . . . 77
3.2 Valeurs des temps de prise identifiés sur la résine non diluée, en fonction de la température 87
3.3 Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine diluée à 2% en fonction de la température 88
3.4 Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine non diluée jeune et vieillie en fonction de la température 90
3.5 Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine non diluée à 30°C, à plusieurs fréquences 90

4.1 Composites mis en œuvre par Pyromeral Systems et considérés dans l'étude . . . 99
4.2 Propriétés physiques moyennes des composites fabriqués par stratification de plis pré-imprégnés 99
4.3 Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence industrielle, élaboré par procédé prepreg 1 et à partir d'une résine non diluée (RD11-568) 126
4.4 Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence, élaboré par procédé prepreg 2 et à partir d'une résine non diluée (RD11-569). Ce tableau permet de mettre en évidence l'impact de l'utilisation du procédé prepreg 2 au lieu du procédé prepreg 1. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-568. 127
4.5 Résumé des connaissances acquises sur les composites, élaborés par procédé prepreg 2 et à partir d'une résine diluée à 3%pds (RD11-572), à 4%pds (RD11-573) et à 5%pds (RD11-574). Ce tableau met en évidence l'influence de l'utilisation d'une résine diluée avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-569. 128
4.6 Composites mis en œuvre par RTM et LRI à l'ICA-Albi et considérés dans l'étude 129
4.7 Propriétés physiques moyennes des composites fabriqués par RTM et LRI 129
4.8 Résumé des connaissances acquises sur les composites P19 et P23, élaborés par le procédé RTM et à partir d'une résine non diluée 140

4.9 Résumé des connaissances acquises sur les composites P20 et P24, respectivement élaborés par les procédés RTM et LRI à partir d'une résine diluée à 3%pds. Ce tableau met en évidence l'impact de la dilution de la résine avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés des plaques P19 et P23. 141

5.1 Composites mis en œuvre par RTM et considérés dans l'étude 146
5.2 Propriétés physiques moyennes des composites à renfort 3D fabriqués par RTM . 146
5.3 Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence P1, élaboré par procédé RTM - 3 bars et à partir d'une résine non diluée 163
5.4 Résumé des connaissances acquises sur le composite P21, élaboré par procédé RTM - 3 bars à partir d'une résine non diluée et imprégnée dans la direction des fils de trame. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1. 164
5.5 Résumé des connaissances acquises sur le composite P12, élaboré par procédé RTM - 1 bar à partir d'une résine non diluée. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1. 164
5.6 Résumé des connaissances acquises sur les composites P15 et P17, élaborés à partir d'une résine diluée à 3%pds. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1 pour P15, et par rapport à la plaque P12 pour P17. 165
5.7 Composites mis en œuvre par LRI et considérés dans l'étude 166
5.8 Propriétés physiques moyennes des composites à renfort 3D élaborés par LRI . . 166
5.9 Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence P11, élaboré par procédé LRI et à partir d'une résine non diluée 180
5.10 Résumé des connaissances acquises sur le composite P22, élaboré par procédé LRI à partir d'une résine non diluée et imprégné dans la direction de fils de trame. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P11. 180
5.11 Résumé des connaissances acquises sur les composites, élaborés par procédé LRI à partir d'une résine diluée. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P11. 181

C.1 Nombre d'objets détectés pour chaque matériau et leur fraction volumique dans l'échantillon 212

D.1 Énergie de surface des fibres de nuances 1 et 2 (en mJ/m^{-2}) 233

Nomenclature

Acronymes

ICA-Albi	Institut Clément ADER à Albi
IPREM	Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux
LCPO	Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
LCTS	Laboratoire des Composites Thermostructuraux
LMT	Laboratoire de Mécanique et Technologie
MATEIS	Laboratoire MAÉriaux Ingénierie et Science
PIMM	Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux
C/C	Composite(s) à matrice carbone renforcée par des fibres de carbone ou composite(s) carbone/carbone
CMC	Composite(s) à matrice céramique
CMO	Composite(s) à matrice organique
CVI	Chemical Vapor Infiltration (Procédé d'infiltration en phase gazeuse)
LRI	Liquid Resin Infusion
LSI	Liquid Silicon Infiltration
PIP	Polymer Impregnation and Pyrolysis
RMI	Reactive Melt Infiltration
RTM	Resin Transfer Molding
SI-HP	Slurry Infiltration and Hot Pressing
MEB	Microscopie électronique à balayage
NC	Non Connu
SiC	Carbure de silicium
2D	Bidirectionnel
3D	Tridirectionnel
UD	Unidirectionnel

Composites

α_f^L	Coefficient de dilatation thermique de la fibre dans le sens longitudinal
α_f^T	Coefficient de dilatation thermique de la fibre dans le sens transversal

α_m	Coefficient de dilatation thermique de la matrice
ρ_{app}	Masse volumique apparente des composites
ρ_{vraie}	Masse volumique vraie des composites
$\sigma_{flexion}^{max}$	Contrainte maximale apparente atteinte lors de l'essai de flexion 3-points
D	Facteur d'endommagement d'un composite
e	Épaisseur
E_A	Module dynamique mesuré par résonance acoustique
E_f	Module d'Young des fibres
E_m	Module d'Young de la matrice
E_{c_0}	Module d'élasticité initial du composite
E_{c_i}	Module d'élasticité apparent du composite endommagé à la i^{ème} décharge
E_c	Module d'élasticité instantané du composite endommagé
$E_{flexion}$	Module du composite sollicité en flexion 3-points
PO	Porosité ouverte
T	Température
t	Temps
V_f	Fraction volumique de fibres
V_m	Fraction volumique de matrice
σ_E	Seuil d'endommagement en contrainte en traction
σ_R	Contrainte à la rupture en traction
τ_M	Résistance au cisaillement interlaminaire apparent
ε_R	Déformation à la rupture en traction

Rhéologie

$\varnothing$	Diamètre de l'outillage utilisé
δ	Angle de perte
$\dot{\gamma}$	Vitesse (ou taux) de cisaillement du fluide
η	Viscosité apparente du fluide ou de la suspension
η_0	Viscosité du fluide à cisaillement nul
η_f	Viscosité du fluide interstitiel de la suspension
η_∞	Viscosité du fluide à cisaillement infini
η_{resine}	Viscosité de la résine
$\eta_{solution}$	Viscosité de la solution de silicates alcaline
γ	Déformation du fluide
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque de la suspension
$[\eta_{resine}]$	Viscosité intrinsèque de la résine

$[\eta_{solution}]$	Viscosité intrinsèque de la solution de silicates alcaline
ϕ	Concentration volumique en particules solides de la suspension
ϕ_m	Concentration volumique d'entassement maximum des particules
ϕ_{eff}	Concentration volumique effective
$\phi_{m^{résine}}$	Concentration volumique d'entassement maximum des particules de la résine
$\phi_{m^{solution}}$	Concentration volumique d'entassement maximum des particules dans la solution de silicates alcaline
ϕ_{resine}	Concentration volumique en particules solides de la résine
$\phi_{solution}$	Concentration volumique en particules présentes dans la solution de silicates alcaline
ρ_{eau}	Densité de l'eau
τ	Contrainte de cisaillement au sein du fluide
f	Fréquence de sollicitation
G'	Module de cisaillement élastique
G''	Module de cisaillement visqueux
$tan\delta$	Facteur de perte
$V_{solution}^{part\ dissoutes}$	Volume de particules, initialement en suspension dans la résine, qui se sont dissoutes et considérées comme en suspension dans la solution de silicates alcaline
$V_{solution}^{part}$	Volume en particules présentes dans la solution de silicates alcaline
V_{part}	Volume de particules dans la résine
V_{resine}	Volume de résine
$V_{solution}$	Volume de la solution de silicates alcaline

Autres

x%pds	fraction massique d'eau ajoutée pour diluer la résine calculée par rapport à la masse de résine initiale

Introduction

Le contexte industriel et le projet COMPTINN

Le marché **aéronautique** montre des perspectives de forte croissance à moyen terme malgré le contexte économique actuel. En particulier, l'attention se porte de plus en plus sur les retombées environnementales de l'aviation civile. L'allègement des structures aéronautiques, qui passe par le remplacement de pièces métalliques par des pièces en composite, est donc un enjeu majeur pour atteindre les nouveaux objectifs environnementaux. L'utilisation des composites pour des applications aéronautiques a progressé en plusieurs étapes. D'abord, ils ont remplacé les métaux dans les structures métalliques secondaires puis dans les structures primaires. Toutefois, aucun matériau composite n'est aujourd'hui disponible pour des applications structurales sur de longues durées à des températures comprises entre 150°C et 400°C.

Le **projet COMPTINN** (COMPosites Tièdes et INNovants) est un projet collaboratif qui a été lancé en octobre 2010 pour une durée de 3 ans et demi. Son **objectif** est d'obtenir des matériaux composites pouvant être utilisés sur de longues durées, à des températures comprises entre 150 et 400°C, pour des applications structurales de l'aéronautique civile. Les pièces et structures visées par le projet COMPTINN sont situées dans des zones proches du réacteur. Nous pouvons citer, par exemple, les pièces de mâts réacteur ou d'inverseurs de poussée.

Dans ce projet, les composites à matrice organique (CMO) et les composites thermostructuraux sont concernés. Les CMO sont classiquement utilisés pour des pièces dont la température d'utilisation en continu ne dépasse pas 150°C. Les composites thermostructuraux sont employés dans des zones où la température de service est beaucoup plus élevée. Ces matériaux possèdent une excellente tenue mécanique à haute température mais les composites existants ne répondent pas aux exigences technico-économiques des applications visées dans le projet COMPTINN. Ce projet vise à étendre le domaine d'application des composites existants par une double approche, schématisée sur la figure 1 :

- Optimiser les composites à matrice organique, pour qu'ils puissent résister à des températures supérieures à 200°C sur de longues durées,
- Adapter les thermostructuraux, pour que leur utilisation soit pertinente pour des températures inférieures à 500°C et sur de longues durées.

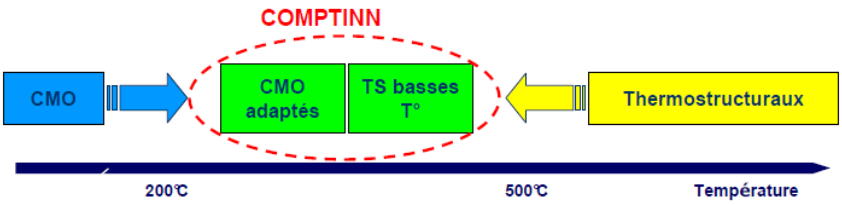


FIGURE 1 – Schéma illustrant les deux approches choisies pour répondre à l'objectif du projet COMPTINN [Ammar-Khodja, 2012]

Une des exigences du projet impose que le renfort soit constitué de **fibres de carbone**.

Le projet COMPTINN rassemble 17 partenaires :

- 6 relevant de grands groupes industriels : Snecma, Herakles, Aircelle, Airbus, EADS IW et Arkema,
- 3 PME : Pyromeral Systems, JTT Composites, Matrasur,
- 8 laboratoires : PIMM, Intitut Pprime, LMT, LCTS, LCPO, MATEIS, IPREM, ICA.

Les **travaux de thèse** s'inscrivent dans un objectif de développement de matériaux thermostructuraux mis au point par un procédé industrialisable pour la production de pièces en série, respectueux de l'environnement et économiquement viable.

La matrice est de type vitrocéramique. Elle est issue d'une résine inorganique thermodurcissable développée par **Pyromeral Systems** et désignée sous le nom de résine RD10-603. Cette société française, implantée en Picardie, développe et élabore des matériaux avancés et, notamment, des pièces en composites pour des applications exigeant une résistance à des températures élevées [Buchler et Rollin, 2009].

La société **Herakles** fournit le renfort des composites. Herakles est une filiale du groupe SAFRAN qui développe et fabrique des composants en composites de haute technologie dans le domaine de l'aéronautique et du spatial. Le renfort proposé est une préforme multidirectionnelle (3D).

Les problématiques et objectifs de la thèse

Pyromeral Systems élabore et commercialise actuellement le PyroKarb™, composite à matrice vitrocéramique renforcée par plusieurs plis tissés bidirectionnels (2D). Ce matériau est mis en œuvre par stratification de plis pré-imprégnés et moulage en autoclave. Ce procédé est adapté pour produire des petites séries de pièces structurales composites de hautes performances. Cependant, son utilisation n'est pas compatible avec la production de pièces en moyennes ou grandes séries à coût raisonnable.

Dans le cadre du projet COMPTINN et notamment du présent travail de recherche, l'accent est mis sur le développement de composites à matrice vitrocéramique élaborés par un autre procédé. Ce dernier doit être simple à mettre en œuvre, industrialisable pour la production de pièces en série, respectueux de l'environnement et économiquement intéressant. Les recherches ont donc été axées sur les techniques de mise en œuvre des CMO thermodurcissables en moule fermé et par voie liquide. Parmi eux, les procédés les plus conventionnels ont été sélectionnés : l'injection par transfert de résine (RTM : Resin Transfer Molding) et l'infusion de résine sous vide (LRI : Liquid Resin Infusion).

Le **verrou technologique** principal de l'utilisation de tels moyens d'élaboration concerne l'imprégnation par voie liquide de renforts par une résine ayant une viscosité plus élevée que celle des résines conventionnellement employées.

Présentée sous la forme d'un organigramme, la figure 2 permet de visualiser les principales étapes du procédé d'élaboration des composites de l'étude. Elle précise également les fournitures de chaque partenaire industriel concernant les constituants précédemment présentés. Les procédés de l'étude sont donc les techniques de mise en œuvre RTM et LRI. Une fois l'imprégnation du renfort réalisée, l'ensemble est soumis à un premier traitement thermique à basse température (<100°C) qui permet de durcir la résine. Cette transformation est réalisée en étuve et sera appelée la **prise**. Après démoulage, les plaques subissent un traitement thermique à des températures supérieures à celles auxquelles le composite a déjà été porté. Ce traitement est dit de stabilisation ou de **post-cuisson** et est réalisé sous atmosphère inerte. Il permet à la matrice de devenir une vitrocéramique. Ces traitements thermiques sont ceux utilisés pour élaborer le PyroKarb™. Ils n'ont pas été étudiés ni modifiés dans ces travaux de recherche et ont été gardés identiques durant toute la thèse. Les composites obtenus sont ensuite caractérisés. Cette étude vise à établir le lien entre la mise en œuvre par voie liquide de ces matériaux et leurs propriétés physiques, microstructurales et thermomécaniques. Ces travaux ont donc pour objectif de démontrer si de tels matériaux peuvent répondre aux besoins ciblés par le projet COMPTINN.

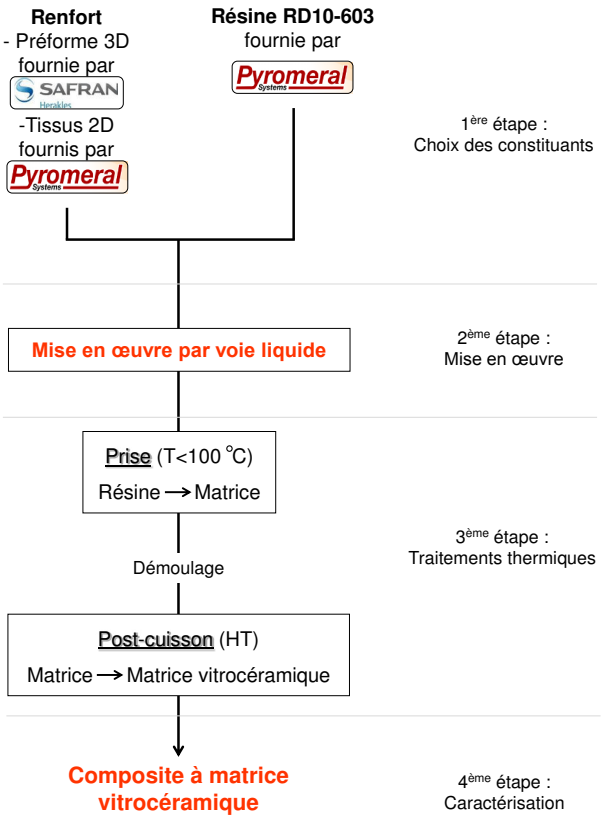


FIGURE 2 – Représentation schématique de l'élaboration des composites étudiés

Notons que les matières premières de la résine proviennent toutes des mêmes lots d'approvisionnement. Cette méthodologie a été retenue pour éviter d'introduire une variabilité liée à d'éventuelles évolutions des caractéristiques des matières premières entre les différents lots.

La résine RD10-603 étant une suspension à viscosité élevée, la faisabilité de l'élaboration de composites par voie liquide est a priori délicate. Une attention particulière mérite d'être portée à la rhéologie de la résine. Ainsi, une étude détaillée du comportement rhéologique de la résine a été réalisée avant d'élaborer des pièces composites. Les résultats ont permis de définir les conditions favorables à la mise en œuvre de la résine par les procédés voie liquide.

Les composites ont ensuite été élaborés. Le renfort était constitué d'un empilement de tissus 2D dans un premier temps puis d'une préforme 3D. Dans le cas du renfort 2D, 3 procédés ont été mis en œuvre : le procédé prepreg par Pyromeral Systems et les procédés RTM et LRI à l'ICA-Albi. Lorsque le renfort était issu de la préforme 3D, les composites ont été élaborés par RTM et LRI à l'ICA-Albi. La microstructure et le comportement mécanique de chaque composite ont été étudiés pour déterminer l'impact du changement de procédé et de la variation de paramètres procédés sur les composites. Un lien procédé-microstructure-comportement a été établi afin de répondre aux problématiques du projet COMPTINN.

Plan du mémoire et description des travaux de recherche

Le mémoire de thèse est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre concerne l'**étude bibliographique**. Dans un premier temps, elle s'articule autour des composites thermostructuraux, de leurs propriétés mécaniques, des procédés d'élaboration RTM et LRI ainsi que de quelques problématiques qui leur sont associées. Ensuite, les notions nécessaires à la compréhension de l'étude rhéologique sont détaillées puis les

spécificités de la rhéologie des suspensions sont abordées. En effet, la résine RD10-603 contient des particules qui jouent un rôle important sur son comportement rhéologique. Enfin, les géopolymères sont introduits ainsi que quelques résultats d'études ciblées sur la rhéologie de ces systèmes. La résine RD10-603 étant dérivée d'un système géopolymérique, ces éléments ont été précieux pour les interprétations qui ont été faites.

Le deuxième chapitre décrit les **matériaux** étudiés dans ces travaux ainsi que leurs **moyens** d'élaboration et de caractérisation physique, microstructurale et thermomécanique. Les détails techniques de mise en œuvre sont donnés. Les paramètres procédés sont présentés ainsi que leur fenêtre de variations. La sensibilité des composites à ces variations a été étudiée. Les composites sont caractérisés par des mesures de triple pesée permettant d'évaluer leur porosité ouverte et la microstructure est observée par microscopies optique et électronique à balayage. Les essais mécaniques ont été réalisés en traction uniaxiale avec cycles de chargement-déchargement et en flexion 3-points, conventionnelle et sur appuis rapprochés. Ces essais ont aussi été menés, pour quelques matériaux, à 350°C et sous air. Cette valeur de température a été fixée par le consortium du projet COMPTINN. Une dernière catégorie d'essais a été réalisée sous air, en température principalement, et consiste en la mesure du module d'élasticité dynamique du composite par une technique d'analyse en fréquence d'un essai de résonance acoustique.

Le troisième chapitre présente l'**étude rhéologique** menée sur la résine RD10-603 dans le but d'optimiser sa mise en œuvre par voie liquide pour l'élaboration des composites. Une première partie traite de l'étude de son comportement en régime d'écoulement. Cette analyse a apporté des éléments pour mettre en œuvre une résine avec une viscosité la plus faible possible lors de la phase d'imprégnation du renfort. Les paramètres étudiés ont été la vitesse d'écoulement, la température et la durée de stockage entre la fabrication de la résine et son utilisation. De plus, l'ajout d'un solvant étant un moyen direct de réduire la valeur de la viscosité de la résine, l'impact du taux de dilution de la résine sur le comportement rhéologique a aussi été considéré. Une seconde partie concerne l'étude rhéologique de la résine en régime viscoélastique. Elle avait pour but de pouvoir optimiser la durée du traitement thermique de prise lors de l'étuvage du composite. Il a fallu pour cela choisir un critère de suivi de la cinétique de réaction de prise de la résine. Le domaine de température étudié varie de 20°C à 100°C et la résine a été utilisée sans dilution et après avoir été diluée. À l'issue de ce chapitre, quelques paramètres procédés ont été fixés pour optimiser la mise en œuvre des composites.

Les deux derniers chapitres concernent la caractérisation des **composites**.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de composites renforcés par plusieurs plis de **tissus 2D** qui constituent le renfort conventionnellement utilisé pour élaborer le PyroKarb™. Ce choix a été dicté par une volonté d'étudier l'influence d'une mise en œuvre par RTM ou LRI en considérant comme référence le PyroKarb™. De plus, cette étude a permis de se familiariser avec la matrice vitrocéramique et ses propriétés dans l'attente que les préformes 3D soient disponibles. Une première partie du chapitre concerne donc les composites élaborés par Pyromeral Systems, par stratification de plis pré-imprégnés et moulage en autoclave. L'impact de la dilution de la résine RD10-603 sur les propriétés morphologiques et mécaniques des composites a été étudié. Ceci a été fait dans le but de s'affranchir, dans un premier temps, de l'influence de l'élaboration des composites par un procédé voie liquide. Ensuite, des composites mis en œuvre par RTM et LRI ont été étudiés. L'impact du changement de procédé a pu être mis en évidence grâce aux observations microscopiques et aux résultats des essais mécaniques. La résine a été utilisée sans dilution et après avoir été diluée pour pouvoir constater l'impact du taux de dilution sur des composites mis en œuvre par voie liquide. Les résultats de la caractérisation ont permis d'établir des hypothèses sur les mécanismes d'endommagement.

Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation des composites mis en œuvre par LRI et RTM avec un renfort issu de la **préforme 3D**, fournie par Herakles. L'étude de composites élaborés par pré-imprégnation et moulage en autoclave n'a pas été réalisée dans le cadre de la thèse. En plus de l'analyse de l'impact du procédé et du taux de dilution sur les propriétés des composites, l'influence de la modification de certains paramètres procédés a été étudiée. Ils

concernent la direction d'infiltration du renfort (directions trame ou chaîne) et le différentiel de pression (pour le procédé RTM uniquement). Les observations microscopiques et les résultats des essais mécaniques ont permis de caractériser les composites.

À la fin du mémoire, une **conclusion générale** synthétise les résultats obtenus et répond aux problématiques identifiées dans cette introduction. Des perspectives sont dégagées afin de mettre en lumière de futurs axes de recherche et de développement.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Sommaire

1.1 Les composites 9
1.1.1 Les composites à matrice céramique (CMC) 9
1.1.1.1 Moyens de mise en œuvre des composites à matrice céramique 10
1.1.1.2 Comportement mécanique des composites à matrice céramique et mécanismes d'endommagemment 11
1.1.1.2.1 Comportement mécanique en traction et mécanismes d'endommagement des composites unidirectionnels . . 11
1.1.1.2.2 Comportement mécanique en traction et mécanismes d'endommagement des composites à renfort multidirectionnel 14
1.1.1.2.3 Notion d'interphase 15
1.1.1.2.4 Étude de la sensibilité à l'endommagement : essais de traction avec cycles de déchargement/rechargement . 16
1.1.1.2.5 Influence des contraintes thermiques sur le comportement des composites à matrice céramique 18
1.1.2 Les procédés d'élaboration des composites à matrice organique (CMO) . 19
1.1.2.1 Le drapage de plis pré-imprégnés : le procédé prepreg 20
1.1.2.2 Le procédé Resin Transfer Molding (RTM) 21
1.1.2.3 Le procédé Liquid Resin Infusion (LRI) 22
1.1.2.4 Formation des porosités au sein des composites lors de la mise en œuvre 23
1.1.2.5 Étude des problèmes liés à l'infiltration d'une résine chargée de particules dans un renfort fibreux lors de la mise en œuvre de composites par voie liquide 24
1.2 L'étude rhéologique : mesure de la viscosité 26
1.2.1 Aspects quantitatifs macroscopiques 26
1.2.1.1 L'analyse en écoulement 26
1.2.1.2 L'analyse viscoélastique 28
1.2.1.3 Les différentes géométries de rhéomètres à rotation 29
1.2.2 Aspects quantitatifs microscopiques : cas des suspensions 30
1.3 Des alumino-silicates alcalins : les géopolymères 33
1.3.1 Introduction à la structure chimique des géopolymères 33
1.3.2 Synthèse chimique des géopolymères 34
1.3.3 Les études conventionnelles menées sur les géopolymères 35
1.3.4 La rhéologie des géopolymères et d'autres systèmes similaires 36
1.3.4.1 Le comportement rhéologique des géopolymères 36
1.3.4.2 Évolution des propriétés rhéologiques des géopolymères avec le temps 37

1.3.4.3 Influence de la quantité d'eau introduite dans les géopolymères sur leur comportement rhéologique 39
1.3.4.4 Influence de la température sur le comportement rhéologique des géopolymères 39
1.4 Rhéologie des résines organiques thermodurcissables en cours de polymérisation 41
1.5 Conclusion du chapitre 44

Ce chapitre traite des notions à connaître pour exploiter et comprendre les travaux de recherche qui vont être reportés dans les chapitres suivants.

Les **composites thermostructuraux** seront introduits dans un premier temps, notamment leur moyen de mise en œuvre ainsi que leur comportement mécanique. Cette classe de matériaux est très performante pour des applications structurales à hautes températures mais les moyens d'élaboration sont onéreux, nécessitent des conditions de température et pression sévères et parfois des temps de cycle très longs.

Un des avantages des composites à matrice organique est leur facilité de mise en œuvre. La résine RD10-603 est un polymère inorganique thermodurcissable, dérivé d'un système géopolymérique, qui peut être considéré comme une suspension. La facilité de mise en œuvre de cette résine convient à l'utilisation d'un procédé conventionnellement appliqué avec des composites à matrice organique. L'objectif des travaux est d'élaborer des composites avec un procédé par voie liquide. Les **procédés d'élaboration des composites à matrice organique** issue d'une résine thermodurcissable qui nous intéressent seront donc décrits.

Cependant, un paramètre important pour la mise en œuvre par voie liquide de composites est la viscosité de la résine qui va être employée. Après avoir introduit les notions de **rhéologie** et ensuite la **rhéologie des suspensions**, nous nous intéresserons aux systèmes géopolymères et aux études rhéologiques qui les concernent recensées dans la bibliographie. La résine RD10-603 ne peut pas être considérée comme un géopolymère, cependant, la littérature de ces systèmes peut nous aider à mieux appréhender son étude rhéologique.

Enfin, une dernière partie introduira la **rhéologie des résines organiques thermodurcissables**.

1.1 Les composites

Un matériau composite est constitué d'au moins deux constituants à fort contraste de propriétés dont l'association peut générer un matériau au comportement spécifique et complexe. Une famille importante de composites réside dans ceux constitués d'un renfort et d'une matrice. Le **renfort**, le plus souvent sous forme fibreuse, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La **matrice** joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée **interface**.

Le développement d'un composite répond généralement à un besoin spécifique qui détermine, entre autres, la nature du renfort utilisé et celle de la matrice. Les constituants du composite peuvent prendre différentes formes. Le renfort peut être sous forme de fibres continues, de fibres courtes ou de particules. Nous ne nous intéresserons, dans cette étude, qu'aux renforts constitués de fibres continues. Les structures fibreuses disponibles sont aujourd'hui diverses et variées : unidirectionnelle, bidirectionnelle, tissée, multidirectionnelle, etc. Selon l'organisation géométrique choisie, les propriétés du composite peuvent varier.

C'est généralement la nature de la matrice qui détermine la classe du composite : organique, métallique ou céramique. La famille des composites peut aussi être divisée en deux groupes : les composites utilisés à basse température et les composites utilisés à haute température. Ces derniers sont aussi appelés composites thermostructuraux. Chacune de ces familles possède des propriétés différentes. Nous nous intéresserons principalement aux composites à matrice céramique et à leur comportement mécanique car les composites qui seront étudiés dans ces travaux de thèse ont un comportement mécanique similaire. Les procédés d'élaboration des composites de l'étude sont conventionnellement utilisés pour la mise en œuvre des composites à matrice organique. Nous aborderons donc les aspects d'élaboration des composites à matrice organique dans un deuxième temps. Les composites à matrice métallique ne seront pas abordés.

1.1.1 Les composites à matrice céramique (CMC)

Les CMC font l'objet de nombreux travaux de recherche depuis leur création. Ils ont la caractéristique de pouvoir être utilisés pour des applications structurales à des températures pouvant atteindre 3000°C. L'avantage principal des CMC vient du fait qu'ils sont résistants bien que leurs constituants soient intrinsèquement fragiles. Pour que cette propriété soit obtenue, l'interface fibre/matrice doit être capable d'arrêter et de dévier les micro-fissures qui se créent et se propagent dans la matrice, lorsque le matériau subit une sollicitation mécanique. Si l'interface entre les fibres et la matrice est trop forte, la rupture du matériau sera fragile et donc prématurée. Une interface faible permettra la décohésion fibre/matrice et la déviation des micro-fissures, mais diminuera les transferts d'effort entre la matrice et les fibres. Généralement, la déviation de micro-fissures est contrôlée par le dépôt d'une interphase sur les fibres. Ceci consiste à déposer une fine couche d'un matériau dont la résistance au cisaillement est faible et qui agit comme un fusible mécanique qui protège les fibres. L'adhésion entre l'interphase et la fibre doit être forte. C'est le pyrocarbone (PyC) qui est le plus utilisé ainsi que le nitrure de bore (BN) ou bien, ce sont des multi-couches qui sont déposées sur les fibres telles que $(PyC-SiC)_n$ ou $(BN-SiC)_n$. L'interphase peut aussi jouer d'autres rôles tels que la protection des fibres contre l'oxydation.

Lamon distingue trois classes parmi les CMC [Lamon, 2005] : les composites à matrice vitrocéramique, les composites oxydes (matrice oxyde renforcée par des fibres d'oxyde) et les composites non oxydes (essentiellement matrice en carbure de silicium ou en carbone). Même si les matrices carbone et vitrocéramique ne sont pas rigoureusement des céramiques, les composites ayant une matrice de cette nature sont souvent considérés comme des CMC. En effet, le comportement mécanique pour ces types de matériaux est proche de celui des CMC et les applications visées sont voisines de celles des CMC.

Les matériaux sur lesquels nous travaillons ont une matrice vitrocéramique. Une vitrocéra-

mique est un matériau polycristallin biphasique, constitué d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées le plus souvent de petites tailles. Elle est élaborée à partir d'un verre qui a subi un traitement spécifique de céramisation. Les composites à matrice vitrocéramique affichent des caractéristiques proches de celles des autres CMC car, dans les deux cas, la matrice est fragile.

Les principales matrices vitrocéramiques sont désignées sous le nom de MAS(-L), BMAS, LAS, CAS, YMAS et chaque lettre représente les composés majoritairement présents et signifie : A - Alumine, S - Silice, B - Oxyde de baryum, L - Oxyde de lithium, M - Oxyde de magnesium, C - Oxyde de calcium et Y - Oxyde d'yttrium.

1.1.1.1 Moyens de mise en œuvre des composites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique renforcée avec des fibres continues sont généralement fabriqués par des méthodes d'infiltration. Dans cette catégorie de procédés, le précurseur de la matrice est sous forme fluide (gazeuse ou liquide) et infiltre une structure fibreuse (tissée ou non). Toutes les techniques d'infiltration possèdent les mêmes étapes :

- Mise en forme du renfort,
- Dépôt de la (ou des) interphase(s),
- Infiltration de la préforme avec le précurseur de la matrice,
- Traitement thermique pour que le précurseur devienne une matrice céramique.

Naslain [Naslain, 2004] classe les moyens de mise en œuvre des CMC en trois catégories : les procédés d'infiltration en phase gazeuse, en phase liquide et par voie céramique. D'autres auteurs parlent seulement de deux catégories : voie gazeuse et voie liquide [Michaud et Mortensen, 2001].

Le procédé d'infiltration en phase gazeuse est réalisé grâce au **procédé CVI** (Chemical Vapor Infiltration) [Naslain *et al.*, 2006]. L'interphase et la matrice du composite sont successivement déposées à partir de précurseurs gazeux, dans les pores d'une préforme fibreuse, à des températures comprises entre 900°C et 1100°C et à pression réduite ou atmosphérique. La technique est alors appelée I-CVI (isothermal isobaric CVI). La phase de dépôt fait intervenir plusieurs cycles de transport des espèces et des réactions chimiques pour obtenir un matériau suffisamment dense. Le paramètre clé de ce procédé est que la porosité du composite doit rester ouverte tant que la densification n'est pas complète.

Cette technique est lente et complexe et les composites possèdent de la porosité résiduelle mais de bonnes propriétés thermomécaniques.

Parmi les procédés d'infiltration en phase liquide, nous pouvons citer les techniques PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) [Takeda *et al.*, 1999] [Rak, 2000] et RMI (Reactive Melt Infiltration) [Hillig, 1994].

La **technique PIP** est utilisée pour fabriquer des matrices SiC et carbone. Une préforme fibreuse est imprégnée avec une résine "pré-céramique" polymère par trempage du renfort dans un bain de résine et remplissage des porosités par capillarité. Le précurseur doit avoir une viscosité faible et une bonne mouillabilité sur les fibres. La matrice céramique est obtenue suite à une étape de pyrolyse à des températures comprises entre 800°C et 1300°C. Cependant, pour obtenir un composite suffisamment dense, plusieurs étapes d'imprégnation/pyrolyse (4 à 10 environ) doivent être réalisées, ce qui est long et coûteux. Dans le cas des matrices en carbone, un traitement thermique de graphitisation est aussi appliqué (1500-3000°C). Il permet d'accroître le module d'élasticité et la résistance du composite.

Le **procédé RMI** est utilisé pour réaliser des matrices SiC et est donc plus communément appelé LSI (Liquid Silicon Infiltration). Une préforme fibreuse est d'abord consolidée par un dépôt de carbone réalisé par CVI ou PIP. La porosité ouverte restante est remplie par capillarité par du silicium liquide. Le carbone solide et le silicium liquide réagissent pour former du carbure de silicium. Ce procédé est rapide et les composites obtenus n'ont presque pas de porosité ouverte résiduelle. Il est parfois utilisé pour compléter la porosité résiduelle inhérente à la mise

en œuvre par CVI ou PIP. Il nécessite cependant une température d'infiltration élevée pour que le précurseur silicium soit sous forme liquide (1400°C - 1600°C) et il faut donc que les fibres du renfort soient adaptées. De plus, le précurseur liquide à base de silicium peut être corrosif pour les interphases ou les fibres. Des interphases spécifiques stoppant la diffusion doivent donc être utilisées. Un dernier désavantage de ce procédé est le silicium libre résiduel dans la matrice, qui limite les propriétés des composites.

Enfin, l'élaboration par voie céramique est appelée **Slurry Infiltration** (SI). Cette technique est généralement utilisée pour fabriquer des matrices à base de silicium telle que les matrices SiC, Si_3N_4 et en particulier les matrices vitrocéramiques. Le précurseur de la matrice est une suspension qui contient de fines particules. L'imprégnation est réalisée sur des renforts fibreux (UD ou 2D) (non traités ou avec une interphase) par trempage dans une barbotine. Elle pénètre alors dans les pores du renfort par capillarité. Cette étape peut être assistée par le vide ou une mise sous pression. Après séchage, des couches de renfort sont empilées dans le moule d'une presse. Les pré-imprégnés subissent alors un traitement de frittage qui peut être réalisé sous pression (15 à 20 MPa), à des températures de l'ordre de 1800°C. Cette technique est référencée sous le nom de Slurry Infiltration and Hot Pressing (SI-HP). Elle a notamment été utilisée par Choy et al. [Choy *et al.*, 2000] et Dassios et al. [Dassios *et al.*, 2013] pour mettre en œuvre des composites SiC/BMAS et par Prewo [Prewo, 1986] pour mettre en œuvre des composites SiC/LAS. Mais la dernière étape de frittage peut aussi être réalisée par la technique de Spark Plasma Sintering [Magnant *et al.*, 2013]. Ce procédé d'élaboration offre des composites avec une très faible porosité résiduelle et de bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, les taux volumiques de fibres doivent encore être améliorés et les paramètres opératoires, tels que les températures d'élaboration, sont très contraignants vis-à-vis des fibres de SiC utilisables.

Souvent, ces méthodes sont utilisées de manières combinées pour optimiser la microstructure du composite et réduire les temps et les coûts de production [Kohyama *et al.*, 2002] [Xu *et al.*, 1999].

1.1.1.2 Comportement mécanique des composites à matrice céramique et mécanismes d'endommagemment

Les comportements mécaniques généralement obtenus en sollicitant des CMC en traction peuvent être classés dans deux catégories :

- celle pour laquelle le comportement est linéaire jusqu'à la rupture,
- celle pour laquelle le comportement affiche une relation non linéaire entre la contrainte et la déformation avant la rupture.

Ce paragraphe est destiné à la compréhension des mécanismes qui conduisent à ces deux types de comportement. Nous commencerons par aborder les composites à renfort unidirectionnel (UD). En effet, l'utilisation d'un renfort unidirectionnel permet de s'affranchir de l'impact d'une architecture de renforts plus complexe. La compréhension des mécanismes d'endommagement de cette classe de matériaux est toutefois indispensable pour l'étude de matériaux plus complexes. Ensuite, les composites à renfort multidirectionnel seront traités.

1.1.1.2.1 Comportement mécanique en traction et mécanismes d'endommagement des composites unidirectionnels

Des courbes schématiques et typiques de comportement en traction d'un matériau composite unidirectionnel, sollicité dans la direction des fibres, sont présentées sur la figure 1.1.

Au début de la sollicitation mécanique du composite, le comportement est purement **linéaire élastique**. La charge est répartie entre les fibres et la matrice, le matériau ne présente pas d'endommagement. Dans ce domaine, pour la direction parallèle aux fibres, le module d'élasticité initial du composite E_{c_0} peut être estimé par la relation 1.1 dérivée du modèle de Voigt,

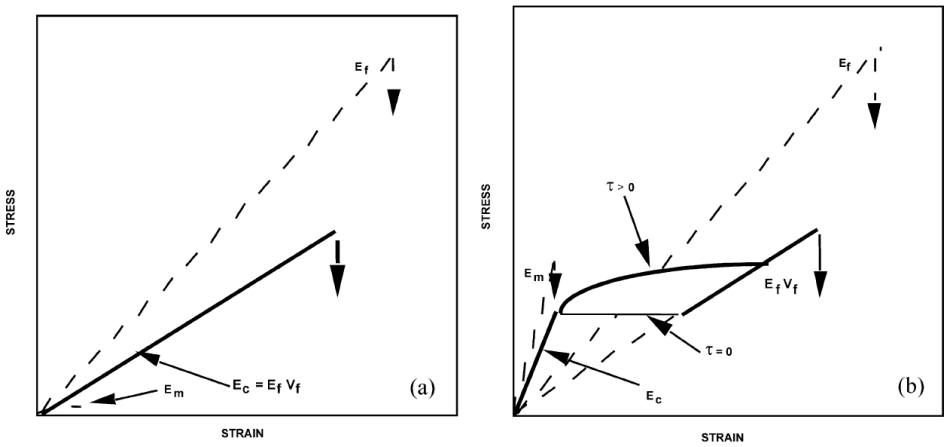


FIGURE 1.1 – Schéma illustrant le comportement mécanique en traction d'un composite UD : (a) comportement fragile, (b) comportement endommageable [Lamon, 2001]

équivalant dans ce cas à une loi des mélanges [Hashin, 1979].

$$E_{c_0} = E_f V_f + E_m V_m \tag{1.1}$$

E_f et E_m représentent les modules d'Young respectifs des fibres et de la matrice et V_f et V_m les fractions volumiques respectives des fibres et de la matrice. Dans ce domaine d'élasticité pure, la microstructure du composite n'évolue pas : les micro-fissures et autres défauts initialement présents, résultants des conditions d'élaboration, n'évoluent pas et déterminent les propriétés initiales de la matrice.

Au-delà d'une certaine contrainte, appelée seuil d'endommagement, des micro-fissures perpendiculaires à la direction de chargement se créent dans la matrice. En effet, la plupart des matrices céramiques montre une capacité de déformation inférieure à celle des fibres. Les micro-fissures se propagent dans la matrice jusqu'à atteindre l'interface fibre/matrice. La **micro-fissuration matricielle** est le principal mécanisme d'endommagement des CMC. La porosité peut jouer un rôle important en tant que potentiel site d'amorçage des micro-fissures. Notamment, des travaux portant sur des matériaux unidirectionnels SiC-SiC montrent la présence de micro-fissures dont l'amorçage se situe préférentiellement aux macropores que possède la matrice [Pluvinage, 1991].

Si l'adhésion interfaciale n'est pas adaptée, la micro-fissuration de la matrice conduit à celle des fibres par effet d'entaille et le composite rompt prématurément. Un comportement linéaire est alors observé. Il peut être appelé avec plus de précision : comportement linéaire élastique fragile. Ce type de comportement s'explique par une liaison interfaciale fibre/matrice forte. Le matériau se comporte comme un matériau monolithique [1] et les micro-fissures se propagent directement de la matrice vers les fibres. Dans ces composites, une fois que la matrice se fissure, la rupture se produit brutalement. Un choix de fibres et d'une matrice de natures proches conduit généralement à une liaison forte entre les fibres et la matrice.

Si l'adhésion fibre/matrice est adaptée, lorsque les micro-fissures arrivent au niveau de l'interface fibre/matrice, il peut y avoir déviation de celles-ci et **décohésion interfaciale**. Avec l'augmentation du chargement, la décohésion se développe le long de l'interface fibre/matrice. À l'endroit de la micro-fissure, ce sont les fibres qui supportent l'effort et sont localement surchargées. Dans les zones de décohésion, la charge est transférée progressivement des fibres vers la matrice par les **phénomènes de frottement** ($\tau > 0$ sur la figure 1.1). Au contraire, en l'absence de transfert de charge ($\tau = 0$ sur la figure 1.1), la surcharge des fibres est instantanée. Dans les zones non endommagées du matériau, le partage de la charge est optimal entre les

1. Le terme monotithique est ici employé dans le sens du mot homogène.

fibres et la matrice. La densité de micro-fissures matricielles continue donc d'augmenter avec l'augmentation du chargement du composite et le chargement est progressivement transféré de la matrice aux fibres. Cependant, il y a une dernière condition à remplir pour que la rupture fragile du composite n'intervienne pas : la fraction volumique de fibres présentes au sein du matériau doit être supérieure à une valeur critique, pour qu'elles puissent résister à la surcharge due à la première micro-fissure matricielle [Aveston et Kelly, 1973].

Lorsque la micro-fissuration matricielle apparaît, le module d'élasticité apparent de la matrice endommagée E_m diminue. Ainsi, d'après la relation 1.1, le module d'élasticité apparent du composite endommagé E_c diminue progressivement. Lorsque la micro-fissuration matricielle est saturée, la matrice ne supporte plus l'effort. Le module de la matrice E_m devient alors négligeable et le module d'élasticité du composite atteint sa valeur minimum $E_f V_f$. Ce comportement, de type endommageable, est représenté sur la figure 1.1 (b).

Si la matrice est telle que E_m est négligeable devant E_f avant la sollicitation du composite, sa diminution lors de l'endommagement n'impactera pas le module d'élasticité du composite E_c de manière significative, d'après la relation 1.1. Le module d'élasticité du composite E_c aura alors une valeur proche de $E_f V_f$ dès le début du chargement. Ceci explique que le module du composite soit peu affecté par la micro-fissuration de la matrice. Le comportement observé reste alors linéaire élastique fragile (figure 1.1 (a)). La matrice ne supporte presque pas le chargement du composite et l'effort est principalement supporté par les fibres. Dans ce cas, la rupture du composite intervient avec celle des fibres, qui rompent toutes au même moment, de manière instable.

Pendant l'augmentation du chargement d'un composite endommageable, les fibres sont de plus en plus chargées et finissent par rompre les unes après les autres. La rupture du composite intervient lorsqu'une quantité suffisante de fibres a rompu. Parfois, la rupture du composite intervient dans le domaine de déformation non linéaire. Dans d'autres cas, il peut y avoir saturation de la micro-fissuration matricielle avant la rupture. La charge appliquée au composite est alors entièrement supportée par les fibres qui s'allongent élastiquement. Le domaine non linéaire de la courbe prend fin et un autre domaine linéaire apparaît avant la rupture dont le module apparent est $E_f V_f$, comme expliqué ci-dessus.

Les deux types de comportements mécaniques ont été observés par Prewo [Prewo, 1986] lors de la sollicitation en traction de deux composites SiC/LAS avec deux matrices vitrocéramiques LAS différentes, modifiées pour avoir plus d'affinité avec les fibres de SiC. Le premier composite possède un comportement non linéaire, qui a été attribué à la capacité de la matrice à se fissurer, comme expliqué ci-dessus. En revanche, cette capacité n'est pas universelle pour toutes les matrices LAS. En effet, le second composite a un comportement fragile lié au fait que la matrice montre une capacité de résistance à la fissuration matricielle.

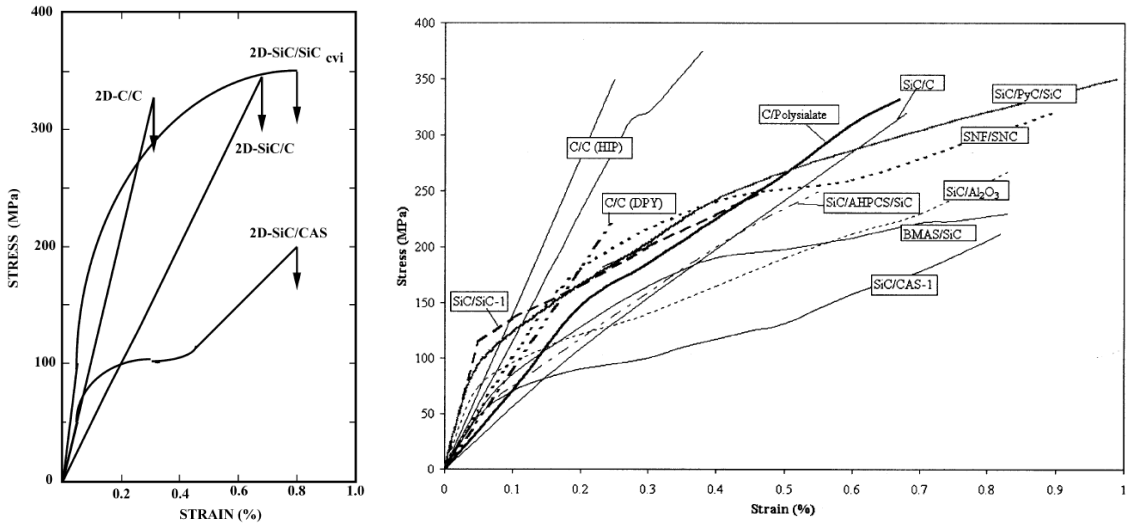
Pryce et al. [Pryce et Smith, 1992] ont observé un comportement non linéaire sur des composites SiC/CAS, similaire à ce qu'a observé Prewo [Prewo, 1986]. La courbe se compose d'un premier domaine linéaire suivi par un domaine non linéaire à cause de l'endommagement de la matrice par micro-fissuration. Ensuite, la courbe devient de nouveau linéaire et suggère la saturation des mécanismes d'endommagement.

Drissi-Habti a observé un comportement non linéaire lors de la traction d'un composite SiC/MAS-L [Drissi-Habti, 1995]. Il identifie les mêmes mécanismes d'endommagement que ce qui a été précédemment cité : la micro-fissuration matricielle, les décohésions interfaciales et les phénomènes de frottement au niveau des décohésions. Il observe et prouve que la saturation de l'endommagement n'intervient pas avant la rupture progressive des fibres. La rupture intervient dans la zone non linéaire de la courbe.

Pour résumer, l'endommagement des composites UD met en jeu la micro-fissuration matricielle perpendiculaire à la direction de chargement. Les micro-fissures sont arrêtées par les fibres et déviées à l'interface fibre/matrice. Les mécanismes d'endommagement sont les mêmes, quelle que soit la nature de la matrice.

1.1.1.2.2 Comportement mécanique en traction et mécanismes d'endommagement des composites à renfort multidirectionnel

Les renforts **bidirectionnels** (2D) peuvent être constitués d'un empilement de plusieurs couches de fibres unidirectionnelles qui sont orientées dans deux directions différentes (stratifiés) ou d'un empilement de plusieurs couches de fibres tissées. Les comportements mécaniques généralement obtenus en sollicitant des CMC en traction sont présentés sur la figure 1.2.



(a) Schéma proposé par Lamon [Lamon, 2001] d'après les travaux d'Evans [Evans, 1995]

(b) [Papakonstantinou *et al.*, 2001]

FIGURE 1.2 – Comportements mécaniques en traction de CMC classiquement observés dans la littérature

Les composites à matrice carbone, notamment les C/C, ont généralement un comportement linéaire élastique fragile [Hatta *et al.*, 2001] [Dhami *et al.*, 1995]. La majorité des composites à matrice céramique, tels que les composites à matrice SiC, ont un comportement tolérant à l'endommagement [Papakonstantinou *et al.*, 2001].

Les mêmes domaines que sur les courbes de comportement des matériaux UD peuvent être observés :

- Une première zone linéaire correspondant à la déformation élastique du composite,
- Une deuxième zone non linéaire correspondant à la micro-fissuration transversale de la matrice et à la décohésion interfaciale, zone durant laquelle les efforts sont progressivement transférés sur les fibres parallèles à la direction de traction. La rupture du composite peut intervenir dans cette zone. La courbe de comportement du composite SiC/SiC de la figure 1.2 (a) en est un exemple.
- Une dernière zone linéaire peut être visible sur la courbe avant rupture. Elle correspond à l'élongation des fibres seulement. À ce stade, la saturation du phénomène de micro-fissuration matricielle a été atteinte et seules les fibres orientées dans la direction de chargement supportent la charge. Ce domaine est facilement observé sur la courbe de comportement du composite SiC/CAS, présentée sur la figure 1.2 (a). Cette allure de courbes a été observée sur différents types de composites tels que C/SiC par Camus et al. [Camus *et al.*, 1996] et Wang et al. [Wang et Laird, 1996], SiC/SiC par Morscher et al. [Morscher et Gyekenyesi, 1998] et SiC/BMAS par Dassios et al. [Dassios *et al.*, 2013].

La loi des mélanges est toujours applicable pour déterminer le module d'élasticité du composite mais elle fait intervenir un facteur de correction lié au renfort $\lambda = V_f^{axial}/Vf$ avec V_f^{axial} la fraction volumique de fibres orientées dans la direction de traction [Mei et Cheng, 2009]. Dans

le cas d'un renfort 2D, $\lambda = 0,5$ car seule la moitié des fibres du composite est orientée dans la direction de chargement. La relation 1.1 devient alors :

$$E_c = \lambda E_f V_f + E_m V_m \tag{1.2}$$

Le module d'Young de la matrice décroît pendant la micro-fissuration et la charge n'est plus supportée que par les fibres qui sont parallèles à la direction de chargement. La valeur minimale qu'atteint le module d'élasticité du composite est donc $\lambda E_f V_f$.

Il a été montré que l'endommagement de la matrice présente un caractère **hiérarchisé**, imposé par la structure du renfort [Chermant, 1995] [Lamon, 2001]. Une famille de micro-fissures se forme quand la famille précédente a atteint la saturation.

Dans les composites stratifiés, les micro-fissures matricielles se développent d'abord dans les plis orientés à 90° (fibres perpendiculaires à la direction de traction) et ensuite dans les plis à 0° (fibres parallèles à la direction de traction). Ceci a notamment été mis en évidence dans des composites SiC/BMAS par Choy et al. [Choy *et al.*, 2000] et plus récemment par Dassios et al. [Dassios *et al.*, 2013].

Dans les composites à renfort tissé, les micro-fissures se créent dans les zones riches en matrice, notamment au niveau des macropores. Ensuite, la micro-fissuration se produit dans la matrice présente dans les mèches transversales (ie. orientées à 90°, perpendiculaires à la direction de chargement) et dans les espaces inter-plis. Enfin, des micro-fissures transversales s'amorcent dans les mèches de fibres longitudinales (ie. orientées à 0°, parallèles à la direction de chargement) mais restent localisées dans les mèches. Cette hiérarchisation a été démontrée en particulier sur des composites SiC/SiC élaborés par CVI, dans les travaux de Guillaumat [Guillaumat, 1994].

En général, le comportement linéaire élastique fragile n'est pas observé pour les composites à **renfort nD** ($n > 2$). Siron et al. ont étudié les composites C/C à renfort 3D [Siron et Lamon, 1998]. Le comportement en traction est essentiellement non linéaire. Ces auteurs ont montré que l'endommagement résulte de trois familles de micro-fissures qui apparaissent de façon hiérarchisée, quel que soit le type de chargement (traction ou cisaillement). Ils concluent cependant que les non linéarités observées sur les courbes de comportement sont principalement causées par l'architecture du renfort, notamment à l'embuvage[2] des fibres, et que l'impact de l'endommagement sur les courbes est modéré.

Sarkar et al. [Sarkar *et al.*, 2010] ont étudié des composites C/C avec renforts 2D, 3D et 4D. Ils ont montré que la tolérance à l'endommagement est reliée au degré de tortuosité des micro-fissures. Ce dernier est évidemment relié à la nature du renfort.

1.1.1.2.3 Notion d'interphase

Nous avons vu que l'interface entre la fibre et la matrice est un paramètre essentiel des CMC pour obtenir un comportement tolérant à l'endommagement [Naslain, 1998]. Elle doit répondre à plusieurs critères [Lamon, 2008] :

- Elle établit la liaison entre les fibres et la matrice et assure la continuité du composite,
- Elle doit être suffisamment faible pour permettre la déviation des micro-fissures de façon à ce que l'amorçage et la propagation des premières micro-fissures matricielles ne produisent pas la rupture des fibres,
- Elle doit être suffisamment forte pour qu'une fois la déviation intervenue, le chargement continue d'être transféré efficacement par les interfaces, pour que la matrice continue de supporter une partie du chargement,
- En environnement agressif, elle doit protéger les fibres des espèces gazeuses ou liquides qui pourraient diffuser dans les micro-fissures matricielles.

2. La longueur occupée dans un tissu par un fil est inférieure à la longueur qu'il a lorsqu'il est extrait du tissu et tendu. L'écart de ces longueurs, par rapport à la longueur occupée par le fil dans le tissu, s'appelle l'embuvage.

Si la liaison interfaciale est suffisamment faible pour que le composite soit tolérant à l'endommagement, il sera préférable d'avoir une interface la plus forte possible. En effet, si l'interface fibre/matrice est trop faible, la capacité de micro-fissuration de la matrice est réduite et rapidement saturée et les longueurs de décohésion importantes. Le composite rompt à une contrainte modérée et les longueurs de déchaussement de fibres sont importantes. Au contraire, si l'interface fibre/matrice est plus forte, les longueurs de décohésion seront limitées et le transfert de charge des fibres vers la matrice assuré, permettant à la matrice de se fissurer. Le composite aura alors de meilleures propriétés mécaniques [Lamon, 1993, Naslain, 1998, Moevus *et al.*, 2008].

Les propriétés de l'interface fibre/matrice sont directement liées à la nature des fibres et de la matrice. Ainsi les moyens d'obtention d'une interface répondant aux besoins énoncés ci-dessus sont limités par le nombre de constituants possibles. Un meilleur contrôle des propriétés interfaciales peut être obtenu grâce à la présence d'une fine couche d'un matériau entre les fibres et la matrice qui constitue alors une interphase. Les matériaux les plus utilisés comme interphase sont le pyrocarbone, le nitrure de bore et des oxydes. Les interphases sont parfois multi-séquencées pour coupler les rôles de fusible mécanique et de barrière contre l'oxydation des fibres. Cependant, pour que l'interphase puisse jouer son rôle correctement, sa nature et ses caractéristiques comme son épaisseur, doivent être scrupuleusement étudiées [Katoh *et al.*, 2005]. De plus, les techniques de dépôt d'interphase nécessitent d'être maîtrisées. Cette technologie est complexe et fait l'objet de nombreuses recherches.

1.1.1.2.4 Étude de la sensibilité à l'endommagement : essais de traction avec cycles de déchargement/rechargement

Lorsqu'un composite est soumis à des cycles successifs de déchargement-rechargement, la composante réversible du glissement fibre/matrice permet le relâchement de la sollicitation, ce qui induit un mécanisme de refermeture des micro-fissures créées pendant le chargement. Après déchargement, il peut rester une **déformation permanente**. Elle provient de trois types de déformation [Camus *et al.*, 1996] :

- Une déformation liée au relâchement de contraintes thermiques internes,
- Une déformation induite par les mécanismes de frottements aux interfaces (composante irréversible du glissement),
- Une déformation due à l'impossibilité de refermeture complète des micro-fissures, à cause de la rugosité de la fibre et/ou d'un décalage entre les faces opposées d'une micro-fissure.

De plus, des **boucles d'hystérésis** sur les courbes contraintes-déformations peuvent apparaître et mettent en évidence des mécanismes de dissipation d'énergie au sein du composites. Ils sont la conséquence des phénomènes de frottement aux interfaces fibre/matrice [Fantozzi et Reynaud, 2009]. Pour une sollicitation en contrainte inférieure à la contrainte maximale à laquelle le composite a déjà été sollicité, presque aucune micro-fissure n'est créée. Lorsqu'un chargement supérieur est appliqué, l'endommagement progresse (multiplication des micro-fissures, propagation des décohésions, augmentation de la quantité de fibres rompues).

La figure 1.3 donne des exemples de courbes de comportement de CMC pouvant être obtenues lors du chargement en traction avec cycles de déchargement/rechargement. Ces courbes sont obtenues pour des composites C/SiC fabriqués par CVI par Mei et al. [Mei et Cheng, 2009]. La courbe du composite à renfort stratifié cousu montre la boucle de déchargement-rechargement la plus large sur le dernier cycle et la déformation permanente la plus importante par rapport aux trois autres matériaux. Ceci traduit de plus nombreux défauts de refermeture de micro-fissures et des phénomènes de glissements interfaciaux plus importants, c'est-à-dire des longueurs de décohésion plus élevées. La capacité de micro-fissuration de la matrice est donc moins importante.

Il a été indiqué que le module d'élasticité du composite E_c décroît suite au développement de l'endommagement au sein du matériau. Ce dernier peut être quantifié par le **facteur d'endommagement** D donné par la relation 1.3, avec E_{c_0} le module d'élasticité initial du composite

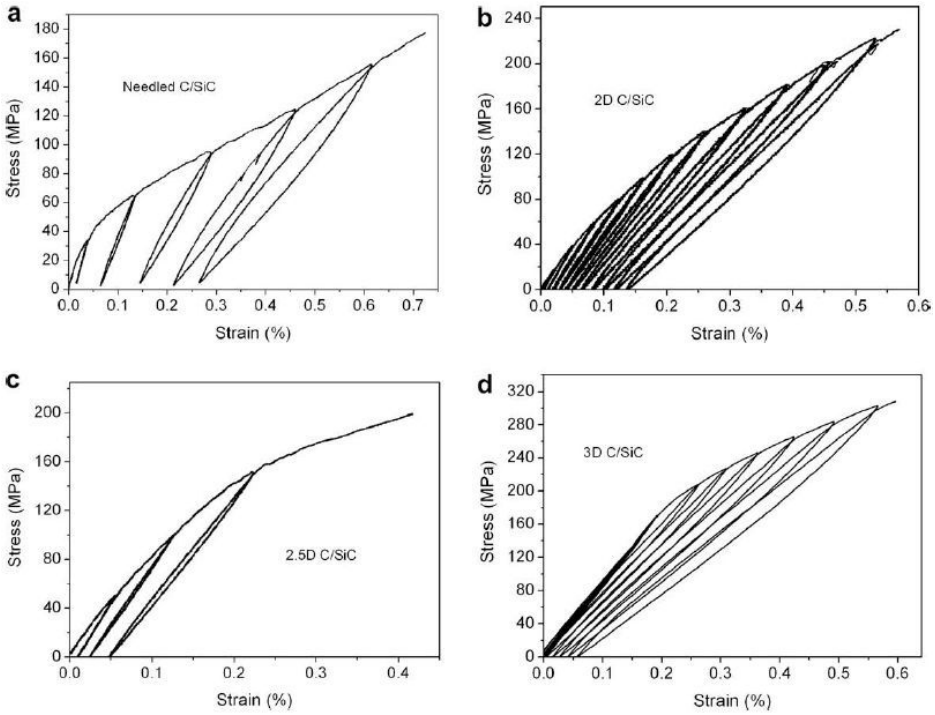


FIGURE 1.3 – Courbes de comportement en traction avec cycles de déchargement-rechargement pour des composites C/SiC renforcés par : (a) des stratifiés 2D cousus, (b) des tissés 2D, (c) une préforme tissée 2,5D et (d) une préforme tressée 3D [Mei et Cheng, 2009]

et E_c le module instantané. Celui-ci peut être défini comme la pente de la tangente à la partie linéaire située à la fin de la courbe de rechargement [Camus *et al.*, 1996] [Mei et Cheng, 2009]. Il est parfois calculé à l'aide de la pente de la droite passant par les deux points extrêmes de la boucle dans le cas d'une hysteresis étroite [Siron et Lamon, 1998].

$$D = 1 - \frac{E_c}{E_{c_0}} \tag{1.3}$$

Le facteur d'endommagement D peut être considéré comme représentatif de l'endommagement du composite. À titre d'exemple, la figure 1.4 présente des résultats des travaux de Mei et al. [Mei et Cheng, 2009] concernant les quatre courbes de comportement présentées sur la figure 1.3. Nous pouvons y observer l'évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte maximum du cycle de traction.

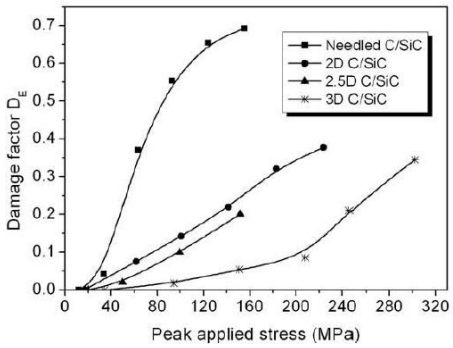


FIGURE 1.4 – Comparaison, en fonction de la contrainte maximale du cycle de traction, du facteur d'endommagement, pour les 4 nuances de composites présentées en figure 1.3 [Mei et Cheng, 2009]

Nous pouvons constater que la valeur du facteur d'endommagement du composite cousu est supérieure à celles des autres composites, pour une contrainte donnée. Ceci traduit bien que le composite cousu s'endommage plus que les autres matériaux, comme observé sur les courbes.

1.1.1.2.5 Influence des contraintes thermiques sur le comportement des composites à matrice céramique

La mise en œuvre des CMC exige qu'ils soient soumis à des températures élevées. Lors de la phase de refroidissement, la différence entre les coefficients de dilatation thermique de chacun des constituants engendre l'apparition de contraintes thermiques internes au composite.

Elles peuvent entraîner un **endommagement initial** du composite. Par exemple, Mei et al. [Mei et Cheng, 2009] ont constaté, avant toute sollicitation mécanique, l'existence de micro-fissures matricielles et de décohésions interfaciales entre les fibres de carbone et la matrice de carbure de silicium du CMC de leur étude. Ils l'expliquent à travers les valeurs relatives des coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice. Dans leur cas, le coefficient de dilatation de la matrice α_m vaut $4,6.10^{-6}\,K^{-1}$ alors que celui des fibres dans la direction longitudinale α_f^L vaut $0\,K^{-1}$ et celui dans la direction transversale α_f^T vaut $10.10^{-6}\,K^{-1}$. Ces différences engendrent l'apparition de contraintes internes de traction axiales et radiales lors du refroidissement du matériau après sa mise en œuvre. Ces contraintes donnent naissance à l'endommagement initial du matériau. À des températures inférieures à la température de mise en œuvre, le retrait de la matrice, plus important que celui de la fibre dans la direction axiale, donne naissance à des micro-fissures perpendiculaires à l'axe des fibres comme schématisé en figure 1.5. Au contraire, le retrait des fibres est plus important que celui de la matrice dans la direction radiale et donne naissance à des décohésions interfaciales partielles, comme schématisé en figure 1.6.

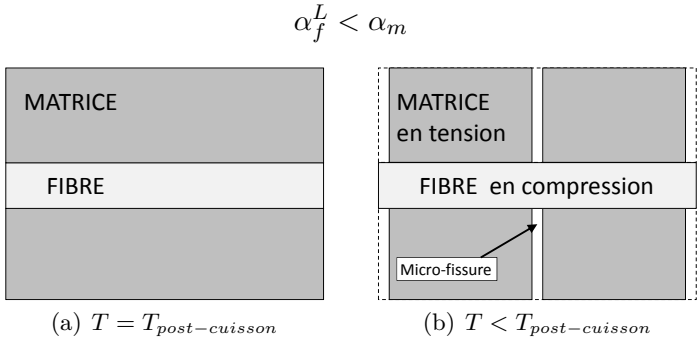
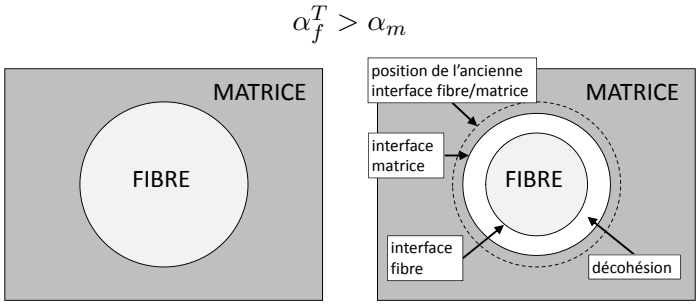


FIGURE 1.5 – Schéma illustratif de la micro-fissuration matricielle qui se génère lors du refroidissement suite à la post-cuisson et due à la différence de coefficients de dilatation thermique entre une fibre et la matrice

Des micro-fissures créées par une différence de coefficient de dilatation thermique entre les constitants des composites ont été constatées par plusieurs auteurs, principalement dans les composites C/SiC [Xu *et al.*, 2001] et C/C [Sarkar *et al.*, 2010] [Siron et Lamon, 1998].

Ces micro-fissures matricielles sont aussi observées dans les composites à matrice vitrocéramique. Par exemple, pour les composites C/YMAS dans les travaux de Bianchi et al. [Bianchi *et al.*, 1997], le coefficient de dilatation thermique de la matrice varie entre $4,4.10^{-6}\,K^{-1}$ et $8.10^{-6}\,K^{-1}$ en fonction de la température d'élaboration de la matrice et de l'intervalle de température considéré. Le coefficient de dilatation thermique des fibres est proche de $0.10^{-6}\,K^{-1}$ dans la direction longitudinale et il vaut environ $20.10^{-6}\,K^{-1}$ dans la direction transversale. Ces auteurs ont observé un réseau de micro-fissures perpendiculaires à l'axe des fibres, et déviées par les fibres, avec un pas de fissuration régulier. Ils l'ont aussi expliqué par la différence de dilatation thermique entre les fibres et la matrice, qui entraîne l'apparition de contraintes thermiques



(a) $T = T_{post-cuisson}$ (b) $T < T_{post-cuisson}$

FIGURE 1.6 – Schéma explicatif de la décohésion fibre/matrice qui se génère suite à la différence de coefficients de dilatation thermique entre une fibre et la matrice

internes lors du refroidissement dans les composites.

Les micro-fissures et décohésions peuvent conduire à la diminution du domaine de comportement linéaire des composites [Siron et Lamon, 1998] [Mei, 2008]. Elles seraient plus nombreuses dans les composites à renforts 3D que dans ceux à renfort 2D, à taux de fibres équivalents [Sarkar *et al.*, 2010]. Si la différence entre les coefficients de dilatation n'est pas suffisante, elles ne sont pas observées au sein des composites avant qu'ils soient sollicités [Magnant *et al.*, 2013].

La valeur des contraintes thermiques internes axiales peut être estimée par méthode graphique grâce à l'existence d'un point d'intersection de toutes les courbes de chargement/déchargement lors d'un essai de traction [Camus *et al.*, 1996] [Steen, 1998] ou par méthode analytique [Mei, 2008].

Lors d'un **essai en température**, ces différences de coefficients de dilatation jouent aussi un rôle. L'augmentation de la température peut entraîner le rétablissement des contacts fibre/matrice au niveau des décohésions. Ceci a notamment été mis en évidence par Reynaud sur des composites SiC/MAS-L [Reynaud *et al.*, 1998].

Xu et al. [Xu *et al.*, 2001] ont mené une étude des propriétés mécaniques en flexion 3-points de composites C/SiC à renfort 3D à la température ambiante et à haute température (jusqu'à 1600°C) en atmosphère non oxydante. Ils n'observent pas d'influence de la température sur la contrainte maximale de flexion. Ils constatent cependant que le comportement, non linéaire à la température ambiante, devient fragile en température. Ils l'expliquent par la modification de la liaison interfaciale fibre/matrice suite à la dilatation thermique des fibres et de la matrice ($\alpha_f^T >> \alpha_m >> \alpha_f^L$). À la température ambiante, les contraintes thermiques internes de traction conduisent à une interface suffisamment faible pour permettre la déviation des micro-fissures matricielles. En température, la dilatation (radiale) plus importante de la fibre conduit à la création de contraintes thermiques de compression qui renforcent l'adhésion entre la fibre et la matrice. Les déviations de micro-fissures ne sont plus permises et le comportement devient fragile.

Ainsi, les CMC présentent des propriétés mécaniques et thermo-mécaniques très intéressantes. Leur point faible est leur mise en œuvre complexe, longue et parfois onéreuse. Les procédés d'élaboration conventionnels des CMO sont simples et présentent des coûts unitaires suffisamment réduits pour pouvoir être produits en grande série. Ils nous intéressent particulièrement puisque la résine RD10-603 présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre directement par de tels procédés.

1.1.2 Les procédés d'élaboration des composites à matrice organique (CMO)

Les CMO sont les composites les plus répandus. Ce sont en effet les seuls composites ayant, pour beaucoup d'entre eux, des coûts unitaires suffisamment réduits pour pouvoir être produits en grandes séries. Cependant, leur domaine d'utilisation en température est limité (souvent

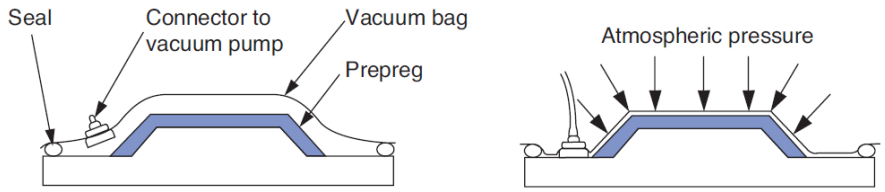
inférieur à 200°C). Les procédés de mise en forme conventionnels des composites à matrice organique sont nombreux et très bien répertoriés dans la littérature [Bathias et Morel, 2005] [Gay, 2005] [Leong et Leong, 2012] [Daghia et Gendre, 2011]. Les matrices organiques sont actuellement plus fréquemment issues de résines thermodurcissables que de résines thermoplastiques. Cependant, les composites à matrice thermoplastique font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches et ont des avantages par rapport aux composites à matrice issue d'une résine thermodurcissable tels que la perspective d'une réduction des temps de cycle ou leur capacité potentielle à être recyclés. Nous parlerons par la suite de trois **procédés** utilisés pour la mise en œuvre de résines thermodurcissables : le procédé de stratification de plis pré-imprégnés, l'injection RTM (Resin Transfer Molding), et le procédé d'infusion LRI (Liquid Resin Infusion). L'ensemble de ces procédés se met en œuvre de la manière suivante :

1. La mise en forme du renfort (sec ou pré-imprégné) à la géométrie de la pièce,
2. L'imprégnation du renfort par la résine (uniquement dans le cas d'un renfort sec),
3. Le durcissement de l'ensemble par réticulation du polymère thermodurcissable,
4. Le démoulage.

Après une description des trois procédés cités ci-dessus, nous aborderons rapidement les causes de création de **porosités** au sein des composites pendant la mise en œuvre. Enfin, un axe de recherche abordé dans la littérature concerne l'**infiltration de résines chargées** de particules dans une préforme fibreuse. Il traite de problématiques spécifiques auxquelles nous seront confrontés. En effet, la résine RD10-603 présente la caractéristique d'être une suspension de particules.

1.1.2.1 Le drapage de plis pré-imprégnés : le procédé prepreg

Ce procédé ne nécessite pas des fibres et de la matrice séparées, mais des semi-produits nommés pré-imprégnés c'est-à-dire des plis ou des tissus déjà enduits de résine. L'utilisation de pré-imprégnés a l'avantage de permettre de contrôler la teneur en fibres et en matrice. Les couches de renfort imprégné sont disposées manuellement sur un moule ouvert qui a la forme interne ou externe de la pièce à réaliser. Des machines à draper existent et sont parfois utilisées. Après le drapage, le moule est fermé par une bâche de plastique souple qui vient couvrir le tout hermétiquement à l'aide d'un joint d'étanchéité. Le vide est réalisé sous la bâche. La figure 1.7 illustre ces étapes. Lorsque le vide est réalisé, il y a compactage de la pièce, élimination des bulles d'air, fluage de l'excédent de résine qui est absorbé par un tissu de pompage. Le durcissement du matériau peut être effectué, en prenant soin de maintenir le vide dans le moule, en étuve ou en autoclave. Si le moulage est réalisé en autoclave, une pression est appliquée sur la membrane par l'intermédiaire d'un gaz (air, azote).



(a) Fixation d'une bâche flexible sur des plis pré-imprégnés (b) Application du vide dans le moule

FIGURE 1.7 – Représentation de l'étape de mise en forme par stratification de plis pré-imprégnés [Hexcel, 2013]

Un avantage à l'utilisation de cette technique d'élaboration de composites est la faible distance parcourue par la résine pour imprégner le renfort. Cette méthode de production est donc adaptée à l'utilisation de résines visqueuses et/ou chargées.

Les pré-imprégnés nécessitent des équipements spécifiques pour leur élaboration, leur stockage et leur mise en forme, car la cinétique de réaction de la résine doit être contrôlée avec soin. Le drapage est, en général, manuel. Le moulage, lorsqu'il est réalisé en autoclave, demande un complément d'équipement et de produits consommables. Il s'agit donc d'une technologie coûteuse réservée aux applications exigeantes (éléments structuraux en aéronautique, voitures ou bateaux de compétition...) et qui n'est adaptée qu'à la production de pièces de petites séries.

Pyromeral Systems utilise actuellement ce procédé pour mettre en œuvre ses composites. L'imprégnation de préformes 3D, pour des applications dans le domaine aéronautique, par des procédés d'élaboration par voie liquide serait mieux adaptées à ce besoin. En effet, les techniques de mise en œuvre par voie liquide permettent d'augmenter les cadences de production et de réduire les coûts, notamment en supprimant le stockage à basse température des pré-imprégnés.

1.1.2.2 Le procédé Resin Transfer Molding (RTM)

Le procédé RTM est aussi appelé moulage par injection basse pression d'une résine liquide. Les renforts secs sont mis en place entre un moule et un contre-moule rigides. Une fois le moule solidement fermé, la résine est injectée sous faible pression à travers le renfort, jusqu'à ce que le remplissage de l'empreinte soit complet. Après polymérisation de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée. Ces étapes sont présentées dans la figure 1.8.

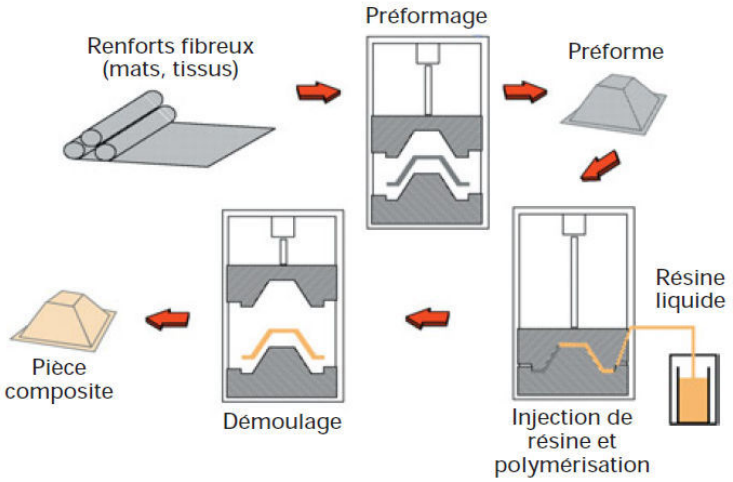


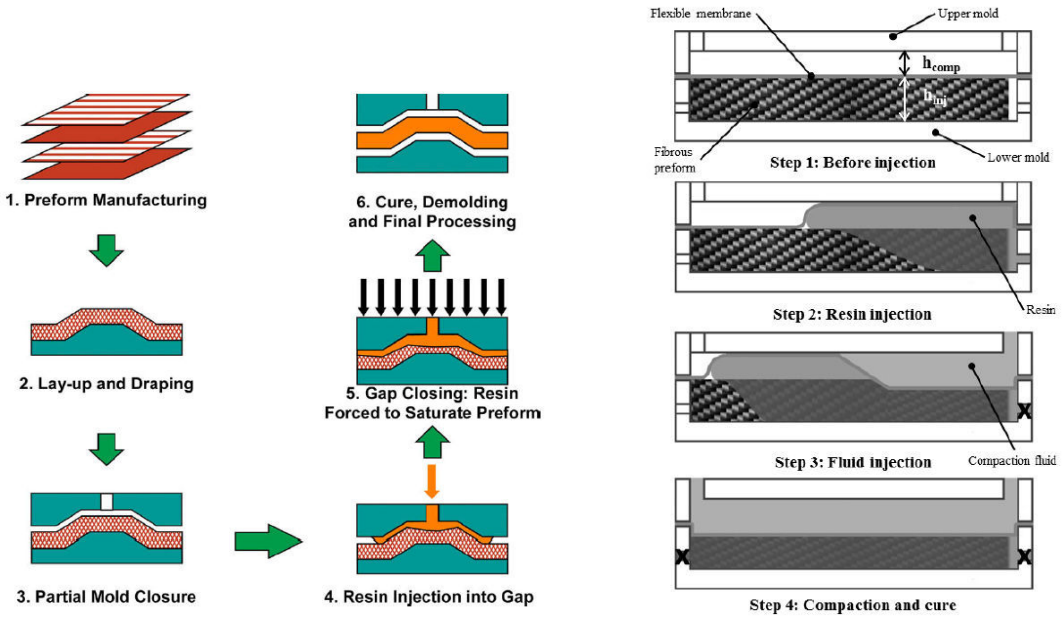
FIGURE 1.8 – Principe du moulage RTM [Binétruy, 2004]

Ce procédé offre une cadence de production élevée et permet la production de pièces en grandes séries. De plus, la souplesse de mise en œuvre, et la facilité de réglage des paramètres procédés (temps de cycle, forme et taille des pièces, positions d'injection, taux de renforts...) en font un procédé d'une grande flexibilité. Cette technique offre des taux de fibres et caractéristiques mécaniques moyennes à élevées et l'utilisation de moules mâle et femelle permet d'avoir deux faces lisses. Enfin, les coûts de fabrication des pièces sont réduits. Il est cependant limité aux formes de pièces peu ou moyennement complexes. Le coût de l'outillage est élevé et la modification du moule difficile et onéreuse. Par rapport au procédé prepreg, la technique RTM nécessite peu d'infrastructures lourdes et des temps de drapage réduits sans utilisation d'autoclave.

Il existe un certain nombre de procédés apparentés au RTM (VaRTM : RTM assisté par le vide, RTM Light, etc.). Leurs différences se trouvent principalement au niveau des investissements, des dimensions des pièces à réaliser et des temps de cycles. Nous expliciterons deux d'entre eux : le procédé CRTM (Compression RTM) et le procédé Flexible Injection (FI).

La technique CRTM consiste à injecter la résine dans le moule puis à comprimer le renfort. Le renfort peut être en contact avec la paroi du moule avant l'injection de la résine ou un espace peut être laissé pour faciliter l'injection. Une fois que la résine a été injectée, les vannes d'injection sont fermées et la compression du renfort est effectuée. Les différentes étapes sont représentées sur la figure 1.9 (a).

Le procédé Flexible Injection (FI) [Ruiz et Trochu, 2011] consiste en l'utilisation d'un moule dont la cavité est divisée en deux chambres par une membrane souple [Ruiz *et al.*, 2008]. La partie inférieure du moule est la chambre d'injection et contient le renfort qui sera imprégné de résine. Un fluide de compression est injecté dans la chambre supérieure du moule, dite chambre de compression, et permet d'appliquer une pression uniforme sur toute la plaque composite. L'imprégnation du renfort est ainsi accélérée. La figure 1.9 (b) présente les différentes étapes de cette technique.



(a) Principe du moulage CRTM [Simacek et Advani, 2005]

(b) Principe du moulage FI [Renaud *et al.*, 2013]

FIGURE 1.9 – Principe de moulage des techniques CRTM et FI

1.1.2.3 Le procédé Liquid Resin Infusion (LRI)

Le procédé LRI ne fait pas intervenir de pression supplémentaire d'injection de résine comme dans le procédé RTM. La partie supérieure du moule est remplacée par une bâche à vide. Les différentes couches de tissus sont déposées dans le moule femelle rigide. Un tissu drainant fortement perméable est placé au-dessus de l'empilement de fibres préformées. Un tissu d'arrachage est généralement inséré entre le renfort et le drainant pour faciliter le retrait du drainant lors du démoulage. Le moule est fermé avec la bâche à vide, en utilisant du joint adhésif (ou mastic) pour obtenir un système étanche. La bâche est reliée à un ou plusieurs pots de résine par des canaux d'alimentation d'un côté et à une pompe à vide de l'autre. L'utilisation du vide permet de compacter le renfort. L'infusion consiste ensuite à injecter de la résine sur les tissus secs, grâce au différentiel de pression entre l'arrivée de résine et l'évent.

La figure 1.10 illustre l'étape d'imprégnation du renfort. La différence principale entre les procédés LRI et RTM, en plus du moule, est la façon dont la résine imprègne le renfort. En effet, en RTM, le renfort est parcouru dans sa longueur. En LRI, l'imprégnation est majoritairement réalisée à travers l'épaisseur du renfort. Le chemin parcouru par la résine au cours de l'impré-

gnation du renfort est représenté par des flèches sur la figure 1.10. L'infusion de la résine a lieu dans le drainant puis à travers l'épaisseur des préformes sèches.

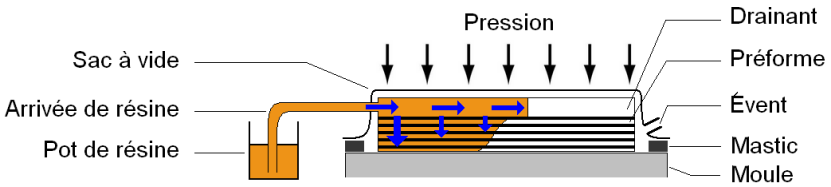


FIGURE 1.10 – Schéma d'explication du procédé LRI (adapté de Wang et al. [Wang *et al.*, 2009])

Ce procédé permet un bon compactage des tissus qui amène à un taux de renfort pouvant atteindre 65 %. Il permet d'obtenir des pièces finales avec des propriétés mécaniques élevées avec un outillage réduit mais partiellement non réutilisable. Les cycles courts de cette méthode et la qualité des pièces fabriquées, qui peuvent être de plus grande taille qu'en RTM, en font un des procédés en pleine expansion. Cependant, cette technique nécessite une résine moins visqueuse qu'en RTM. De plus, la difficulté de gestion des paramètres (épaisseur, taux de fibres...) limite le développement de ce procédé dans l'industrie aéronautique. Enfin, un seul côté de la pièce finale, celui qui est en contact avec le moule, présente un état de surface lisse.

Plusieurs techniques proches de ce procédé existent telles que par exemple le RFI (Resin Film Infusion) ou le SCRIMP (Seemann's Composites Resin Infusion Molding Process).

1.1.2.4 Formation des porosités au sein des composites lors de la mise en œuvre

Deux catégories de pores sont couramment distinguées dans les matériaux : les porosités ouvertes, composées de vides intercommunicants connectés à la surface du matériau, et les porosités fermées, qui sont isolées à l'intérieur du matériau.

Il existe de nombreuses sources de création de porosités. Le mécanisme principal qui amène à la création de porosité dépend du procédé utilisé.

Parmi les causes possibles d'apparition de la porosité, nous pouvons citer la création de porosité par des phénomènes **thermodynamiques**. Au sein de la résine, les molécules de gaz, créées par changement d'état suite à une modification de la pression et/ou de la température, diffusent au hasard et finissent par se rencontrer d'autant plus facilement que leur concentration est élevée. La création de porosité par nucléation est une hypothèse très réaliste, notamment lors de la polymérisation. Le système subit alors une dépression et/ou une augmentation de la température et les concentrations en espèces diffusantes peuvent considérablement augmenter. La nucléation et la croissance des porosités sont la cause principale de la création de porosité lors du moulage en autoclave [Kardos *et al.*, 1986].

Parmi les causes possibles d'apparition de la porosité, nous pouvons aussi citer la création de porosité par emprisonnement **mécanique** d'air lors de la fabrication de la pièce. Par exemple, lors de l'étape de drapage de renforts pré-imprégnés, des micro-porosités peuvent être créées par enfermement de bulles d'air [Ledru, 2009]. Une autre cause de la création de micro-porosités est l'emprisonnement de bulles d'air dans la résine durant son malaxage avant imprégnation du renfort. Nous pouvons aussi citer les zones de renfort non imprégnées à cause d'un mauvais positionnement des évents et des points d'injection.

La création de porosités lors de la phase d'imprégnation du renfort fibreux des composites élaborés par voie liquide (RTM, LRI...) fait l'objet de nombreuses études. Les porosités présentes dans les composites élaborés par voie liquide sont connues pour dégrader les propriétés mécaniques des composites telles que la résistance au cisaillement interlaminaire, la résistance en flexion et en compression. L'enfermement de bulles d'air est la cause principale de création de

porosités dans les procédés voie liquide. La formation des vides, suite à l'emprisonnement mécanique de l'air, est en lien direct avec la double échelle de porosité du renfort [Bréard *et al.*, 2003]. Les mécanismes d'emprisonnement d'air sont complexes, car les vides sont le résultat de l'interaction entre des écoulements à deux échelles différentes : un écoulement capillaire microscopique dans les mèches et un écoulement visqueux macroscopique entre les mèches. Si l'écoulement de la résine est gouverné par les forces visqueuses, des micro-porosités dans les mèches seront majoritaires. Au contraire, si l'écoulement est gouverné par la capillarité, les macro-porosités vont être créées dans les espaces inter-mèches. La figure 1.11 présente ces deux types d'écoulement et les deux types de porosités.

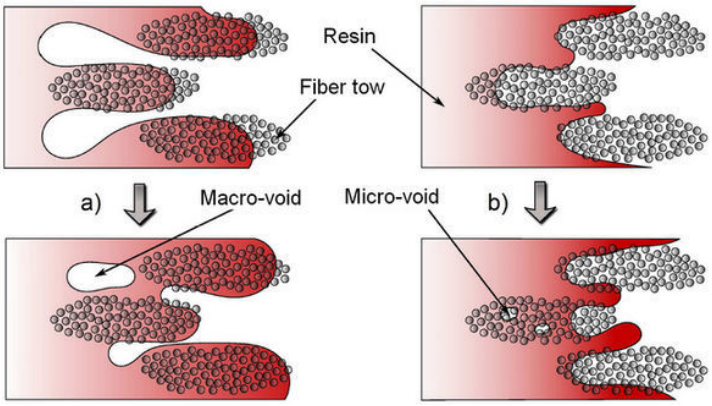


FIGURE 1.11 – Formation des macro et micro porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort : (a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante [Villière *et al.*, 2013]

L'emprisonnement d'air est lié à la vitesse d'imprégnation du renfort par la résine. Des vides microscopiques apparaissent lorsque la vitesse d'imprégnation est élevée, et des vides macroscopiques lorsqu'elle est faible. Par conséquent, une gamme intermédiaire de vitesses d'imprégnation existe pour laquelle le taux de porosité serait minimum, pour une combinaison donnée d'un renfort et d'une résine [Ruiz *et al.*, 2006]. Il est nécessaire d'optimiser les conditions d'injection pour minimiser le taux de porosités dans le composite et obtenir les meilleures propriétés mécaniques [Leclerc et Ruiz, 2008]. Des modèles sont aussi proposés pour simuler la formation et le transport de telles porosités pendant la mise en œuvre par des procédés voie liquide [Park *et al.*, 2011].

1.1.2.5 Étude des problèmes liés à l'infiltration d'une résine chargée de particules dans un renfort fibreux lors de la mise en œuvre de composites par voie liquide

Il peut arriver que les résines soient chargées de particules pour améliorer certaines propriétés ou réduire les coûts de production des pièces composites élaborées par voie liquide. Cependant, l'incorporation de charges dans la résine entraîne une augmentation de la **viscosité** du système. Ce phénomène peut gravement nuire à l'écoulement de la résine dans le renfort et peut compromettre l'utilisation d'un procédé voie liquide. De plus, il peut intervenir des problèmes de **filtration** des particules par la préforme fibreuse lors de la mise en œuvre par voie liquide.

Plusieurs cas peuvent se produire :

- Pour une taille de particules trop importante par rapport aux caractéristiques du renfort, les particules ne pénètrent pas dans le renfort et s'accumulent au niveau du point d'injection de la résine. Cette dernière ne pénètre pas dans le renfort. Ce cas n'est pas intéressant pour des applications industrielles.
- Lorsque la taille des particules est suffisamment petite, aucun phénomène de filtration n'intervient. Ce cas est idéal mais rarement rencontré. En effet, l'incorporation dans une

résine de particules de petites tailles, en concentration suffisante pour avoir un impact sur les propriétés finales du composite, provoque une forte augmentation de viscosité qui conduit à des temps de cycles trop longs et même à des imprégnations incomplètes.
- Le troisième cas est intermédiaire aux deux premiers et celui qui est le plus souvent rencontré. La suspension imprègne le renfort mais la filtration des particules intervient progressivement le long du renfort fibreux. Dans ce cas, la porosité du renfort est modifiée. La perméabilité du renfort et l'écoulement de la résine sont donc impactés. De plus, la diminution de la quantité de particules de la suspension influence sa viscosité. Dans certains cas, l'accumulation de particules peut conduire à l'obstruction complète des pores du renfort. La pièce composite finale peut donc avoir une répartition en charges, et donc des propriétés, hétérogènes.

L'évolution de la viscosité de la résine et la filtration des particules peuvent conduire à l'apparition de zones sèches dans le composite ou à des mèches de fibres peu saturées en résine et à des temps de cycles très longs. Les pièces composites fabriquées peuvent donc avoir des propriétés hétérogènes sur toute la pièce.

Lefevre et al. [Lefevre *et al.*, 2009] proposent un modèle qui simule l'écoulement d'une suspension injectée dans un renfort fibreux lors de la mise en œuvre de composites par voie liquide, en couplant l'écoulement du fluide, la filtration des particules et l'évolution des propriétés de la résine en fonction du temps et de la position dans le renfort. Les travaux de Lefevre et al. [Lefevre *et al.*, 2007] [Lefevre *et al.*, 2009] ainsi que les références citées fournissent plus d'information sur les études numériques et expérimentales passées et en cours.

Nous n'irons pas plus loin dans la description des études concernant les phénomènes de filtration de particules lors de l'imprégnation de préformes fibreuses avec des résines chargées. Ceci est lié au fait que dans la présente étude, nous n'avons pas constaté, à cette échelle, que de tels phénomènes se produisaient.

La mise en œuvre par voie liquide de composites mérite qu'une attention particulière soit portée à l'étude de la rhéologie des résines utilisées.

1.2 L'étude rhéologique : mesure de la viscosité

La rhéologie est l'étude des écoulements et des déformations de la matière [Couarraze et Grossiord, 2000] [Dupuis, 2008]. Elle étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées et ne s'intéresse au matériau que du point de vue macroscopique. Cependant, les recherches tentent souvent de relier le comportement rhéologique d'un matériau à sa structure microscopique.

1.2.1 Aspects quantitatifs macroscopiques

Il existe deux types d'analyses rhéologiques : l'analyse en écoulement et l'analyse viscoélastique.

1.2.1.1 L'analyse en écoulement

Les déformations appliquées au matériau sont irréversibles, et les contraintes sont importantes. Les déformations élastiques instantanées et retardées correspondant à une réponse viscoélastique sont donc négligeables face aux déformations d'écoulement.

La viscosité η d'un fluide en écoulement de cisaillement simple est reliée à la contrainte de cisaillement τ au sein du matériau et à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{1.4}$$

Les fluides dits newtoniens vérifient l'équation 1.4, c'est-à-dire que leur viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. Pour les autres fluides, dits non newtoniens, l'équation 1.4 définit une viscosité de cisaillement apparente. Dans ce cas, une mesure ponctuelle de la viscosité est généralement insuffisante pour décrire à elle seule les propriétés d'un fluide.

L'étude de la variation de la viscosité (ou de la contrainte de cisaillement) avec la vitesse de cisaillement fournit des courbes d'une certaine diversité, qui permettent un classement des fluides d'après leur comportement rhéologique. Ces courbes sont appelées **rhéogrammes**. Différents comportements rhéologiques à température et pression constantes existent. Ces comportements sont modélisés par des relations empiriques qui ne font pas intervenir la structure du matériau.

Le plus connu est l'écoulement **newtonien** caractérisé par une relation **linéaire** entre la contrainte et la vitesse de déformation et qui vérifie la relation 1.4. Un rhéogramme classique d'un tel fluide est représenté sur la figure 1.12.

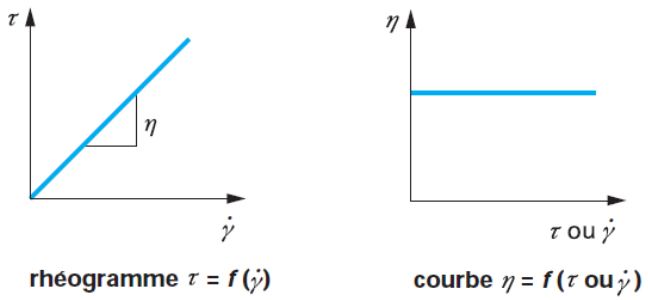


FIGURE 1.12 – Rhéogramme classique d'un fluide newtonien [Dupuis, 2008]

La plupart des liquides affichent un comportement **non linéaire** c'est-à-dire que la viscosité est dépendante de la vitesse de cisaillement (figure 1.13 (a)).

La viscosité peut décroître de façon monotone lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. On parle alors de fluide **rhéofluidifiant** ou pseudoplastique. Au contraire, la viscosité peut augmenter lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. Il s'agira alors d'un fluide **rhéoépaississant**. Une équation empirique très utilisée pour décrire ce comportement est la **loi puissance** (ou d'Ostwald) :

$$\tau = k \times \dot{\gamma}^n \tag{1.5}$$

où k est une constante et n un nombre sans dimension avec $n < 1$ pour un fluide rhéofluidifiant et $n > 1$ pour un fluide rhéoépaississant.

Une plage initiale dans la courbe de la viscosité η en fonction de $\dot{\gamma}$ ou de τ (en coordonnées logarithmiques) est parfois observée, où η apparaît comme constante. Cette région correspond à un plateau newtonien. De même, après un domaine intermédiaire de vitesse de cisaillement dans lequel le comportement est rhéofluidifiant ou rhéoépaississant, il peut apparaître une nouvelle zone où η ne varie presque plus : c'est la seconde région newtonienne. Ce type de rhéogramme est schématisé sur la figure 1.13 (b). Parmi les modèles les plus utilisés pour décrire ce type de comportement, nous pouvons citer le **modèle de Carreau** [Carreau, 1972] :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\tau\dot{\gamma})^2\right]^{\frac{n-1}{2}} \tag{1.6}$$

où η_0 est la viscosité du fluide à cisaillement nul, η_∞ est la viscosité du fluide à cisaillement infini et n est un nombre sans dimension.

Enfin, il existe les fluides **plastiques** qui sont caractérisés par une contrainte de cisaillement seuil τ_s au-dessous de laquelle l'écoulement est impossible. Dans le cas où, après la contrainte seuil, le comportement est linéaire, il peut être représenté par le **modèle de Bingham** [Bingham, 1916] :

$$\tau = \tau_s + \eta_p \times \dot{\gamma} \tag{1.7}$$

avec η_p la viscosité plastique qui correspond à la pente de la droite du rhéogramme.

Dans le cas où le comportement est non linéaire après la contrainte seuil, un modèle couramment utilisé est celui d'**Herschel Bulkley** :

$$\tau = \tau_s + k \times \dot{\gamma}^n \tag{1.8}$$

avec k une constante et n un nombre sans dimension où $n < 1$ pour un fluide rhéofluidifiant et $n > 1$ pour un fluide rhéoépaississant.

Certains auteurs pensent qu'il n'existe pas de contrainte seuil mais que la mesure de l'écoulement dépend de la sensibilité de l'appareil de mesure. Selon Barnes et al. [Barnes et Walters, 1985], aux faibles taux de cisaillement, tous les fluides peuvent s'écouler et sont newtoniens et affichent un comportement rhéofluidifiant aux plus fortes vitesses.

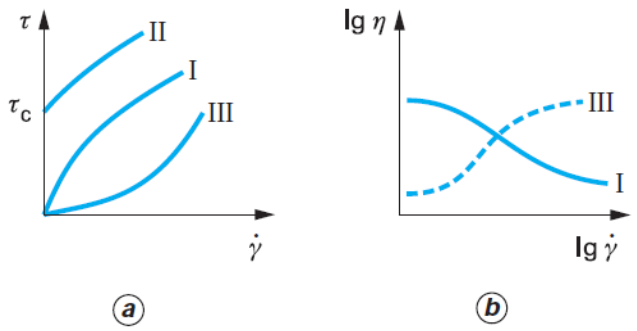


FIGURE 1.13 – Rhéogrammes classiques de fluides non linéaires : I-Rhéofluidifiant, II-Plastique, III-Rhéoépaississant [Dupuis, 2008]

Certains liquides peuvent présenter un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs. Si après avoir déterminé un rhéogramme à vitesse de cisaillement croissante, on le poursuit en faisant décroître la vitesse, les valeurs de contrainte et de viscosité peuvent ne pas être identiques dans les deux branches. Le rhéogramme présente alors une hystérésis (figure 1.14). On dit alors que le comportement non linéaire est dépendant du temps. Tout corps qui ne subit pas de transformation chimique est dit **thixotrope** si sa viscosité apparente décroît dans le temps lorsqu'il est soumis à une vitesse de cisaillement constante. L'antithixotropie est le phénomène inverse. La viscosité croît avec la durée du cisaillement à contrainte ou

vitesse donnée. Les mesures dépendront, de plus, de la manière dont on fait croître la vitesse de cisaillement.

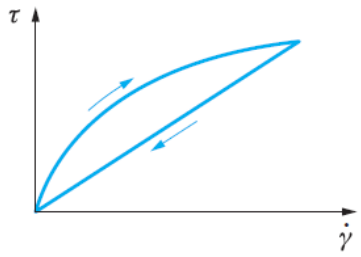


FIGURE 1.14 – Exemple de rhéogramme d'un fluide thixotrope [Dupuis, 2008]

1.2.1.2 L'analyse viscoélastique

Le comportement viscoélastique est intermédiaire entre le comportement élastique parfait d'un solide (réponse instantanée) et le caractère visqueux d'un fluide newtonien (réponse retardée). Tous les matériaux présentent, à des degrés différents, des propriétés viscoélastiques. Cependant, la réponse instantanée est souvent négligeable. L'analyse viscoélastique est préférentiellement réalisée dans le domaine de comportement linéaire. Elle est complexe à étudier hors de ce domaine. Il est admis que si la déformation imposée est suffisamment petite, tous les matériaux sont linéaires.

Il existe différents types d'essais permettant d'analyser le comportement viscoélastique d'un fluide : Fluage (statique), Relaxation (statique), Contraintes/Déformations sinusoïdales (dynamique).

Pour ce dernier type d'essais, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\varepsilon(t)$ d'amplitude ε_0 et de pulsation ω. La contrainte résultante $\tau(t)$ sera aussi sinusoïdale, d'amplitude τ_0, mais déphasée d'un angle δ, appelé l'angle de perte. Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{cases} \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t) \\ \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) \end{cases} \quad \text{soit, en notation complexe :} \quad \begin{cases} \overline{\varepsilon}(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t)} \\ \overline{\tau}(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \end{cases}$$

En viscoélasticité linéaire, on définit le module complexe d'un liquide viscoélastique $\overline{G}(\omega)$ par :

$$\overline{G}(\omega) = \frac{\overline{\tau}(t)}{\overline{\varepsilon}(t)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{1.9}$$

avec G' la composante élastique ou le module de conservation et G'' la composante visqueuse ou le module de perte. Et, après calculs et simplifications, nous obtenons :

$$\overline{G}(\omega) = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{1.10}$$

Après identification du module et de l'argument de $\overline{G}(\omega)$, nous obtenons :

$$\begin{cases} |\overline{G}(\omega)| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \dfrac{\tau_0}{\varepsilon_0} \\ \dfrac{G''}{G'} = \tan(\delta) \end{cases} \tag{1.11}$$

La mesure de la contrainte ou de la déformation en cisaillement se faisant respectivement via le couple et la vitesse angulaire, les modules de conservation G' et de perte G'' peuvent ainsi être déterminés.

De plus, la viscosité complexe $\overline{\eta}(\omega)$ est définie par :

$$\overline{\eta}(\omega) = \frac{\overline{\tau}(t)}{\overline{\dot{\varepsilon}}(t)} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \tag{1.12}$$

Le calcul donne :

$$\overline{\eta}(\omega) = \frac{\overline{G}(\omega)}{i\omega} \text{ , soit : } \begin{cases} \eta'(\omega) = \dfrac{G''(\omega)}{\omega} \\ \eta''(\omega) = \dfrac{G'(\omega)}{\omega} \end{cases} \tag{1.13}$$

Ces grandeurs permettent de caractériser la viscoélasticité du fluide.
Un modèle viscoélastique connu est celui du liquide de **Maxwell** dont la loi est :

$$\overline{\tau}(t) + \frac{\eta}{G}\,\overline{\dot{\tau}}(t) = \eta\,\overline{\dot{\varepsilon}}(t) \tag{1.14}$$

En remplaçant $\overline{\tau}$, $\overline{\dot{\tau}}$ et $\overline{\dot{\varepsilon}}$ dans l'équation 1.14 par leur expression sous forme complexe, nous obtenons :

$$\begin{cases} \tan(\delta) = \dfrac{G}{\eta\omega} \\ \dfrac{\tau_0}{\varepsilon_0} = \dfrac{\eta\omega}{\sqrt{1+\omega^2\left(\dfrac{\eta}{G}\right)^2}} \end{cases} \tag{1.15}$$

Soit :

$$\begin{cases} G' = \dfrac{\eta^2\omega^2}{G\left(1+\omega^2\left(\dfrac{\eta}{G}\right)^2\right)} \\ G'' = \dfrac{\eta\omega}{\left(1+\omega^2\left(\dfrac{\eta}{G}\right)^2\right)} \end{cases} \tag{1.16}$$

1.2.1.3 Les différentes géométries de rhéomètres à rotation

Les rhéomètres à rotation sont très utilisés. Ces rhéomètres sont de deux types. Une catégorie consiste en un rotor qui tourne à vitesse constante dans le fluide dont on veut mesurer la viscosité. Un autre type de rhéomètre consiste à cisailler le fluide entre deux surfaces, l'une fixe et l'autre mobile. La partie mobile peut avoir différentes configurations (conique, cylindrique, plane, etc.).

Les rhéomètres à cylindres coaxiaux sont les plus utilisés. Cependant, le rhéomètre cône-plan donne la meilleure précision.

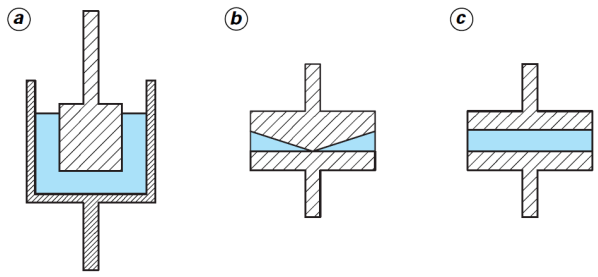


FIGURE 1.15 – Quelques géométries de rhéomètres à rotation (a) cylindres coaxiaux, (b) cône-plan et (c) plan-plan [Le Neindre, 2004]

Les mesures de rotation peuvent être classées en deux catégories : à vitesse imposée ou à contrainte imposée. Dans les mesures à **vitesse imposée**, une vitesse angulaire de rotation constante est maintenue et le couple de rotation résultant, produit par l'échantillon, est mesuré.

Dans des mesures à **contrainte imposée**, un couple constant est appliqué au dispositif pour produire la rotation, et la vitesse de rotation résultante est alors mesurée. Pour chaque géométrie, la contrainte est liée au couple et la vitesse de cisaillement à la vitesse angulaire.

1.2.2 Aspects quantitatifs microscopiques : cas des suspensions

La rhéologie caractérise un matériau uniquement d'un point de vue macroscopique. Cependant, le lien entre le comportement rhéologique et la structure microscopique du matériau est souvent recherché. Deux grandes familles de fluides sont considérées : les **suspensions** et les **polymères**. Dans le cas des polymères fondus, les unités structurales considérées sont les chaînes macromoléculaires. Dans le cas des suspensions, les unités structurales considérées sont les particules ou des amas de particules. Les études se basent sur la recherche de modèles qui représentent correctement le comportement rhéologique et qui s'appuient sur des considération microstructurales. Dans le cas des polymères, nous pouvons citer les travaux de Leonardi et al. [Leonardi *et al.*, 2005]. Dans notre cas, nous ne nous intéresserons qu'aux suspensions. En effet, nous verrons que la résine RD10-603 appartient à cette catégorie de systèmes.

Une suspension est une dispersion de particules solides dans un milieu continu liquide.

Dans le cas le plus simple, une suspension de sphères rigides, monodispersées, suspendues dans un fluide newtonien et sans interaction autre qu'hydrodynamique, est considérée.

Il importe que les dimensions des corps de mesure soient grandes devant la taille des particules afin que l'hypothèse d'un milieu continu soit vérifiée [Dupuis, 2008]. Il est généralement préconisé que la taille de l'entrefer soit supérieur à au moins 10 fois la taille des particules [Coussot et Ancey, 1999]. Par ailleurs, plusieurs phénomènes peuvent perturber la mesure, tels que le glissement aux parois, la fracturation ou le creusement de l'échantillon, l'évaporation de la phase continue, la sédimentation ou la migration de particules sous l'effet du cisaillement. Coussot et al. en proposent une description détaillée [Coussot et Ancey, 1999]. Nous ne serons, a priori, pas confrontés à ce type de problèmes lors de notre étude.

Il existe un grand nombre de relations pour estimer la viscosité d'une suspension η en fonction de sa concentration volumique en particules (non miscibles) ϕ en cisaillement stationnaire à $\dot{\gamma}$ constante. Cependant, la théorie exacte ne peut être développée que pour un cisaillement nul.

Ces relations prennent la forme $\eta = \eta_f\, f(\phi)$ avec η_f la viscosité du fluide interstitiel. Cette loi traduit l'augmentation de la viscosité apparente d'un fluide suite à l'incorporation de particules solides dans celui-ci.

Pour les suspensions très diluées ($\phi < 2\%$), Einstein [Einstein, 1905] prédit théoriquement une augmentation linéaire de la viscosité de la suspension avec la concentration :

$$\eta = \eta_f(1 + k_1\phi) \tag{1.17}$$

avec k_1 le facteur de forme qui vaut 2,5 pour les sphères rigides. Ce modèle considère que les particules n'interagissent pas hydrodynamiquement. Seule la perturbation hydrodynamique des particules isolées est prise en compte. Ainsi, tant que les interactions hydrodynamiques prédominent, la viscosité d'une suspension est proportionnelle à la viscosité du fluide interstitiel et augmente avec la concentration solide ϕ.

En considérant des fractions volumiques plus élevées, les interactions hydrodynamiques de paires de particules interviennent. Batchelor [Batchelor, 1976] a proposé de prendre en compte ces interactions en développant l'équation d'Einstein au second ordre :

$$\eta = \eta_f(1 + k_1\phi + k_2\phi^2) \tag{1.18}$$

où ϕ^2 tient compte des interactions hydrodynamiques entre paires de particules qui conduisent à l'augmentation de la viscosité. La valeur de k_2 dépend du type d'écoulement.

Cette théorie ne peut traiter des milieux concentrés car elle ne représente pas l'augmentation infinie de la viscosité quand la concentration volumique approche de sa valeur maximale.

Pour étudier le comportement des suspensions aux fractions volumiques plus élevées, plusieurs auteurs ont proposé des modèles phénoménologiques basés sur des données expérimentales et qui font intervenir la concentration volumique d'entassement maximum des particules ϕ_m. Parmi ces modèles, nous pouvons citer le modèle de Krieger-Dougherty [Krieger et Dougherty, 1959] :

$$\eta = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{1.19}$$

avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque liée à la forme des particules et qui vaut 2,5 dans le cas de sphères dures.

Toutes ces relations sont valables pour des suspensions homogènes et monodisperses, c'est-à-dire de particules identiques.

Si le modèle de sphères dures sans interaction est choisi, la suspension, dont la viscosité est proportionnelle à celle du fluide interstitiel, sera alors newtonienne. Cependant, les suspensions présentent un comportement généralement non linéaire rhéofluidifiant. Les écarts au modèle de sphères dures ont plusieurs sources. Nous pouvons citer : le potentiel d'interaction interparticulaires, les écarts à la sphéricité, la polydispersité en taille et en forme.

Pour ces cas-ci, l'application des modèles phénoménologiques peut être réalisée en considérant qu'un volume exclu ne participe pas à l'écoulement.

Par exemple, si les forces attractives entre particules prédominent, les particules vont former des agrégats. Ceux-ci vont piéger une partie du fluide qui va être transporté en bloc par ces amas. Ce volume de fluide n'est donc pas libre et ne participe pas à l'écoulement. Le cisaillement de la suspension provoque la rupture progressive de ces agrégats et la libération du fluide piégé qui participera alors à l'écoulement. Nous pouvons citer pour exemple les travaux de Chougnet [Chougnet *et al.*, 2008] sur la modélisation de l'écoulement non-newtonien de suspensions de particules de silice en admettant l'hypothèse d'agrégation de particules.

Dans le cas de particules non sphériques en interaction en rotation sur elles-mêmes, leur mouvement entraîne autour d'elles une partie du fluide qui ne participe alors pas à l'écoulement global du fluide. Sous écoulement, les particules s'orientent et libèrent une partie du fluide suspendant. La viscosité chute alors rapidement avec le cisaillement.

Ce volume exclu doit être pris en compte en considérant une concentration volumique effective ϕ_{eff}. Cette dernière dépend de la concentration volumique en particules élémentaires et de la géométrie des amas ou des particules anisotropes. Bien entendu, l'action d'un cisaillement peut rompre ou éroder les amas de particules, c'est-à-dire modifier leur rayon et donc changer la fraction volumique effective

La suspension a donc une viscosité qui peut prendre la forme suivante, d'après l'équation de Krieger-Dougherty :

$$\eta = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{1.20}$$

Pour conclure, l'hypothèse générale assez largement admise est que les sources de ces non linéarités se trouvent dans une modification de l'organisation interne de la structure de ces milieux. Lorsqu'un matériau est soumis à un cisaillement simple, sa structure interne s'arrange selon une configuration lui assurant un état d'équilibre spécifique à la sollicitation imposée. À partir d'un état de référence donné, sous une vitesse de déformation croissante, le fluide sera "déstructuré". Dans le cas inverse où la vitesse est décroissante, il s'agit de la "restructuration" du fluide ou de sa "structuration" [Quemada, 1997].

Coussot et al. ont expliqué le comportement non linéaire des suspensions par des dissipations d'énergie engendrées par le déplacement relatif des particules [Coussot et Ancey, 1999]. Ces déplacements sont gênés par des interactions interparticulaires de natures diverses : hydrodynamiques, browniennes, colloïdales, inertielles, par contact. Ces auteurs expliquent les

phénomènes de déstructuration et de restructuration en régime permanent en énonçant que :

- **Phénomène de déstructuration :** aux faibles vitesses de cisaillement, l'expérimentateur doit à chaque instant fournir une énergie correspondant à la rupture du réseau d'interactions des particules.
- **Phénomène de restructuration :** aux fortes vitesses de cisaillement, l'expérimentateur doit seulement fournir l'énergie nécessaire au cisaillement du fluide interstitiel.

Comme la résine RD10-603 est utilisée pour la mise en œuvre par voie liquide des composites, il est important de connaître sa rhéologie. Cette résine est dérivée d'un système géopolymérique. Nous nous intéresserons aux systèmes géopolymères et aux études rhéologiques qui les concernent recensées dans la bibliographie. La résine RD10-603 ne peut pas être considérée comme un géopolymère, cependant, la littérature de ces systèmes peut nous aider à mieux appréhender son étude.

1.3 Des alumino-silicates alcalins : les géopolymères

Les géopolymères sont des **polymères inorganiques** aux qualités intéressantes : ils sont faciles à mettre en œuvre (comme les matières organiques) et possèdent une grande résistance à la température et aux agents chimiques (comme les céramiques). Ce sont des matériaux aux applications multiples : stockage des déchets toxiques [Palomo et Palacios, 2003], liant dans des bétons [Nazaret, 2005] [Duxson *et al.*, 2008], matrices de composites [Lyon *et al.*, 1997] [Kriven *et al.*, 2006], etc.

Le type de réaction prenant place au sein des géopolymères a été pour la première fois mentionné dans les travaux de Glukhovsky où cet auteur propose un mécanisme général de réaction entre de la silice et de l'alumine réactive, en présence d'ions alcalins [Glukhovsky, 1959]. Les recherches de Davidovits [Davidovits, 1989], pour trouver un matériau non combustible et ininflammable, débutent en 1972. Il étudia le mécanisme de réaction chimique évoqué par Glukhovsky et proposa, en 1979, d'appeler cette catégorie de matériau « géopolymère ». Il suscite l'intérêt des chercheurs notamment depuis le milieu des années 1990. Parmi les premiers d'entre eux, nous pouvons mentionner Rahier (Belgique), Palomo (Espagne) et Van Deventer (Australie). L'article de revue bibliographique [Komnitsas et Zaharaki, 2007] répertorie les connaissances acquises depuis les années 1980 sur la technologie des géopolymères comme, par exemple, les mécanismes de réactions ou encore le rôle de l'ion alcalin.

1.3.1 Introduction à la structure chimique des géopolymères

Les géopolymères sont des polymères inorganiques amorphes ou semi-cristallins structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connectées de SiO_4 et AlO_4 tétraédriques, liées entre elles par un échange d'ions oxygène [Davidovits, 1991] [Davidovits, 2008a]. La figure 1.16 illustre cette théorie. Les liaisons $Si-O$, $Al-O$ et $Si-O-Al$ sont supposées covalentes [Davidovits, 2008b]. Chaque ensemble AlO_4 tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative due à la tétra-coordination de l'aluminium. Ce déséquilibre électronique doit être compensé par la présence de cations alcalins, tels que Na^+, K^+, Li^+ ou Ca^{2+}.

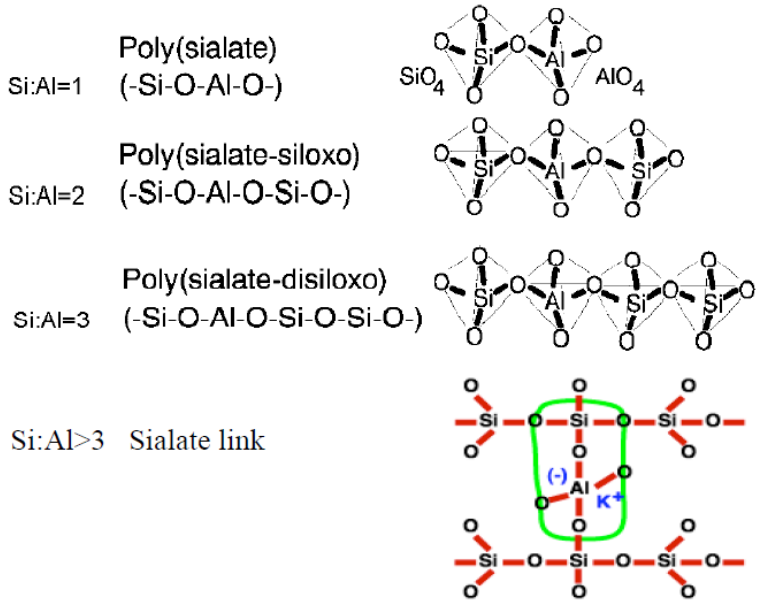


FIGURE 1.16 – Structure des géopolymères d'après Davidovits [Davidovits, 2002]

La **nomenclature** de ces matériaux proposée par Davidovits [Davidovits, 2008a] utilise comme unité de base des oligomères linéaires appelés polysialates. Les polysialates ont pour

formule empirique :
$M_p(-(SiO_2)_z - AlO_2)_p, wH_2O$ où p est le degré de polycondensation, z vaut 1, 2, 3 ou plus, M est un cation alcalin. Cette nomenclature est basée sur le nombre d'unités siloxo $Si - O-$:

- $z = 1$, polysialate,
- $z = 2$, polysialate-1 (ou polysialate-siloxo),
- $z = 3$, polysialate-2 (ou polysialate-disiloxo),
- $z > 3$, polysialate-3, polysialate-10, polysialate-30.

Toutefois, la structure des géopolymères est plus complexe et consiste en un réseau tridimensionnel de chaînes linéaires qui s'organisent en feuillets. Une autre nomenclature, proposée par Engelhardt [Engelhardt *et al.*, 1982], est parfois utilisée avec pour unité de base (Q) les tétraèdres SiO_4 : $Q^n(mAl)$ avec $n \in [0, 4]$, le nombre de coordination de l'atome central de Si avec des atomes Si ou Al seconds voisins ($n = 4$ dans le cas des géopolymères), $m(< n)$ le nombre d'atomes d'aluminium seconds voisins. Un exemple avec $n = 4$ est donné sur la figure 1.17.

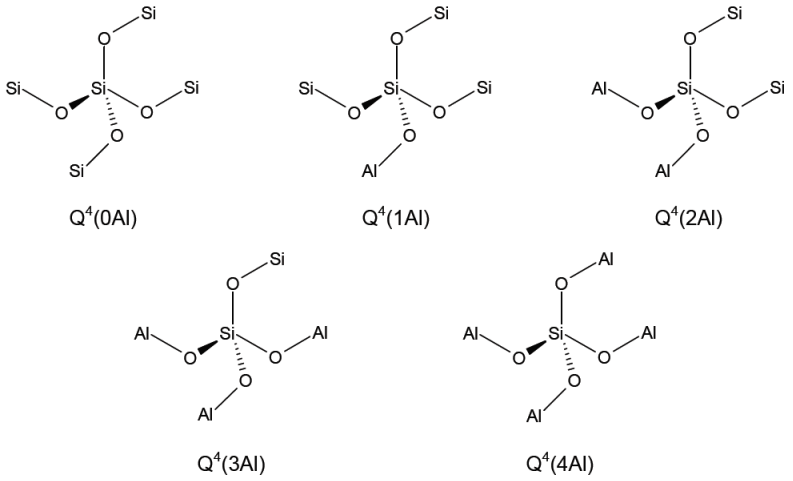


FIGURE 1.17 – Coordination des atomes de silicium décrite par la notation de [Engelhardt *et al.*, 1982]

La structure des géopolymères est souvent comparée à celle des zéolithes. Cependant, il n'y a pas assez de temps et d'espace pour que la cristallisation ait lieu comme dans le cas de la formation de la zéolithe et les géopolymères sont généralement décrits comme **amorphes**. Des résultats d'essais de diffraction de rayons X menés sur les poudres de géopolymères font apparaître un halo diffus qui est en accord avec cette hypothèse [Davidovits, 1991] [Rahier *et al.*, 1996a]. Davidovits a montré que les géopolymères sont les équivalents amorphes des principaux cristaux d'alumino-silicates en remarquant que les angles de diffraction des halos amorphes des géopolymères correspondent à ceux des pics de diffraction de cristaux naturels et synthétiques d'alumino-silicates [Davidovits, 2008a] .

1.3.2 Synthèse chimique des géopolymères

Les géopolymères sont synthétisés par réaction d'alumino-silicates minéraux (kaolinite, métakaolinite, cendres volantes...) avec une solution aqueuse de silicates concentrée et alcaline (ie. contenant des anions silicates et des cations alcalins tels que Na^+ ou K^+). En général, le minerai apporté est un mélange et contient toujours de la kaolinite ou de la métakaolinite. Parfois, d'autres composants sont ajoutés tels que des cendres volantes, des scories ou de la pouzzolane. Le terme géopolymère désigne donc une vaste catégorie de matériaux puisque, suivant les minerais et les cations alcalins ajoutés, les propriétés résultantes du matériau fini seront différentes [Xu et Deventer, 2000].

Lorsqu'ils sont en contact avec une solution alcaline de pH élevé, les alumino-silicates solides se dissolvent progressivement pour former des monomères, qui vont réagir pour former des oligomères (dimères puis trimères, etc.). Les géopolymères se forment ensuite. Ces oligomères constituent les groupements structuraux unitaires formant la structure macromoléculaire tridimensionnelle du matériau [Davidovits, 1991]. Le terme **géopolymérisation** désigne la réaction entre les atomes de silicium et d'aluminium pour former des molécules chimiquement et structurellement comparables à celles liant la roche naturelle. Cette réaction est exothermique et a la particularité de pouvoir se produire à une température inférieure à 100°C. Il faut noter que la géopolymérisation est différente de la réaction d'hydratation des ciments.

Les mécanismes exacts de la géopolymérisation restent aujourd'hui encore mal connus notamment à cause de sa cinétique très rapide. Cependant, les auteurs, notamment [Glukhovsky, 1959] [Davidovits, 1991] [Xu et Deventer, 2000] [Fernández-Jiménez *et al.*, 2005] [Duxson *et al.*, 2007] [Bourlon, 2010] [Steins *et al.*, 2012], s'accordent tous sur les étapes globales de la réaction. Elle commence par la **dissolution** des oxydes alumino-silicates solides dans la solution alcaline, c'est-à-dire par la rupture des liaisons $Si - O - Si$ et $Si - O - Al$ du minéral pour former des monomères $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$. Cette étape est suivie par la diffusion de ces espèces à travers la solution. Ensuite, la **polycondensation** des monomères $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$ avec les oligomères de silicates de la solution a lieu et forme des oligomères d'alumino-silicates qui réagissent ensuite entre eux pour donner naissance à un réseau tridimensionnel. Ceci aboutit à la formation d'un gel et au durcissement du matériau. L'illustration des mécanismes de la géopolymérisation proposée par Bourlon est présentée sur la figure 1.18.

La dissolution est l'étape principale de la réaction car elle est cinétiquement déterminante [Fernández-Jiménez *et al.*, 2005] [Bourlon, 2010]. Lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polycondensation des espèces est immédiate. Cependant, cette réaction n'est pas totale.

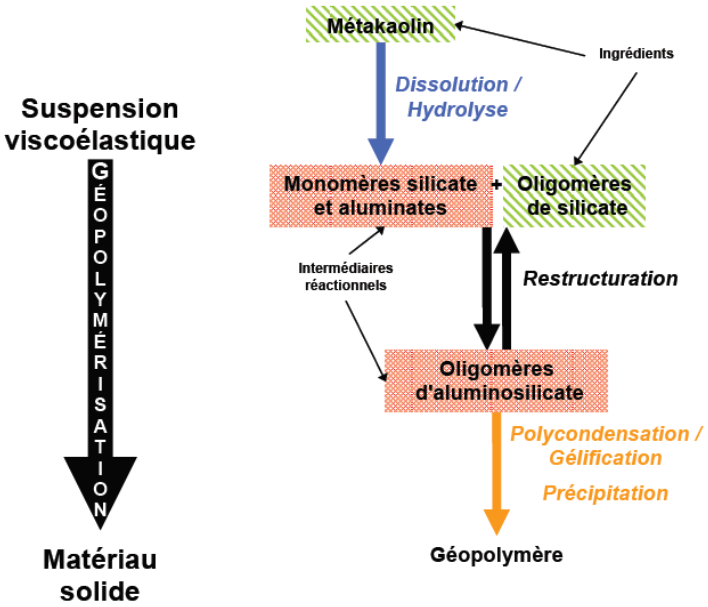


FIGURE 1.18 – Représentation schématique de la géopolymérisation proposée Bourlon [Bourlon, 2010] d'après les travaux de Xu et Van Deventer [Xu et Deventer, 2000]

1.3.3 Les études conventionnelles menées sur les géopolymères

La **composition chimique** des géopolymères constitue un axe de recherche très développé dans le champs d'étude de ces matériaux. Elle a un impact sur la cinétique et l'avancement de la géopolymérisation [Tsitouras *et al.*, 2008] [Steins *et al.*, 2012], sur les propriétés physiques

du matériau à l'état liquide [Bourlon, 2010] ou solide notamment sur les propriétés mécaniques [Panias *et al.*, 2007] et thermomécaniques [Kong *et al.*, 2008] [Belena *et al.*, 2008] [Bakharev, 2006]. Les paramètres les plus influents sont la concentration en silicate, la quantité d'eau et le type d'ion alcalin utilisé.

La **température de prise** est aussi un axe majeur des recherches. Elle influence la cinétique et l'avancement de la géopolymérisation, la structure des matériaux solides et leurs performances mécaniques [Rovnanik, 2010].

Certains auteurs cherchent aussi à connaître la résistance mécanique des matériaux lorsqu'ils sont ou ont été sollicités à de **hautes températures** [Rahier *et al.*, 1996b] [Pan et Sanjayan, 2010].

Les **moyens d'étude** classiques des résines géopolymères sont nombreux. Les plus classiques sont les essais de compression, la diffraction des rayons X, les spectroscopies infrarouge et RMN, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou encore l'analyse thermogravimétrique. La majorité des études est menée sur le géopolymère à l'état solide et peu d'entre elles concernent la résine encore liquide et notamment sa **rhéologie**. Le paragraphe suivant détaille quelques études importantes menées sur la rhéologie de systèmes géopolymèriques.

1.3.4 La rhéologie des géopolymères et d'autres systèmes similaires

Il est important de s'intéresser à la rhéologie des résines géopolymères car elle a un impact important sur la mise en œuvre des composites.

Les géopolymères sont caractérisés par une viscosité supérieure à celle des résines utilisées classiquement pour la mise en œuvre de composites par voie liquide [Lyon *et al.*, 1997]. La viscosité élevée des résines géopolymères est due à la viscosité importante des solutions de silicates alcalines et aux fractions volumiques de particules minérales [Bourlon, 2010].

Les études menées sur les résines de géopolymères portent généralement sur un système dit "frais" c'est-à-dire dont le mélange des constituants vient juste d'être réalisé.

Les travaux décrits dans les paragraphes précédents sont introduits en quelques lignes ci-dessous dans un premier temps pour donner les informations sur la géométrie utilisée et le type de géopolymère étudié.

Bourlon [Bourlon, 2010] a étudié la rhéologie en écoulement des géopolymères dans le cadre d'applications à la cimentation des puits pétroliers. Il a choisi de caractériser un géopolymère obtenu à partir de la dissolution de métakaolinite dans une solution de silicates contenant des ions sodium. Il a utilisé la configuration de type cylindres coaxiaux en remplaçant le cylindre immergé par une hélice. Ces deux configurations sont équivalentes suivant le principe de l'analogie de Couette [Choplin *et al.*, 2010].

Palomo et al. [Palomo *et al.*, 2005] et Palacios et al. [Palacios *et al.*, 2008] ont utilisé une géométrie cylindre-hélice pour caractériser en écoulement un géopolymère dont l'ion alcalin est du sodium.

Romagnoli et al. [Romagnoli *et al.*, 2012] ont étudié l'écoulement d'un système contenant du sodium avec une configuration en cylindres coaxiaux.

Poulesquen et al. [Poulesquen *et al.*, 2011] [Steins *et al.*, 2012] ont réalisé des mesures en régime viscoélastique linéaire ($\gamma = 2.10^{-4}$ et $\omega = 1\,rad.s^{-1}$) sur un géopolymère de formulation $Al : Si : M : H_2O = 1 : 1,8 : 1 : 12$ avec M = Na ou K. Ils ont utilisé la configuration cylindre-hélice. Cette équipe de chercheurs est une des seules qui considère la géopolymérisation en étudiant la rhéologie en régime viscoélastique.

1.3.4.1 Le comportement rhéologique des géopolymères

Les géopolymères sont généralement considérés comme étant des **fluides plastiques**. Le modèle de Bingham leur est parfois associé [Palomo *et al.*, 2005] [Palacios *et al.*, 2008] [Criado *et al.*, 2009] ou le modèle d'Herschel-Bulkley rhéofluidifiant [Romagnoli *et al.*, 2012]. Bourlon

a constaté que, suivant la valeur du rapport H_2O/Na_2O, le géopolymère est soit un fluide de Bingham soit un fluide de Herschel-Bulkley rhéoépaississant [Bourlon, 2010]. Palomo et Bourlon expliquent que la valeur de la viscosité des géopolymères dépend de leur passé mécanique, à cause de leur structure interne. De plus, la viscosité dépend de la composition chimique de la résine. Ces points rendent la confrontation de résultats issus de diverses études difficile.

Certains auteurs choisissent d'exploiter uniquement une partie du rhéogramme du fluide, identifient ainsi une contrainte seuil et ne prennent pas en compte l'écoulement qui a lieu pour des contraintes inférieures à ce seuil [Palomo *et al.*, 2005] [Romagnoli *et al.*, 2012]. La figure 1.19 est extraite des travaux de [Palomo *et al.*, 2005] et présente l'évolution de rhéogrammes typiques de géopolymères frais en fonction du temps. Les valeurs de viscosité mesurées en régime d'écoulement entre $0\,s^{-1}$ et $30\,s^{-1}$ ne sont pas considérées pour l'identification du modèle de comportement rhéologique. Les auteurs considèrent que le matériau n'est pas suffisamment déstructuré en début d'écoulement. Romagnoli et al. parlent de structure instable. Par définition, la contrainte seuil représente la contrainte en dessous de laquelle il n'y a pas d'écoulement. Il serait donc plus approprié de considérer les résines comme des fluides plastiques "non idéaux". La contrainte seuil représente alors la contrainte qu'il faut appliquer à l'échantillon pour détruire sa structure et obtenir un fluide complètement déstructuré.

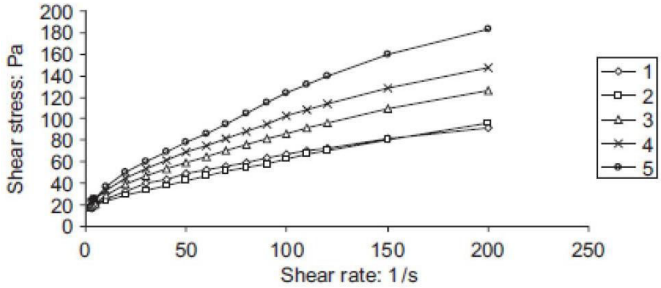


FIGURE 1.19 – Rhéogrammes typiques de géopolymères frais à base de cendres volantes en fonction du temps et tracés à différents instants : (1) 2 à 11 min, (2) 16 à 25 min, (3) 30 à 39 min, (4) 44 à 53 min, (5) 63 à 72 min [Palomo *et al.*, 2005]. Pour les auteurs, seule la partie de la courbe comprise entre 30 s^{-1} et 120 s^{-1} est associée au modèle de Bingham.

Si la rhéologie est interprétée d'un point de vue de la structure du fluide, les équations empiriques ne suffisent plus et il faut considérer la résine géopolymère comme une suspension de particules.

1.3.4.2 Évolution des propriétés rhéologiques des géopolymères avec le temps

Dans les travaux de Bourlon, la viscosité fut mesurée en fonction du temps en sollicitant le géopolymère en écoulement à un cisaillement constant ($\dot{\gamma} = 10\,s^{-1}$) jusqu'à la prise [Bourlon, 2010]. Un exemple d'évolution de la viscosité en fonction du temps est présenté sur la figure 1.20.

Aux premiers instants, la viscosité diminue. Bourlon attribue ceci à la stabilisation en température de la résine : durant les premières minutes de la mesure, la température de la pâte augmente et induit une diminution de la viscosité.

Cette première phase de décroissance passée, une augmentation de la viscosité de la pâte de géopolymère frais est constatée au cours du temps. Puis suit une inflexion, où la croissance de la viscosité devient encore plus rapide, juste avant la prise finale du matériau. Selon Bourlon, le moment où la viscosité suit une telle inflexion peut être assimilé à un seuil de percolation, auquel il fera référence en parlant de temps de prise. En dessous de ce point, la pâte de géopolymère peut être considérée comme une suspension où les connexions entre oligomères d'alumino-silicates s'établissent. Au-delà, un réseau s'est établi, et les nouveaux oligomères d'alumino-silicate formés viennent renforcer ce réseau en multipliant les chemins de percolation. L'instant auquel

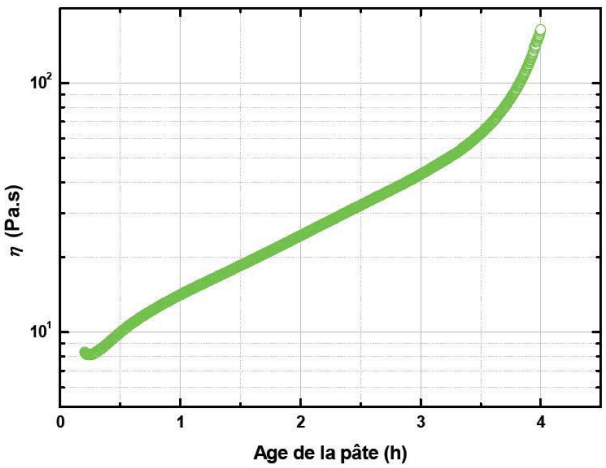


FIGURE 1.20 – Évolution de la viscosité au cours du temps pour un géopolymère frais de formulation $Si/Al = 2$, $Na/Al = 1$,$H_2O/Na_2O = 15$ à 40°C [Bourlon, 2010]

se produit ce seuil est utilisé par Bourlon comme un indicateur pour le suivi cinétique de la géopolymérisation.

Palomo et al. [Palomo *et al.*, 2005] ont montré que la viscosité plastique du modèle de Bingham (η_p), identifiée sur les rhéogrammes réalisés à différents instants et présentés sur la figure 1.19 (page 37), permet de suivre les évolutions structurales de la résine. Dans un premier temps (rhéogramme tracé à l'instant n°2 sur la figure 1.19), elle diminue et traduit la déstructuration de la matière qui n'a pas réagi. Puis elle augmente à cause de la réaction de géopolymérisation. Il arrive parfois qu'elle chute (instant n°5) suite à la création d'une phase solide localisée autour de l'hélice de mesure. La contrainte seuil, elle, n'évolue pas de façon monotone.

La figure 1.21 donne un exemple de courbes obtenues lors de la sollicitation dynamique d'une résine géopolymère réalisée par Poulesquen et al. [Poulesquen *et al.*, 2011]. Nous pouvons observer l'évolution des modules de cisaillement G' et G'' et du facteur de perte $tan\delta$ en fonction du temps lorsque le géopolymère est sollicité à la température ambiante. Les auteurs ont associé la première partie des courbes d'évolution de G' et de G'' (indiquée par des flèches) à l'étape de dissolution de la métakaolinite. L'augmentation des valeurs de G' et de G'' est attribuée à la formation progressive des oligomères.

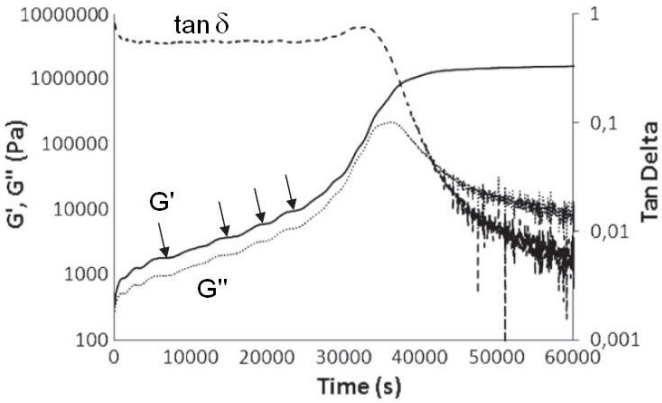


FIGURE 1.21 – Évolution des paramètres viscosélastiques (G', G" et $tan\delta$) en fonction du temps à température ambiante [Poulesquen *et al.*, 2011] (les indications permettant d'identifier chaque courbe ont été ajoutées)

1.3.4.3 Influence de la quantité d'eau introduite dans les géopolymères sur leur comportement rhéologique

Bourlon [Bourlon, 2010] a remarqué que l'augmentation de la viscosité semble, dans un premier temps, plus rapide quand le géopolymère est dilué, par rapport à l'évolution de la viscosité du géopolymère contenant une moins grande quantité d'eau. Cependant, après un certain laps de temps, la tendance s'inverse et l'augmentation de la viscosité est plus lente pour le géopolymère le plus dilué. Il interprète ceci de la manière suivante. Une augmentation de la quantité d'eau va accélérer la dissolution du métalakolin dans un premier temps et ainsi offrir plus d'espèces réactives. Ensuite, la quantité d'eau va ralentir la structuration du géopolymère par éloignement des espèces réactives. Globalement, Bourlon constate que l'augmentation de la quantité d'eau dans le géopolymère aura tendance à entraîner un retard à la prise.

Les travaux de Steins et al. [Steins *et al.*, 2012] ont permis d'éclaircir le rôle que joue l'eau dans les mécanismes de géopolymérisation. Ils ont montré que l'eau est consommée pendant l'étape de la dissolution. Ils montrent, de plus, qu'un des produits de la réaction de polycondensation est l'eau et qu'elle est à l'origine de la création des pores du matériau.

Sachant qu'augmenter la concentration d'un réactif accélère une réaction, les résultats de Bourlon semblent cohérents avec les observations de Steins et al.

1.3.4.4 Influence de la température sur le comportement rhéologique des géopolymères

Il est établi que la température accélère généralement la cinétique d'une réaction. Cette généralité est vérifiée dans le cas des géopolymères [Palomo *et al.*, 2005] [Romagnoli *et al.*, 2012]. Ceci se manifeste par l'augmentation plus rapide de la viscosité du géopolymère comme pour n'importe quelle résine thermodurcissable [Pascault *et al.*, 2002].

Les travaux de Bourlon [Bourlon, 2010] ont montré que la température n'influence pas l'allure de l'évolution de la viscosité (figure 1.22). Par contre, la viscosité initiale diminue avec l'augmentation de la température. Ceci a été attribué en grande partie à la chute de viscosité de la solution de silicate de sodium avec la température. Cette constatation n'est plus valable aux températures plus élevées (60°C et 80°C), car la température est trop élevée et elle accélère énormément l'augmentation de la viscosité résultant de la prise du système. Nous constatons graphiquement que la cinétique de géopolymérisation est plus rapide avec l'augmentation de la température de prise.

Bourlon a mis en évidence l'impact de la température sur la cinétique par l'étude du temps de prise. Il le détermine au croisement de la tangente à la période correspondant au développement des oligomères d'alumino-silicates (première partie des courbes en figure 1.22) avec la tangente à la période correspondant à la multiplication des chemins de percolation (fin des courbes en figure 1.22). Pour les évolutions à 60 et 80°C, l'inflexion de la courbe entre les deux domaines n'est pas observée et il a choisi arbitrairement de prendre le moment où le géopolymère atteint une viscosité de 160 Pa.s. La valeur de 160 Pa.s correspond aux limites mécaniques de l'appareillage. Il a conclu que l'évolution du temps de prise avec la température peut être approchée par une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation calculée est alors de $Ea = 82\,kJ.mol^{-1}$. Ce type de loi corrèle parfaitement le temps de prise mesuré, sauf pour une température de 80°C, où il suppose que la rapidité de la cinétique de réaction empêche le géopolymère d'atteindre la température de consigne avant que la prise ne se produise.

Les courbes obtenues par Poulesquen et al. [Poulesquen *et al.*, 2011] ont toutes une allure similaire quels que soient la température ou l'ion alcalin utilisé. C'est le maximum de $tan\delta$ qui est utilisé pour déterminer la dépendance de la réaction à la température. Ils admettent aussi que plus la température est élevée, plus la cinétique de réaction est rapide et pose des problèmes par rapport au temps d'acquisition. Ils relient le temps correspondant au maximum de $tan\delta$

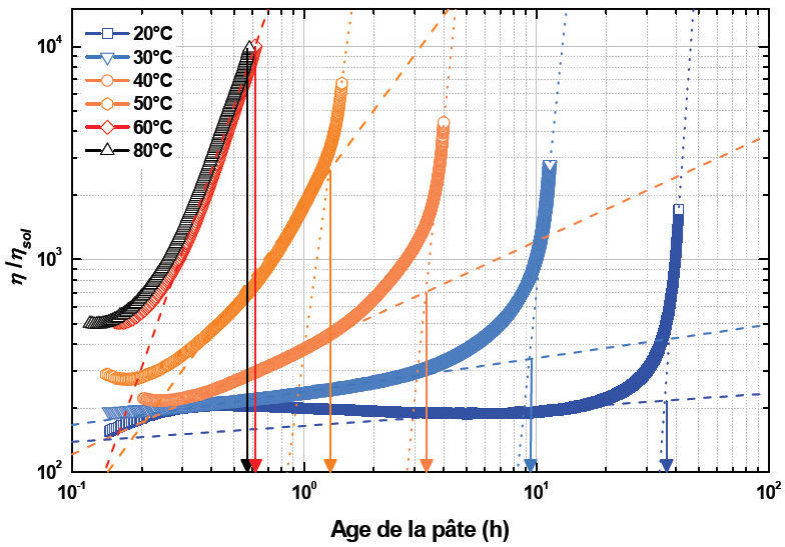


FIGURE 1.22 – Évolution de la viscosité normalisée d'une pâte de géopolymère frais de formulation $Si/Al = 2$; $Na/Al = 1$; $H_2O/Na_2O = 15$, en fonction du temps, sous cisaillement $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$. Les flèches représentent le temps de prise des pâtes de géopolymère [Bourlon, 2010]

et la température par une loi d'Arrhénius et identifient les énergies d'activation des systèmes contenant des ions de sodium et de potassium respectivement à $74,5\,kJ/mol$ et $64,8\,kJ/mol$.

La résine RD10-603 peut être considérée comme un polymère inorganique thermodurcissable. Connaître quelques notions de rhéologie des polymères organiques thermodurcissables s'avèrera intéressant.

1.4 Rhéologie des résines organiques thermodurcissables en cours de polymérisation

La polymérisation des résines organiques thermodurcissables désigne la réaction chimique qui conduit à la constitution d'un réseau réticulé à travers un enchaînement de macromolécules. C'est au cours de cette transformation que le polymère va durcir et donner les propriétés mécaniques à la matrice du composite.

Les résines thermodurcissables sont caractérisées par deux transformations majeures : la gélification et la vitrification.

La **gélification** (ou gélation) correspond au moment où le réseau issu de la polymérisation devient continu et occupe tout l'espace, mais en enfermant encore de nombreuses chaînes libres [Harran et Laudouard, 1985]. C'est donc une transition irréversible d'un comportement liquide vers un comportement solide, conduisant à une augmentation importante de la viscosité. La seule façon de détruire un gel est de casser les liaisons covalentes générées par la réaction chimique.

Le moment où le réseau apparait pour la première fois est appelé **point de gel**. La détermination du temps auquel apparait le gel (le temps de gel) est cruciale d'un point de vue de la mise en œuvre de ces résines. Différentes techniques existent pour déterminer ce temps de gel. Parmi celles qui concernent la rhéologie, nous pouvons citer :

- Le critère de viscosité unique : à $t = t_{gel}$, la viscosité atteint une valeur unique qui varie suivant les matériaux.
- Le critère du taux d'augmentation de la viscosité : le point de gel est choisi comme étant le point correspondant au maximum du taux d'augmentation de la viscosité (pic de la dérivée seconde) [Ivankovic *et al.*, 2003].
- Le critère d'inflexion de la courbe de G'' : à $t = t_{gel}$, la courbe de G'' change de pente [Harran et Laudouard, 1985].
- Le critère de croisement des courbes de G' et de G''. À $t = t_{gel}$, $G' = G''$.
- Le critère de croisement des courbes du facteur de perte $tan(\delta)$ en fonction du temps à différentes fréquences : à $t = t_{gel}$, $tan(\delta)$ est indépendant de la fréquence [Winter, 1987] (voir figure 1.23).

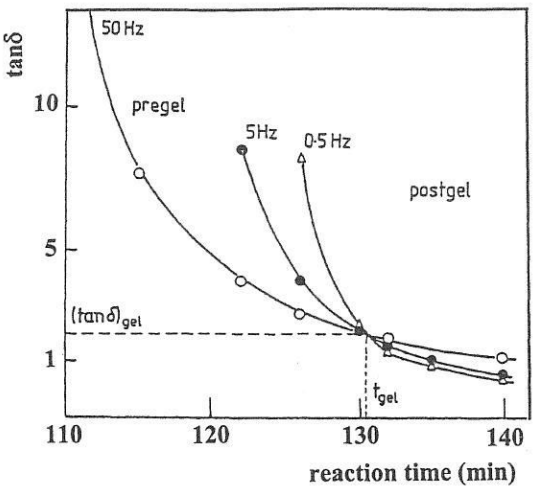


FIGURE 1.23 – Diminution du facteur de perte pendant la prise d'un système époxy-diamine à Tc =70°C à plusieurs fréquences [Pascault *et al.*, 2002] [Matějka, 1991]. Le point indépendant de la fréquence permet de déterminer le temps de gel du système.

Les propriétés visqueuses sont prédominantes dans l'état liquide, soit $G'' > G'$ et $tan(\delta) > 1$, alors que les propriétés élastiques sont prédominantes dans l'état solide où on a donc $G'' < G'$ et $tan(\delta) < 1$. C'est pour cette raison que l'intersection des courbes de G' et G'' ($tan(\delta) = 1$) a été un critère de détermination du temps de gel très utilisé. Cependant, des études supplémentaires

[Winter, 1987] ont montré que le temps nécessaire pour atteindre $tan(\delta) = 1$ augmentait avec la fréquence de l'essai rhéologique. Le point de gel est considéré comme une caractéristique intrinsèque du matériau. Il ne peut donc pas dépendre des conditions expérimentales et, par conséquent, il ne peut pas correspondre au point d'intersection des courbes G' et G''. Un autre critère proposé fut alors le point d'intersection des courbes de $tan(\delta)$ tracées en fonction du temps à différentes fréquences [Pascault *et al.*, 2002] (voir figure 1.23).

L'autre transformation caractéristique des résines thermodurcissables est la **transition vitreuse**. Elle caractérise la transformation, lors d'un refroidissement, d'un état caoutchoutique liquide ou gélifié, où les macromolécules sont mobiles les unes par rapport aux autres, vers un état vitreux solide.

Les transformations que peut subir une résine thermodurcissable, notamment la gélification et la transition vitreuse, sont représentées sur un diagramme qu'on appelle **diagramme TTT** (temps-température-transformation).

Un exemple de diagramme TTT est présenté sur la figure 1.24. Comme ce sont des transformations isothermes, le diagramme se lit horizontalement.

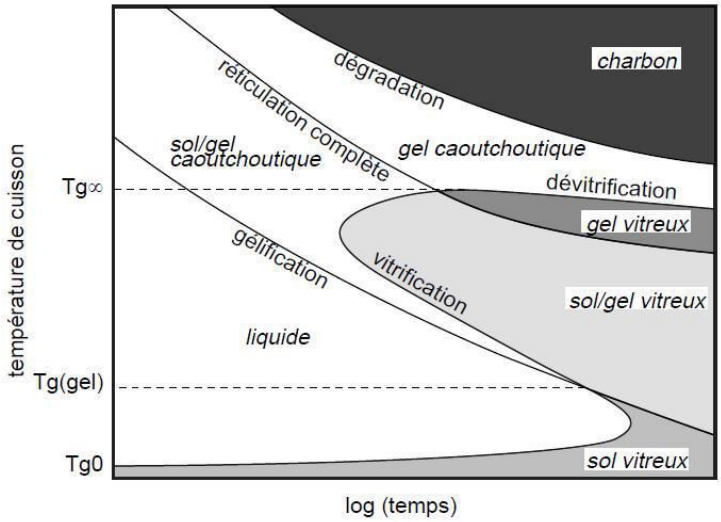


FIGURE 1.24 – Diagramme TTT montrant les températures critiques et les différents états d'une résine époxy [Gillham, 1986]

Le diagramme montre que les diverses transitions (gélification, vitrification, réticulation totale et dégradation) ont un profil bien particulier en fonction de la température de cuisson et du temps. Cela vient du fait que chaque transformation modifie particulièrement la structure du système et influence l'apparition des autres transitions. Plusieurs températures particulières sont à relever :

- T_{g_0} est la température de transition vitreuse, correspondant à une réticulation nulle du système. Lorsque la température de cuisson (T_c) est inférieure à T_{g_0}, le polymère ne subit aucune transformation et reste vitreux quelque soit le temps de sollicitation thermique. La mobilité moléculaire est faible et la vitesse de réticulation est contrôlée par la diffusion des espèces.
- $T_{g,gel}$ est l'intersection entre la courbe de gel et celle de vitrification, c'est-à-dire que pour un système réticulé à $T_{g,gel}$, la réticulation et la vitrification se produisent simultanément. Pour une température de cuisson comprise entre Tg_0 et $T_{g,gel}$, la vitesse de réticulation est alors contrôlée par la cinétique chimique et la vitrification se produit avant la gélification.
- T_{g_∞} est la température de transition vitreuse maximale du système, correspondant à une réticulation complète. Pour T_c compris entre $T_{g,gel}$ et T_{g_∞}, le système gèle avant de vitrifier. Si T_c est supérieure à T_{g_∞}, la dégradation thermique peut intervenir.

Ainsi, pour une température de cuisson supérieure à T_{g_∞}, seul le phénomène de gélification se produit (cf. figure 1.24). Pour une température de cuisson inférieure à T_{g_∞}, les deux transformations, la gélification et la vitrification, se produisent.

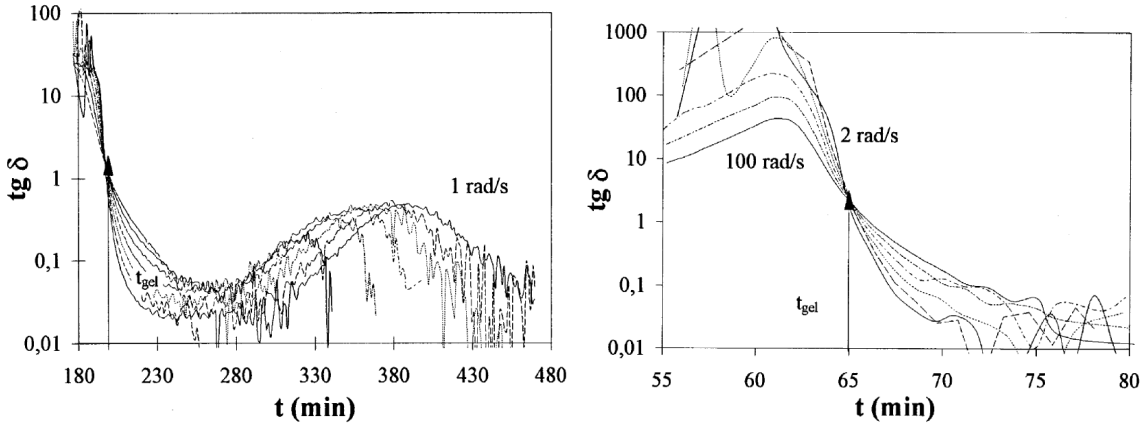
Pour nous familiariser avec ces diagrammes, nous pouvons citer les travaux de Eloundou et al. [Eloundou *et al.*, 1998] qui concernent des essais de rhéologie sur une résine époxy.

Comme nous l'avons dit précédemment, la réalisation d'essais en rhéologie dynamique à plusieurs fréquences permet de déterminer le temps de gel grâce à l'existence d'un point de croisement des courbes du facteur de perte $tan(\delta)$ en fonction du temps pour différentes fréquences.

La figure 1.25 représente le facteur de perte à plusieurs fréquences, en fonction du temps de réaction et à des températures de cuisson de 150°C et 180°C d'un système époxy dont T_{g_∞} = 177°C. Nous pouvons remarquer que ce point est proche de la valeur de $tan(\delta) = 1$ et que le critère de croisement des courbes de G' et G'' peut être une bonne approximation dans certains cas.

À $T = 150$°C ($< T_{g_\infty}$), la vitrification se manifeste par un dôme vers 350 minutes qui dépend de la fréquence. La gélification se manifeste vers 200 minutes à l'intersection des courbes. On distingue aisément les deux phénomènes grâce aux courbes.

À $T = 180$°C ($> T_{g_\infty}$), seule la gélification se produit. Les courbes affichent bien un point de croisement correspondant au temps de gel mais le dôme correspondant à la vitrification a disparu.



(a) 150°C (b) 180°C

FIGURE 1.25 – Courbes expérimentales du facteur de perte $tan(\delta)$ en fonction du temps, à différentes fréquences, à 150°C et à 180°C, pour un système époxy ($T_{g,\infty}$=177°C) [Eloundou *et al.*, 1998]

L'allure de la courbe du facteur de perte semble reproductible d'un système thermodurcissable à l'autre. La même allure que celle de la figure 1.25 (a) est observée lors de la sollicitation d'un système ester dicyanate à 120°C ($T_{g,\infty}$=252°C) [Maazouz *et al.*, 1998].

1.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre bibliographique a permis de s'approprier les principales notions en lien avec les objectifs du travail de thèse.

La première partie concerne les matériaux composites. Le premier paragraphe traite des CMC. Les procédés d'élaboration conventionnels de ces matériaux sont décrits et la complexité des techniques a été constatée. Les spécificités du comportement mécanique en traction des CMC ont été mises en avant et elles nous serviront dans l'exploitation des résultats dans les chapitres 4 et 5. La description des recherches concernant la physico-chimie et la caractérisation des interfaces et des interphases est restée succincte. Les aspects d'adhésion interfaciale et leur influence sur le comportement mécanique des CMC ont été davantage explicités.

Ensuite, les moyens de mise en œuvre des CMO qui nous intéressent dans ces travaux de recherche ont été décrits. Les procédés RTM et LRI semblent pouvoir répondre aux objectifs du projet COMPTINN. Ils seront décrits de manière plus technique et détaillée dans le chapitre 2. Quelques problèmes qui peuvent apparaître lors de l'élaboration des composites, et qui sont liés à la formation de porosités et à l'infiltration d'une résine chargée dans un renfort fibreux, ont été évoqués.

La deuxième partie traite des notions nécessaires à la compréhension de résultats fournis par des essais de rhéologie. En effet, la viscosité d'une résine est la propriété principale qui conditionne sa mise en œuvre par les procédés d'élaboration de composites par voie liquide, requis dans le projet COMPTINN. La résine RD10-603 étant une suspension à viscosité élevée, la faisabilité de composites par la voie liquide est a priori délicate et une attention particulière mérite d'être portée à la rhéologie de la résine. Les notions nécessaires à la compréhension de l'étude expérimentale rapportée dans le chapitre 3 sont données, dans ce premier chapitre, en particulier des notions de rhéologie des suspensions.

Une troisième partie présente les systèmes géopolymériques et notamment les mécanismes de la réaction de géopolymérisation. Des études rhéologiques réalisées sur de tels systèmes sont ensuite décrites. Bien connaître une résine avant de la mettre en œuvre pour l'élaboration par voie liquide de composites est important notamment en ce qui concerne les notions de cinétique de réaction et d'évolution de la viscosité. La résine RD10-603 ne peut pas être considérée comme un géopolymère, cependant, la littérature de ces systèmes peut nous aider à mieux appréhender son étude rhéologique, reportée dans le chapitre 3.

Enfin, une dernière partie considère quelques aspects de la rhéologie des résines organiques thermodurcissables. Ces notions seront utilisées pour établir une analogie entre ces résines avec la résine RD10-603, assimilée à un polymère inorganique thermodurcissable.

Chapitre 2

Matériaux de l'étude et méthodes expérimentales

Sommaire

2.1 Le précurseur de la matrice vitrocéramique : la résine RD10-603 . 47
2.2 Procédés mis en œuvre et matériaux étudiés 49
2.2.1 Les renforts 49
2.2.2 Drapage de plis pré-imprégnés 50
2.2.3 Liquid Resin Infusion 50
2.2.4 Resin Transfer Molding 53
2.3 Préparation des éprouvettes 54
2.4 Méthodes de caractérisation 55
2.4.1 Observations : MEB et microscopie numérique 55
2.4.2 Méthode de la triple pesée 56
2.5 Essais mécaniques 57
2.5.1 Traction cyclique 57
2.5.2 Flexion 3-points 59
2.5.3 Flexion 3-points sur appuis rapprochés 60
2.5.4 Mesure par résonance acoustique en fréquence 61
2.6 Conclusion du chapitre 64

Ce chapitre présente les **constituants** et les **procédés d'élaboration** utilisés pour la mise en œuvre des composites. De plus, il décrit les **équipements** et les **protocoles de caractérisation** des matériaux.

Il introduit dans un premier temps la **résine RD10-603** qui est utilisée comme précurseur de la matrice vitrocéramique. Une campagne d'essais de **rhéologie** a été réalisée pour approfondir les connaissances sur ce système, développé par Pyromeral Systems. En effet, pour mettre en œuvre des composites par voie liquide, il est nécessaire de connaître les niveaux de viscosité de la résine et leurs évolutions en fonction de paramètres susceptibles de varier pendant la mise en œuvre. L'objectif de ces essais est de définir les conditions optimales pour la mise en œuvre de composites par voie liquide, c'est-à-dire les valeurs des paramètres qui permettraient d'obtenir une résine avec la viscosité la plus faible possible.

Deux types de **renforts** ont été utilisés comme éléments constitutifs des composites. Ils se distinguent pas la nature de leurs fibres et l'architecture de tissage. Après avoir donné quelques informations sur ces renforts, les moyens de mise en œuvre des composites qui nous intéressent sont décrits, en particulier ceux utilisés à l'ICA-Albi : **les procédés RTM et LRI**. Cette partie sera détaillée pour préciser les méthodologies mises en œuvre à l'ICA-Albi, afin de répondre aux objectifs du projet COMPTINN.

Enfin, les équipements et protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les différentes nuances de composites sont décrits. Les observations ont été réalisées par **microscopie** optique et par microscopie électronique à balayage (MEB). La porosité ouverte a été évaluée par la méthode de la **triple pesée**. Les essais mécaniques comprennent des essais de **traction**, de **flexion 3-points**, de **flexion 3-points sur appuis rapprochés** et des **essais d'analyse de résonance en fréquence**.

2.1 Le précurseur de la matrice vitrocéramique : la résine RD10-603

La résine RD10-603 a été développée par Pyromeral Systems et sa composition est confidentielle. Elle constitue le précurseur de la matrice vitrocéramique, de type oxyde, des composites étudiés. C'est une suspension en milieu aqueux, **dérivée d'un système géopolymérique**, avec un rapport Si :Al $\gg 1$ et des particules en suspension dont le diamètre n'excède pas $1\,\mu m$. Sa masse volumique est de 1,75 $g.cm^{-3}$. Une fois les différents constituants mélangés, la réaction de prise peut se produire dès la température ambiante. La résine est donc stockée au congélateur à -18°C. Comme elle est fabriquée sur le site industriel de Pyromeral Systems, la résine est acheminée à l'ICA-Albi dans un colis isotherme avec des blocs de glace ou par camion frigorifique lorsque la quantité de résine est importante.

Les matières premières de la résine proviennent toutes des mêmes lots d'approvisionnement. Cette méthodologie a été retenue pour éviter d'introduire une variabilité liée à d'éventuelles évolutions des caractéristiques des matières premières entre les différents lots.

La résine est utilisée avec sa composition d'origine ou après y avoir ajouté de l'eau. Nous parlerons de résine "non diluée" ou "diluée". La **dilution** est effectuée en pourcentage massique, en prenant comme référence la masse de la résine non diluée.

Cette résine a été étudiée à l'état liquide avant d'être mise en œuvre pour la fabrication des plaques de composites. Elle est donc conservée au congélateur à -18°C dans des récipients de quelques millilitres, quantité nécessaire aux essais de rhéologie, ou dans des récipients de plus grande contenance lorsque la résine est destinée à l'imprégnation d'un renfort. Nous verrons que la durée de stockage de la résine au congélateur a une influence sur son comportement rhéologique. Une fois que la durée de stockage de la résine à -18°C est suffisante, nous la conservons dans un autre congélateur à -35°C afin de stopper complètement l'évolution de son comportement rhéologique.

Avant chaque essai de rhéologie, la résine est mélangée puis positionnée entre les plateaux du rhéomètre, environ 10 minutes après que le récipient de quelques millilitres ait été sorti du congélateur. Sa température évolue de -18°C à environ 10°C. Nous verrons que le comportement rhéologique évolue peu à 10°C. Ainsi, la durée de décongélation, qui n'excède pas quelques minutes, n'aura pas d'impact sur les essais réalisés.

Des essais de **rhéologie** ont été réalisés pour permettre de mieux connaître la résine, qui est un système récent et utilisé uniquement par Pyromeral Systems. Ces essais visent aussi à identifier les conditions qui permettraient de diminuer la viscosité de la résine pour faciliter l'imprégnation du renfort par voie liquide. La campagne de rhéologie a été réalisée sur un rhéomètre HAAKE RheoStress 600, équipé d'un système de contrôle de la température par effet Peltier, et présenté en figure 2.1.

Deux types d'essais ont été réalisés : en régime d'écoulement et en régime viscoélastique. Les caractéristiques de ces essais sont synthétisées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Pour les **essais en écoulement**, la consigne en vitesse de cisaillement est présentée sur la figure 2.2. Un **précisaillement** à $\dot{\gamma} = 70\,s^{-1}$ est appliqué pendant 3 minutes et suivi d'un repos pendant 3 minutes. Ceci est réalisé pour s'assurer que la structure initiale de la résine est similaire pour chaque essai, ce qui facilite les comparaisons. Ensuite, un cisaillement à vitesse croissante est appliqué, suivi d'un maintien pendant 2 minutes du cisaillement à vitesse constante et égale à $200\,s^{-1}$, puis d'un cisaillement à vitesse décroissante. Cette démarche est ensuite répétée trois fois en laissant la résine au repos pendant 10 minutes entre chaque mesure. Ceci permettra d'observer l'évolution du comportement de la résine à température constante en fonction du temps. Chaque mesure est réalisée lorsque le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire lorsque la contrainte ne varie pas de plus de 5% pendant 5 secondes. L'échantillon est laissé sous cisaillement maximal pendant 2 minutes pour s'assurer que les propriétés rhéologiques de la résine n'évoluent plus.

Pour les **essais en viscoélasticité**, les consignes ($\gamma = 3\%$ et $f = 1\,Hz$) ont été fixées pour

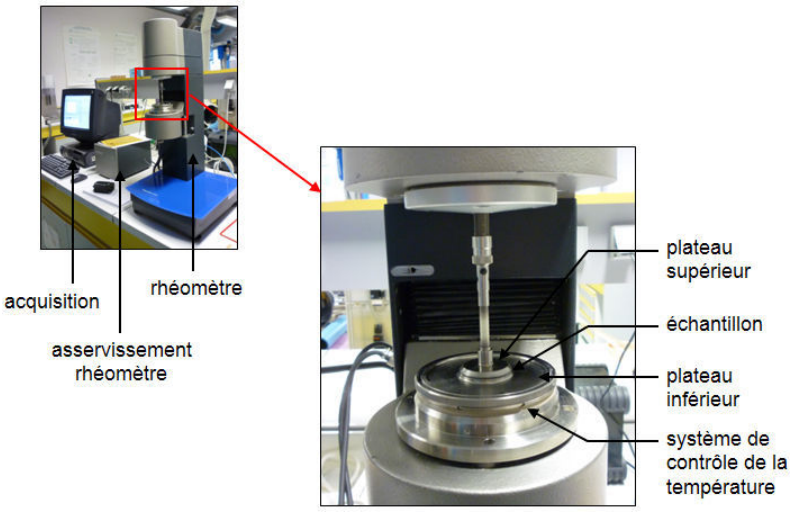


FIGURE 2.1 – Description du rhéomètre HAAKE RheoStress 600

Géométrie	Cône (1°)-Plan (en titane) ; $\varnothing = 35\,mm$
Entrefer	$0,054\,mm$
Consigne	$\dot{\gamma} = f(t)$ (voir figure 2.2)
Régime de mesure	Stationnaire
Mesure	$\sigma = f(\dot{\gamma})$
Températures	10°C, 15°C, 20°C
Résines	non diluée et diluées à 2%pds, 3%pds et 5%pds

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des essais rhéologiques en régime d'écoulement

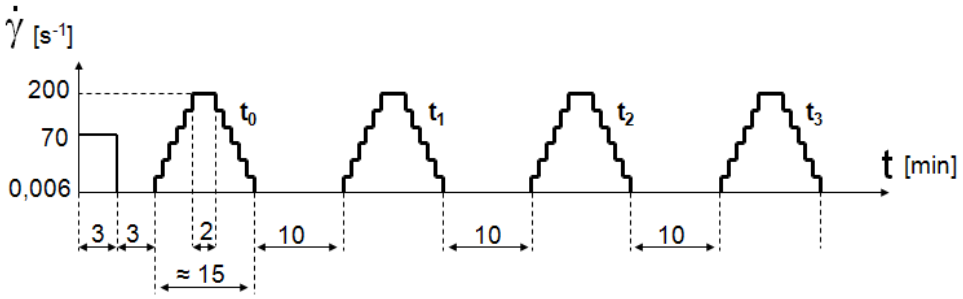


FIGURE 2.2 – Consigne des essais en régime d'écoulement

Géométrie	Plan-Plan (en acier) ; $\varnothing = 35\,mm$
Entrefer	$1\,mm$
Consigne	$\gamma = 3\%$ et $f = 1\,Hz$
Mesure	$\sigma = f(t)$
Températures	20°C, 30°C*, 40°C*, 50°C*, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C
Résines	non diluée et diluée à 2%pds

TABLEAU 2.2 – Caractéristiques des essais rhéologiques en régime oscillatoire (*ces températures ne concernent que la résine non diluée)

que la résine soit sollicitée en viscoélasticité linéaire. Dans cette région, les mesures ne détruisent pas le réseau du géopolymère en structuration. Le domaine de viscoélasticité linéaire s'étend de $0,1\,Hz$ à $10\,Hz$ lorsque $\gamma = 3\%$.

Chaque essai débute après que la **température** ait été stabilisée à $\pm 0,05$°C. Quelques secondes suffisent en général entre le moment où la résine est positionnée entre les deux plateaux et le moment où l'essai débute. Ceci provient probablement du fait que le thermocouple est situé au-dessous du plateau inférieur du rhéomètre dont la température est contrôlée par le système Peltier. Il existe donc un écart entre la température mesurée par le thermocouple et celle au sein même de la résine. Nous avons tenté de minimiser ce gradient en mettant en contact les deux plateaux avant l'essai. Ainsi, le plateau supérieur est à la même température que le plateau inférieur lorsque la résine est mise en place. Pour les essais en écoulement, le précisaillement suivi du repos permettent de stabiliser la résine à la température de consigne. Pour les essais en régime oscillatoire, le temps que met la résine pour se stabiliser en température a été estimé à une dizaine de minutes à 30°C et à 40°C.

Les essais ont d'abord été réalisés avec des plateaux en alliage d'aluminium. Ces plateaux se sont avérés inadaptés à l'étude de la résine R10-603 suite à l'observation d'interactions chimiques entre la résine et les plateaux. Ce phénomène n'est pas rencontré lorsque les outillages sont en titane ou en acier. De plus, les premiers essais ont été réalisés sur un autre rhéomètre (HAAKE MARS) équipé d'un four (Controlled Test Chamber). Il a été constaté que le comportement rhéologique de la résine était sensible au mode de chauffage du rhéomètre. Les résultats des essais tendent à montrer qu'une interaction entre la résine et le champ magnétique, créé par le four, aurait pu orienter les particules en suspension dans la résine.

2.2 Procédés mis en œuvre et matériaux étudiés

Dans cette partie, les trois procédés de mise en œuvre de composites qui ont été utilisés dans ces travaux sont présentés, après avoir introduit les différents renforts utilisés.

2.2.1 Les renforts

Nous nous sommes intéressés à deux types de renforts constitués de **fibres de carbone**. Quelques données générales concernant la fabrication, la microstructure et les propriétés des fibres de carbone sont données dans le paragraphe A.1 de l'annexe A (page 197). Les données sur ces renforts sont synthétisées dans le tableau 2.3.

Type de renfort	Empilement de plis tissés 2D	Préforme 3D
Architecture	Confidentielle	Confidentielle
Matériau	Carbone	Carbone
Type de fibres	Type n°1	Type n°2
Masse volumique des fibres	$1,77\,g.cm^{-3}$	$1,78\,g.cm^{-3}$
Masse surfacique	$200\,g.m^{-2}$ (/plis)	$1550\,g.m^{-2}$
Épaisseur	$0,2\,mm$	$2\,mm$
V_f	NC	43,5% à épaisseur nominale

Tableau 2.3 – Principales caractéristiques des renforts

La nature des fibres ainsi que leurs propriétés de surface sont différentes pour les renforts 2D et 3D et seront respectivement référencées sous le nom de fibres de type n°1 et de type n°2.

Le tissu 2D est équilibré dans les deux directions et les tissages des fils de trame et des fils de chaîne sont identiques. Cependant, afin de s'affranchir des légères différences de tissage entre les directions chaîne et trame, les plis du renfort seront empilés en croisant les couches à 0° et à 90°. Aucune différenciation entre ces directions ne sera donc considérée par la suite.

Le renfort 3D est aussi équilibré mais présente des différences de tissage entre les fils de chaîne et ceux de trame. La longueur occupée dans un tissu par un fil est inférieure à la longueur qu'il a lorsqu'il est extrait du tissu et tendu. L'écart de ces longueurs, par rapport à la longueur occupée par le fil dans le tissu, s'appelle l'embuvage dans le cas de fils de chaîne et le retrait dans le cas des fils de trame. Nous verrons que l'embuvage des fils de chaîne est plus important que le retrait des fils de trame. Des plaques seront donc imprégnées dans ces deux directions de tissage.

Les plis de tissu 2D constituent le renfort des composites commercialisés par Pyromeral Systems, élaborés par stratification de plis pré-imprégnés. Les travaux de recherche ont débuté par l'étude de plaques fabriquées par stratification de plis pré-imprégnés et à renfort 2D. L'objectif des travaux de thèse est d'élaborer un composite à renfort 3D avec un procédé voie liquide de type RTM ou LRI. Dans un premier temps, quelques plaques ont été fabriquées avec un renfort 2D par RTM et LRI pour déterminer l'influence du changement de procédé sur les propriétés des composites, en s'affranchissant de l'impact que peut avoir l'utilisation d'un renfort différent. Ensuite, des plaques avec renfort 3D ont été élaborées par RTM et LRI puis caractérisées. L'influence d'autres paramètres a été étudiée en parallèle : le taux de dilution de la résine, la pression d'injection en RTM et la direction d'imprégnation du renfort 3D.

2.2.2 Drapage de plis pré-imprégnés

Pyromeral Systems met en œuvre des plaques composites avec ce procédé. Les semi-produits sont réalisés au sein même de l'entreprise de manière automatisée. Le moulage est réalisé en autoclave.

Nous étudierons un matériau de référence : une plaque composite fabriquée avec la résine RD10-603. Cependant, le procédé utilisé par Pyromeral Systems doit être adapté pour que les composites fabriqués soient comparables à ceux élaborés par les procédés LRI ou RTM. Un second matériau, fait à partir du procédé adapté, servira de seconde référence. Nous appellerons respectivement le procédé de Pyromeral Systems et le procédé adapté : "prepreg 1" et "prepreg 2". Cette partie fera aussi l'objet de l'étude de l'impact du taux de dilution de la résine sur les propriétés physiques, microstructurales et thermo-mécaniques du produit fini. Ainsi, 7 nuances de matériaux seront étudiées dans cette partie : les deux matériaux de référence faits à partir d'une résine non diluée et cinq matériaux dont le précurseur de la matrice a été dilué à 1%pds, 2%pds, 3%pds, 4%pds et 5%pds. Le tableau 2.4 recense les caractéristiques des matériaux étudiés. Les dimensions des plaques fournies sont $200 \times 200 \times e\,mm^3$. L'épaisseur e varie en fonction des plaques et cette information sera donnée dans le chapitre 4.

Référence composites	Procédé utilisé	Nombre de plis du renfort	Taux de dilution de la résine
RD11-568	prepreg 1	6 plis	0%pds
RD11-569	prepreg 2	6 plis	0%pds
RD11-570	prepreg 2	6 plis	1%pds
RD11-571	prepreg 2	6 plis	2%pds
RD11-572	prepreg 2	6 plis	3%pds
RD11-573	prepreg 2	6 plis	4%pds
RD11-574	prepreg 2	6 plis	5%pds

Tableau 2.4 – Composites de l'étude, élaborés par drapage de plis pré-imprégnés

2.2.3 Liquid Resin Infusion

Les différentes étapes d'élaboration du moule LRI sont détaillées sur la figure 2.5. Les plis de tissu secs sont déposés (étape n°1) sur une plaque de PMMA. La nature de la plaque, compatible

avec les basses températures de prise de la résine, a été choisie de façon à ce que le démoulage de la plaque soit facilité. Ensuite, un tissu d'arrachage (étape n°2) et un drain (étape n°3) sont ajoutés avant de fermer hermétiquement le moule grâce à une bâche à vide [1] et du joint d'étanchéité [2] (ou mastic), en prenant soin de laisser une entrée pour la résine et une sortie pour tirer le vide (étape n°4). Une fois le moulage terminé, il faut vérifier que le moule est bien hermétique afin que le renfort imprégné puisse être comprimé pendant l'étuvage de la plaque.

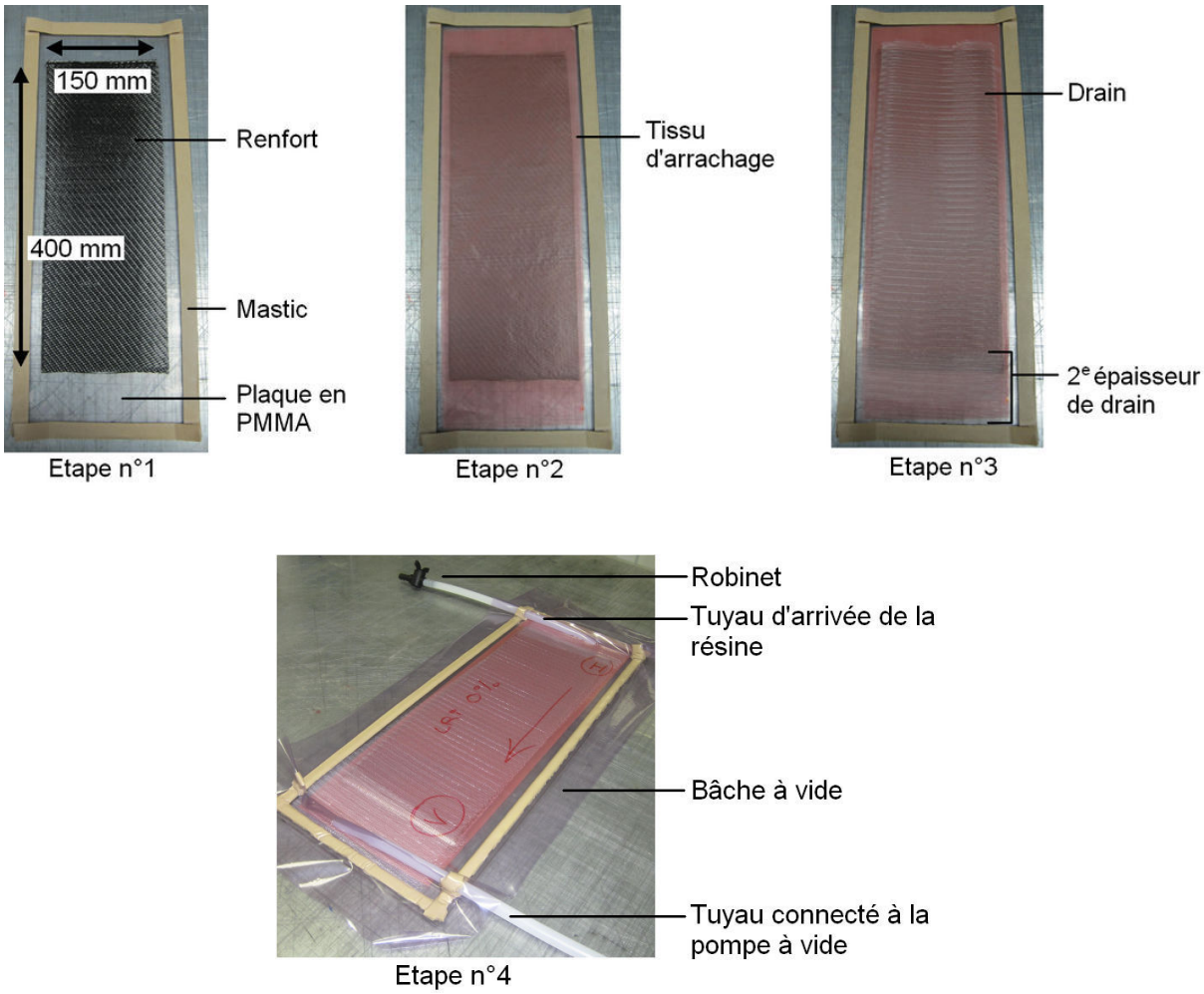


FIGURE 2.3 – Description des étapes de moulage en LRI

Le tissu d'arrachage est un film perforé [3]. Le diamètre nominal des trous est de 0,6 mm et la densité est de $6,25\,trous/cm^2$. Des essais préliminaires avec un taffetas en nylon [4] ont conduit à des plaques partiellement remplies. L'utilisation d'un film perforé a permis d'imprégner le renfort sur toute sa longueur. Le drain [5] est un tricot de nylon mélangé avec du polyester de grammage $340\,g.m^{-2}$.

La figure 2.4 permet de visualiser la technique adoptée pour insérer les tuyaux dans le moule. La forme des tuyaux est adaptée pour ne pas percer la bâche lorsque le vide est réalisé. Des plis d'aisance (ou "oreilles") en mastic permettent d'éviter les plis qui se créent sur la bâche lorsque le vide est réalisé au sein du moule. Ils permettent, de plus, d'optimiser le contact entre la bâche et le mastic, de manière à obtenir une meilleure étanchéité.

1. Aerovac, VACFILM 450V
2. Aerovac, SM5142
3. Aerovac, A2200
4. Aerovac, A100PS
5. Aerovac, AB33N

FIGURE 2.4 – Description détaillée de la mise en place des tuyaux

Le montage d'imprégnation du renfort est présenté sur la figure 2.5. Ce qui le distingue d'un montage classique utilisé en LRI est l'utilisation d'une pression d'injection de la résine. En effet, il s'est avéré intéressant d'utiliser une pression de quelques dixièmes de bars pour soulever la bâche à vide de façon à accélérer l'avancée de résine dans le renfort.

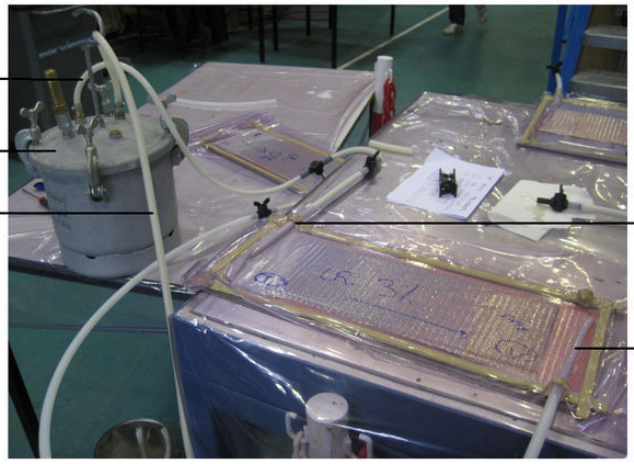


FIGURE 2.5 – Vue d'ensemble du montage de LRI

La figure 2.6 montre une plaque pendant son imprégnation.

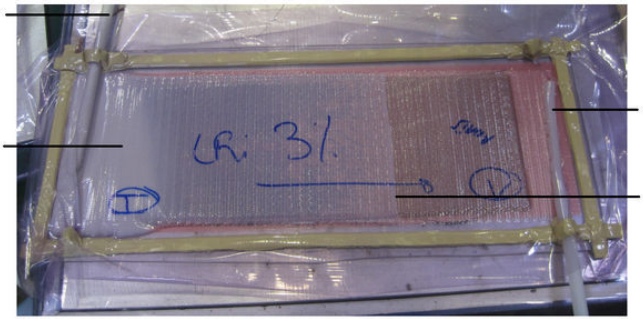


FIGURE 2.6 – Description de l'imprégnation du moule

Plusieurs plaques ont été obtenues par cette technique : 2 plaques avec un renfort 2D et 7 plaques avec une préforme 3D. Les tableaux 2.5 et 2.6 présentent les différentes plaques élaborées par LRI. Les dimensions des plaques sont dépendantes des moules disponibles au laboratoire. Elles sont de $400 \times 150 \times e\, mm^3$. L'épaisseur e varie en fonction des plaques et cette information

sera donnée, pour chaque plaque, dans les chapitres 4 et 5, respectivement consacrés à l'étude des composites à renfort 2D et 3D.

Référence composites	Nombre de plis du renfort	Taux de dilution de la résine
P23	6 plis	0%pds
P24	6 plis	3%pds

Tableau 2.5 – Composites obtenus suite à l'imprégnation par LRI du renfort 2D

Référence composites	Direction d'imprégnation	Taux de dilution de la résine
P11	Chaîne	0%pds
P22	Trame	0%pds
P25	Chaîne	1%pds
P26	Chaîne	2%pds
P13	Chaîne	3%pds
P27	Chaîne	4%pds
P28	Chaîne	5%pds

Tableau 2.6 – Composites obtenus suite à l'imprégnation par LRI du renfort 3D

2.2.4 Resin Transfer Molding

L'outillage rigide utilisé en RTM est décrit sur la figure 2.7. Les différentes parties de cet outillage sont un moule en acier et un contre-moule en PMMA. Un cadre en acier est inséré entre ces deux parties pour laisser un espace permettant d'insérer le renfort. Les trois parties sont assemblées, une fois le renfort positionné dans le cadre en acier, à l'aide de tiges filetées et d'écrous. Un serrage suffisant des écrous et la présence de joints, insérés dans des rainures du moule et du contre-moule, assurent l'étanchéité. Ce dernier est ensuite connecté à la cuve contenant la résine.

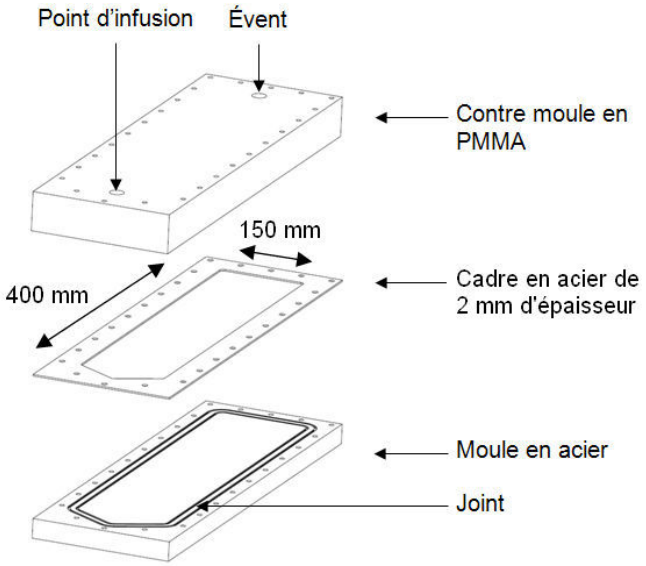


Figure 2.7 – Description de l'outillage en RTM

Le montage d'imprégnation du renfort est similaire à celui utilisé pour le procédé LRI et est

présenté sur la figure 2.8. L'évent est laissé à pression atmosphérique. La pression dans la cuve contenant la résine est réglée de manière à avoir un différentiel de pression de 1 bar ou de 3 bars.

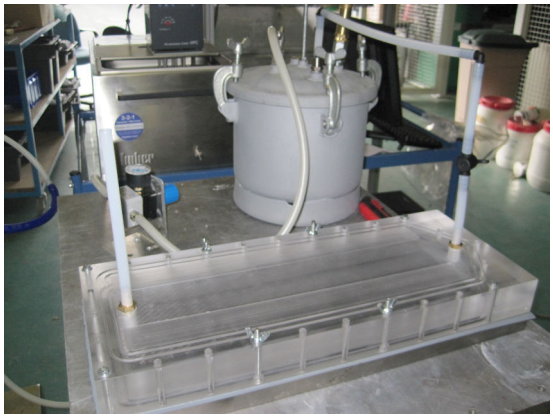


FIGURE 2.8 – Vue d'ensemble du montage de RTM

Les plaques obtenues sont présentées dans les tableaux 2.7 et 2.8. Les dimensions des plaques sont de $400 \times 150 \times e\, mm^3$. L'épaisseur e varie en fonction des plaques et cette information sera donnée, pour chaque plaque, dans les chapitres 4 et 5.

Référence composites	Différentiel de pression	Nombre de plis du renfort	Taux de dilution de la résine
P19	3 bars	7 plis	0%pds
P20	3 bars	7 plis	3%pds

TABLEAU 2.7 – Composites obtenus suite à l'imprégnation par RTM du renfort 2D

Référence composites	Différentiel de pression	Direction d'imprégnation	Taux de dilution de la résine
P1	3 bars	Chaîne	0%pds
P21	3 bars	Trame	0%pds
P15	3 bars	Chaîne	3%pds
P12	1 bar	Chaîne	0%pds
P17	1 bar	Chaîne	3%pds

TABLEAU 2.8 – Composites obtenus suite à l'imprégnation par RTM du renfort 3D

2.3 Préparation des éprouvettes

Une fois le moulage achevé, les plaques sont étuvées **à 60°C pendant 12 heures**. Après démoulage, le traitement de **post-cuisson**, identique pour chaque plaque, a ensuite lieu sous atmosphère inerte. Les caractéristiques du cycle thermique de post-cuisson restent confidentielles.

La découpe des éprouvettes est réalisée, après post-cuisson, sous eau, avec une scie diamantée de 2 mm d'épaisseur. La direction de prélèvement des éprouvettes dans les plaques fabriquées par méthode prepreg est indifférente car l'empilement des plis de tissus 2D est identique à 0° et 90°. Pour les plaques réalisées par LRI et RTM, la découpe est faite transversalement à la direction d'imprégnation comme présenté sur la figure 2.9. Les extrémités de chaque plaque ont été supprimées. La position de chaque éprouvette dans la plaque est repérée par la distance au point d'infusion. Les éprouvettes sont prélevées tout le long de la plaque en répartissant celles destinées à différents types d'essais le long de la plaque. Par exemple, les éprouvettes n°2, 6, 10, 14 et 18 ont été testées en flexion 3-points et les n°4, 8, 12, 16 et 20 en traction.

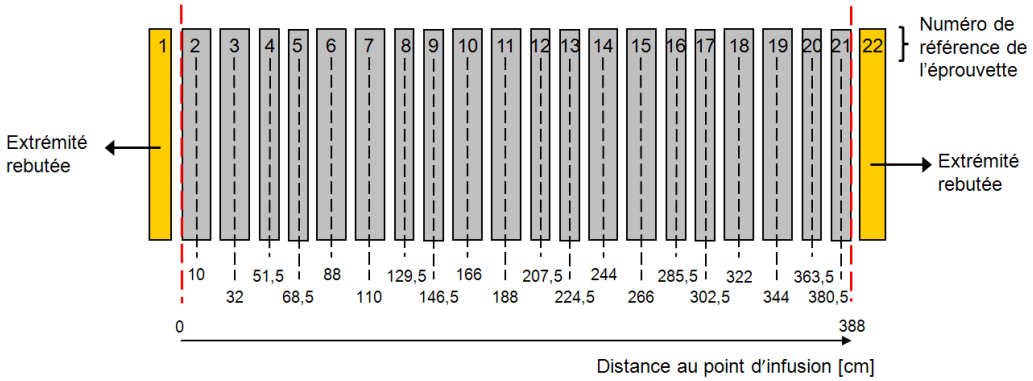


FIGURE 2.9 – Plan de découpe des plaques

Les éprouvettes sont ensuite séchées à l'étuve pendant 24 heures de manière à évacuer l'eau présente dans les éprouvettes suite à la découpe. Celles issues des plaques élaborées par plis pré-imprégnés ont été étuvées à 80°C et celles issues des plaques élaborées par RTM et LRI, à 110°C.

La **longueur** de chaque éprouvette est ensuite mesurée à l'aide d'un pied à coulisse (résolution de la mesure $\pm 0,05\,mm$). La **largeur** et l'**épaisseur** sont mesurées avec un micromètre (résolution de la mesure $\pm 0,01\,mm$). Chaque dimension est la moyenne de 2 ou 3 points de mesure, répartis sur toute la longueur de l'éprouvette.

Les **fractions volumiques de fibres** pour chaque plaque sont estimées à partir des dimensions de plusieurs éprouvettes, du grammage du renfort et de la masse volumique du carbone des fibres.

Pour estimer l'épaisseur moyenne et le taux volumique de fibres moyen par plaque, trois éprouvettes, prélevées dans les plaques élaborées par le procédé de stratification de plis pré-imprégnés, ont été utilisées. Pour les plaques mises en œuvre par LRI et RTM, le calcul est réalisé sur des éprouvettes réparties sur toute la longueur de la plaque. Les valeurs ne montrent pas de sensibilité à la distance au point d'infusion.

2.4 Méthodes de caractérisation

2.4.1 Observations : MEB et microscopie numérique

Les échantillons sont **enrobés à froid**. Une résine époxy avec un durcisseur en poudre a été utilisée pour enrober les échantillons provenant des plaques fabriquées par le procédé de stratification de plis pré-imprégnés. Une résine époxy avec un durcisseur liquide, a été utilisée pour enrober **sous vide** les échantillons issus des plaques élaborées par les procédés RTM et LRI, afin de combler les porosités et d'empêcher la dégradation des échantillons lors du polissage.

Après l'enrobage des échantillons, une gamme complète de polissage a été réalisée jusqu'à une taille de grains abrasifs de $1\,\mu m$. Cette dernière a été réalisée avec une suspension de silice colloïdale. Les coupes ont été observées à l'aide d'un microscope optique numérique Keyence VHX-1000E puis d'un microscope électronique à balayage FEI Nova SEM, sans métalliser les échantillons. Les observations réalisées au MEB ont été faites en mode **"low vacuum"** (0,1 mbar - 1,33 mbar) avec le détecteur GAD (Gaseous Analytical Detector). Ce détecteur spécifique comporte un cône à rayons X muni d'un diaphragme différentiel de 500 μm qui limite ainsi la pression avec la lentille finale. L'analyse les rayons X émis par le matériau apporte des informations sur les différences de composition chimique locales.

Les faciès de rupture des éprouvettes de traction ont été observés sans préparation. La plupart des échantillons ne sont pas métallisés et sont observés avec le détecteur GAD. Dans quelques cas particuliers, les échantillons sont métallisés et observés en mode "high vacuum" avec le capteur

EDT (Everhart Thornley Detector) en mode SE (Secondary Electrons), permettant d'obtenir un contraste topographique. Quelques faciès de rupture d'éprouvette métallisés ont été observés sur un MEB Philips XL 30 avec le mode SE. La métallisation des échantillons est indiquée dans la légende des figures concernées.

2.4.2 Méthode de la triple pesée

La méthode de la triple pesée permet de quantifier la **porosité ouverte** et la **masse volumique** d'un matériau de façon non destructive. Elle repose sur la réalisation de 3 pesées d'un matériau poreux :

1. Une pesée dans l'air de l'échantillon sec : m_1,
2. Une pesée en immersion dans un liquide de l'échantillon imprégné de liquide, c'est-à-dire dont la porosité ouverte est comblée de liquide : m_2,
3. Une pesée dans l'air de l'échantillon imprégné de liquide : m_3.

La procédure de détermination des 3 masses est présentée dans le paragraphe A.2 de l'annexe A (page 200). Elle est inspirée de la norme NF P 94-410-3 [AFNOR, 2001]. La dimension des échantillons est $20 \times 20 \times e\, mm^2$ (l'épaisseur e dépend de l'échantillon). La balance utilisée pour la pesée est une balance Sartorius LA3200DC de précision 0,002 g et équipée d'un dispositif de détermination de masses volumiques Sartorius YDK 01 LP. Le liquide d'imprégnation et d'immersion est de l'eau distillée.

Plusieurs paramètres peuvent être calculés à partir de ces trois masses :

- la masse volumique apparente de l'échantillon, déterminée par la relation :

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2}\rho_L \tag{2.1}$$

  avec ρ_L la masse volumique du liquide d'immersion ($\rho_L = \rho_{eau} = 1\, g.cm^{-3}$),
- la porosité ouverte, calculée à partir de la quantité d'eau introduite dans l'échantillon, et généralement exprimée en % :

$$PO = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \tag{2.2}$$

- la masse volumique vraie, correspondant à la masse volumique de la matière sans prendre en compte sa porosité ouverte, obtenue en considérant la relation :

$$\rho_{vraie} = \frac{m_1}{(1 - PO)(m_3 - m_2)}\rho_L = \frac{m_1}{m_1 - m_2}\rho_L \tag{2.3}$$

Les calculs analytiques ayant permis d'établir ces expressions sont présentés dans l'annexe A dans le paragraphe A.2 (page 200). Ces expressions permettent d'obtenir une précision de une, voire deux décimales. Les expressions des incertitudes des valeurs obtenues par triple pesée sont aussi présentées dans cette annexe. Les valeurs des incertitudes des mesures réalisées au cours des travaux de thèse, pour des valeurs données de m_1, m_2 et m_3 sont :

1. comprises entre 3% et 5% pour la porosité ouverte,
2. de 0,009 $g.cm^{-3}$ pour la masse volumique apparente,
3. de 0,01 $g.cm^{-3}$ pour la masse volumique vraie.

L'étape de pesée à l'air de l'échantillon imbibé (m_3) est l'étape qui induit le plus d'incertitude. La suppression de l'eau des surfaces de l'échantillon est délicate et demande d'être rigoureux pour obtenir une procédure répétable.

Les mesures sont réalisées sur trois échantillons issus de plaques élaborées par stratification de plis pré-imprégnés. Dans le cas des composites mis en œuvre par RTM et LRI, quatre échantillons ont été utilisés. Deux sont situés à 3 cm du point d'infusion, en "début" de plaque, et deux situés plus proche de l'évent, c'est-à-dire en "fin" de plaque, soit à une distance comprise entre 30 et 35 cm du point d'infusion.

2.5 Essais mécaniques

Tous les essais ont été réalisés sous **air ambiant** et à **pression atmosphérique**.

2.5.1 Traction cyclique

Les caractéristiques des essais de traction réalisés sont répertoriées dans le tableau 2.9.

Type de machine	MTS
Cellule de mesure	250 kN en gamme 15 kN
Mors	Hydrauliques
Pression de serrage	4 MPa (prepreg) et 2,5 MPa (LRI et RTM)
Consigne	Déplacement de traverse à $1\,mm.min^{-1}$
Limite imposée lors du 1er cycle	$\sigma^1 = 50$ MPa ou 100 MPa
Limite des cycles suivants	$\sigma^i = \sigma^{i-1} + 25\,MPa$ avec $i \geq 2$
Fin de l'essai	Rupture de l'éprouvette
Extensomètre	Base 30 mm en gamme 1,3%
Température	Ambiante et 350°C* (four MTS 653)
Dimensions éprouvettes	$200 \times 15 \times e\,mm^3$ (prepreg) $150 \times 15 \times e\,mm^3$ (RTM et LRI)
Talons	Biseautés en alliage d'aluminium
Dimensions talons	$50 \times 15 \times 1,5\,mm^3$ (prepreg) [6] $37,5 \times 15 \times 1,5\,mm^3$ (RTM et LRI)

Tableau 2.9 – Caractéristiques des essais de traction (*uniquement pour prepreg)

La réalisation de cycles de déchargement/rechargement permet de caractériser le comportement en endommagement du composite à travers l'allure des boucles d'hystérésis et en quantifiant les déformations permanentes. La pression de serrage des mors a été adaptée pour ne pas détériorer les éprouvettes avant essai. La longueur des talons correspond à la moitié de la longueur utile de l'éprouvette. Les essais en température ont été effectués uniquement sur les plaques fabriquées par stratification de plis pré-imprégnés. Ce choix sera expliqué dans le chapitre 4. Pendant ces essais en température, les mors sont hors du four. En effet, ce dernier ne chauffe que la zone utile de l'éprouvette. Aucun système de refroidissement des mors n'a été nécessaire. Enfin, la géométrie parallélépipédique des éprouvettes a été choisie pour plus de simplicité mais une géométrie avec réduction de section dans la zone utile aurait été préférable.

L'essai en température est réalisé une fois l'équilibre thermique atteint (1 à 2 heures). Le maintien en température n'est pas effectué.

La figure 2.10 présente la façon de déterminer le module d'élasticité initial, la contrainte et la déformation à la rupture et le seuil d'endommagement en contrainte de chaque éprouvette.

Le module d'élasticité initial du composite E_{c_0} correspond à la pente de la tangente à la partie linéaire de la courbe de comportement en début d'essai. Le seuil d'endommagement σ_E est la contrainte à partir de laquelle la courbe cesse d'être linéaire. Il est déterminé graphiquement et l'incertitude de la valeur estimée est environ de ±5 MPa. La contrainte et la déformation à la rupture σ_R et ε_R correspondent à la contrainte et à la déformation maximales atteintes.

La réalisation de cycles de déchargement/rechargement permet d'évaluer le facteur d'endommagement D du composite. Nous avons vu, dans le premier chapitre de ce mémoire (paragraphe 1.1.1.2.4, page 16), que ce facteur est calculé à partir du module d'élasticité initial et du module estimé sur un cycle de déchargement/rechargement. Si les boucles sont étroites et linéaires, elles peuvent être assimilées à une droite dont la pente correspond au module. Sinon, le module est estimé à partir de la pente de la tangente à une partie linéaire de la courbe de rechargement. Cependant, nous verrons que les non linéarités des courbes de comportement des matériaux étudiés seront importantes ce qui rend la détermination d'une zone linéaire délicate. Il a donc

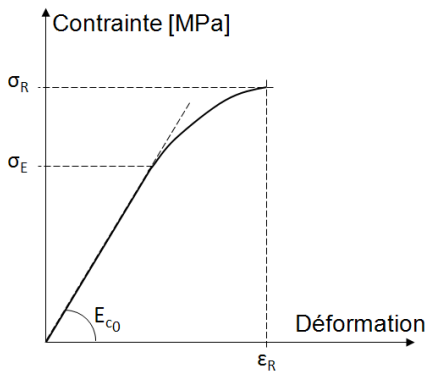


FIGURE 2.10 – Données déterminées sur les courbes de comportement en traction

été choisi de déterminer le module apparent du composite à partir de points caractéristiques des boucles, plutôt que d'après des parties linéaires de la courbe. Le module calculé a alors peu de sens physique mais sa détermination est reproductible. Le premier mode de calcul retenu, utilisant les extrémités de chaque boucle, amenait quelques fois à une augmentation du facteur d'endommagement et a donc été abandonné. Le mode de calcul finalement choisi pour déterminer le facteur d'endommagement apparent utilise l'extrémité supérieure de la boucle et l'origine du repère et il ne tient donc pas compte des déformations permanentes (figure 2.11). Il donne cependant des résultats robustes, faciles à obtenir, et des modules du matériau endommagé strictement décroissants.

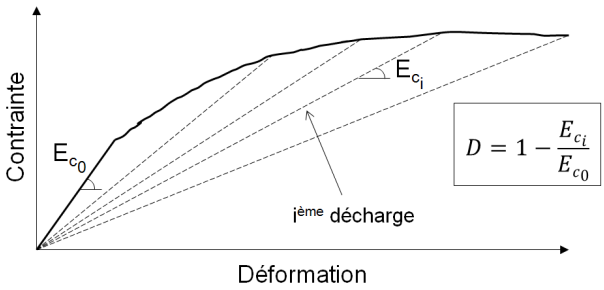


FIGURE 2.11 – Schéma explicatif du mode de détermination du facteur d'endommagement apparent

La figure 2.12 présente une photographie d'une éprouvette, prise pendant un essai de traction.

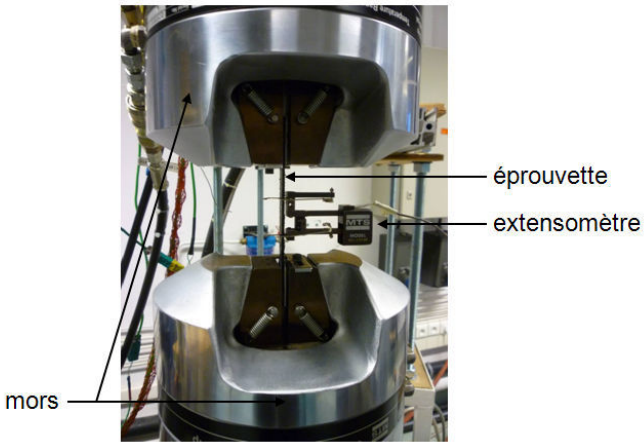


FIGURE 2.12 – Photographie d'une éprouvette pendant un essai de traction

2.5.2 Flexion 3-points

Une éprouvette de section rectangulaire est placée sur deux appuis linéiques et la force est appliquée à mi-distance entre les supports. L'éprouvette est soumise à une flexion, à une vitesse de traverse constante, jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La force appliquée sur l'éprouvette et la flèche sous l'appui central sont mesurées pendant l'essai.

Les caractéristiques des essais de flexion sont répertoriées dans le tableau 2.10. L'essai a été mis en œuvre en consultant la norme ASTM C1341-06 [ASTM, 2006]. Le choix des dimensions du rouleau central, des rouleaux d'appuis et de leur écart a été fait en fonction du montage de flexion 3-points disponible au laboratoire.

Type de machine	MTS équipée du banc de flexion 3-points
Cellule de mesure	50 kN en gamme 5 kN (prepreg) et 5 kN en gamme 0,5 kN (RTM et LRI)
Diamètre du rouleau central	20 mm
Diamètre des rouleaux d'appuis	16 mm
Écart entre les appuis L	62,5 mm
Précharge	0,02 kN (prepreg) et 0,01 kN (LRI et RTM)
Consigne	Déplacement de traverse à $1\,mm.min^{-1}$
Fin de l'essai	Rupture de l'éprouvette
LVDT	Course : ±2,5 mm
Température	Ambiante et 350°C* (four AET)
Dimensions éprouvettes	$100 \times 20 \times e\ mm^3$

Tableau 2.10 – Caractéristiques des essais de flexion 3-points (*uniquement pour prepreg)

La figure 2.13 présente une photographie d'une éprouvette prise pendant un essai de flexion 3-points.

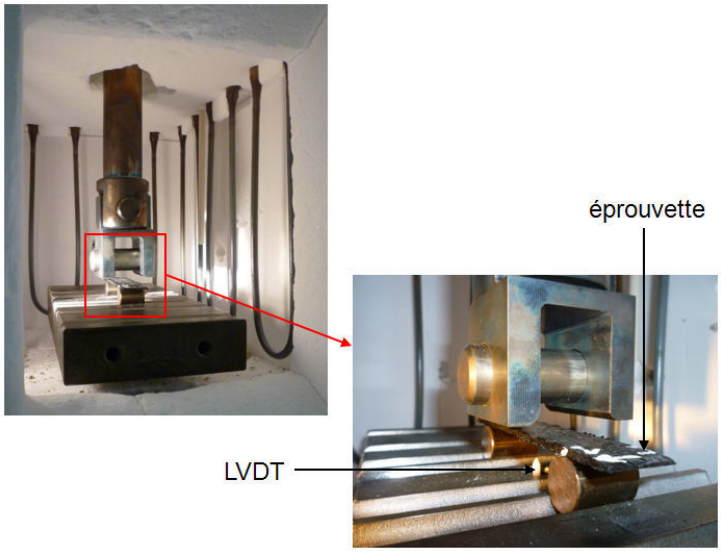


Figure 2.13 – Photographies d'une éprouvette avant un essai de flexion 3-points

L'essai réalisé permet d'obtenir la force F appliquée en fonction de la flèche d mesurée au niveau du centre de l'éprouvette. Il est alors possible de calculer la contrainte $\sigma_{flexion}$ (MPa) et la déformation $\varepsilon_{flexion}$ (mm/mm) au niveau de la surface externe de l'éprouvette au milieu de la portée ainsi que le module d'élasticité en flexion $E_{flexion}$ en se basant sur la théorie de l'élasticité des poutres et en supposant que le matériau est homogène :

$$\sigma_{flexion} = \frac{3FL}{2be^2} \tag{2.4}$$

$$\varepsilon_{flexion} = \frac{6de}{L^2} \tag{2.5}$$

$$E_{flexion} = \frac{L^3 p}{4be^3} \tag{2.6}$$

avec L l'écart entre les appuis, b la largeur moyenne de l'éprouvette, e l'épaisseur moyenne et p la pente de la tangente à la partie linéaire initiale de la courbe de la force en fonction de la flèche (N/mm). La contrainte en flexion supportée par l'éprouvette à la force maximale pour des modes de rupture acceptables correspondra à $\sigma_{flexion}^{max} = f(F_{max})$. Ces valeurs seront calculées pour chaque éprouvette. Les hypothèses formulées pour établir ces expressions ne sont plus respectées dès que le comportement n'est plus linéaire. Cependant, les valeurs de contrainte maximale de flexion $\sigma_{flexion}^{max}$ pourront servir de point de comparaison dans l'analyse de l'impact des paramètres procédé.

2.5.3 Flexion 3-points sur appuis rapprochés

Ce test est couramment utilisé pour déterminer la résistance au cisaillement interlaminaire apparent de composites car il est simple à mettre en œuvre. La mesure est effectuée en configuration de flexion 3-points avec appuis rapprochés. L'application de la charge et les dimensions de l'éprouvette doivent être telles que la rupture soit le résultat d'un cisaillement interlaminaire. L'essai a été mis en œuvre en consultant la norme NF EN ISO 14130 [AFNOR, 1997].

Les caractéristiques des essais sont répertoriées dans le tableau 2.11. Les dimensions des éprouvettes et l'écart entre les appuis ont été déterminés en relation avec Pyromeral Systems afin d'obtenir une rupture par cisaillement interlaminaire. Les essais ont parfois été filmés pour observer les modes de rupture des éprouvettes.

Type de machine	Instron électromécanique équipée du banc de flexion 3-points avec appuis rapprochés
Cellule de mesure	30kN (prepreg) et 500 N (RTM et LRI)
Consigne	Déplacement de traverse à $1\,mm.min^{-1}$
Diamètre des rouleaux supports	4 mm
Diamètre du rouleau d'appui central	10 mm
Écart entre les rouleaux supports	20 mm
Fin de l'essai	Rupture de l'éprouvette
Température	Ambiante
Dimensions éprouvettes	$30 \times 15 \times e\,mm^3$
Camera	AVT Pike F-145
Objectif	Tamron A061N

Tableau 2.11 – Caractéristiques des essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés

La contrainte de cisaillement à rupture τ_M dans le plan médian est donnée par l'expression suivante [AFNOR, 1997] :

$$\tau_M = \frac{3F}{4be} \tag{2.7}$$

où F est la force maximale correspondant à la rupture en cisaillement et b et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

Il faut souligner que les résultats obtenus ne donnent pas de caractéristique intrinsèque au matériau. Les résultats d'essai obtenus avec des éprouvettes de dimensions différentes, ou des éprouvettes soumises à l'essai dans des conditions différentes, ne sont pas directement comparables. Pour cette raison, le terme de "résistance au cisaillement interlaminaire apparent" sera préféré pour définir τ_M.

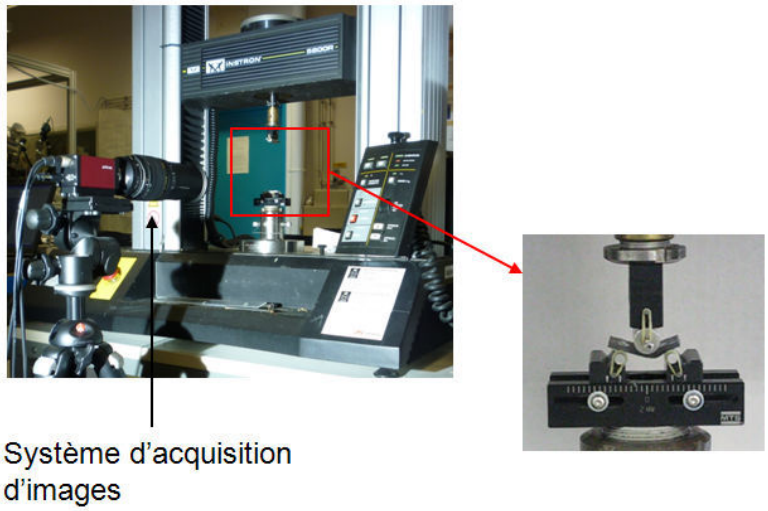


FIGURE 2.14 – Photographies d'une éprouvette avant et après un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés

Dans le cas des préformes 3D, la rupture ne peut pas être considérée comme due à un cisaillement interlaminaire. La valeur de τ_M ne pourra être utilisée que comme moyen de comparaison entre les caractéristiques des éprouvettes élaborées suivant différentes conditions de procédé.

2.5.4 Mesure par résonance acoustique en fréquence

Les mesures par résonance en fréquence sont un moyen non-destructif et rapide d'estimer le module d'élasticité dynamique de matériaux. Le principe de la technique est décrit dans la norme ASTM E1876 [ASTM, 2009].

Un petit marteau vient frapper un solide créant ainsi une onde vibratoire stationnaire. Un solide ainsi excité peut vibrer simultanément sous plusieurs modes (flexion, torsion...). Chaque mode possède une fréquence de vibration fondamentale et des harmoniques. Toutefois, en considérant des géométries simples, telles que des poutres ou des plaques, il est possible d'obtenir un mode vibratoire prédominant. L'échantillon doit être frappé et la fréquence doit être mesurée, à l'aide d'un microphone, à un anti-nœud. Un schéma de principe du montage de mesure utilisé est présenté sur la figure 2.15. La configuration en flexion a été utilisée pour les essais. L'écart entre les appuis est de 50 mm.

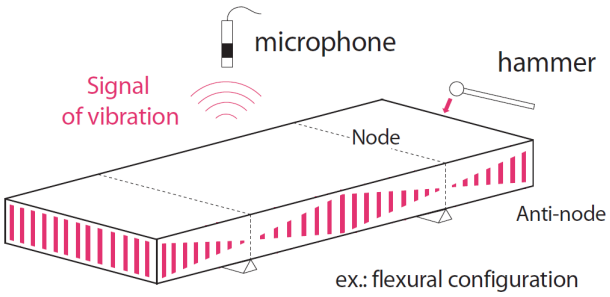


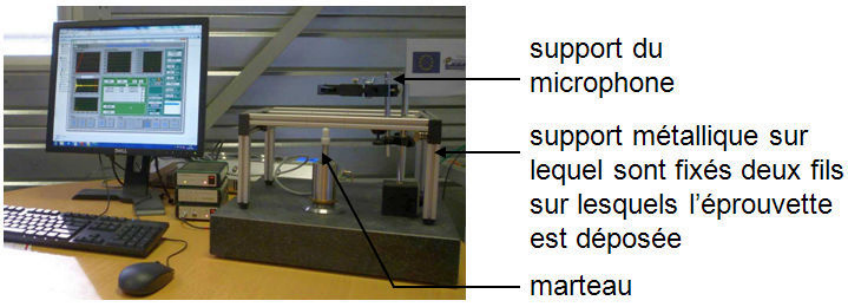
FIGURE 2.15 – Exemple de montage en flexion pour la mesure des propriétés élastiques ou viscoélastiques de matériaux par résonance en fréquence [Aurock, NC]

La fréquence fondamentale f est déterminée par traitement du signal après acquisition des données. Le module d'Young dynamique E est ensuite calculé grâce à l'équation 2.8 où ρ est la masse volumique du matériau et C est une constante qui dépend du mode de vibration, de la

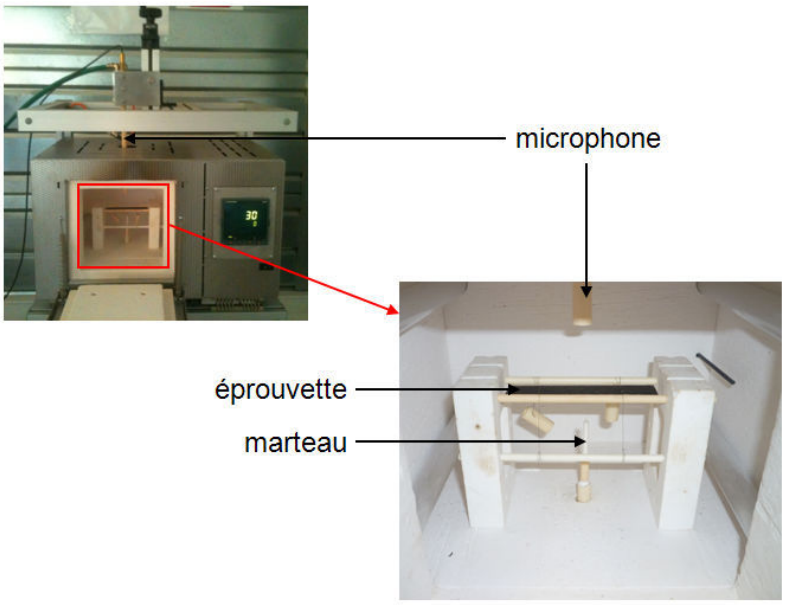
forme et des dimensions de l'échantillon, et du coefficient de Poisson, fixé à 0,3 [7].

$$E_A = C\rho f^2 \tag{2.8}$$

Les essais ont été réalisés par l'entreprise Aurock. La figure 2.16 présente des photographies des montages utilisés pour des mesures à température ambiante et à haute température.



(a) Dispositif de mesure à température ambiante

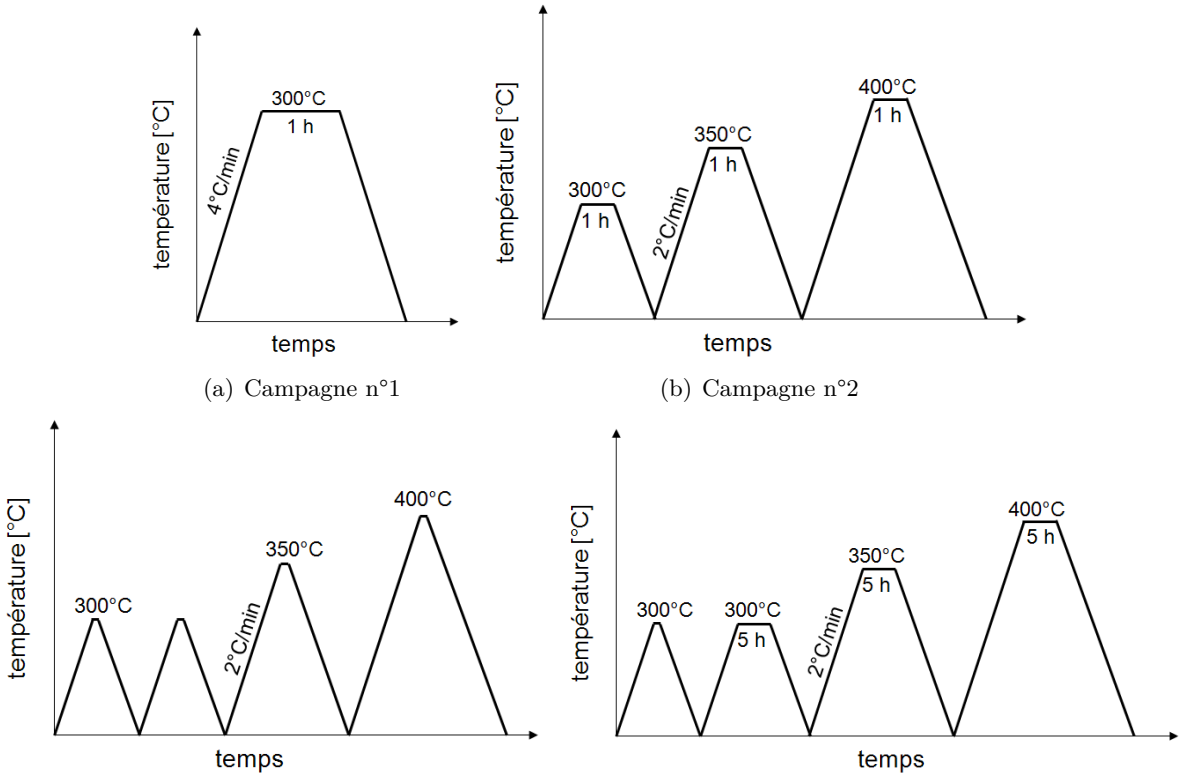


(b) Dispositif de mesure en température

FIGURE 2.16 – Vues d'ensemble des montages utilisés pour la mesure en résonance acoustique

La campagne d'essai comporte différents cycles thermiques qui sont donnés sur la figure 2.17.

7. Le coefficient de Poisson n'a pas été évalué précisément et nous nous limiterons à une analyse relative de l'évolution du module en fonction de la température.



(a) Campagne n°1

(b) Campagne n°2

(c) Campagne n°3

(d) Campagne n°4

FIGURE 2.17 – Détails des différents chargements thermiques imposés lors des essais de résonance en fréquence

2.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre ont été présentés les différents constituants et les procédés d'élaboration des composites ainsi que les moyens utilisés pour caractériser les matériaux composites élaborés. Une présentation sous forme de tableaux est réalisée pour permettre de retrouver rapidement une donnée lors de la lecture des chapitres suivants.

Beaucoup d'informations sur la résine RD10-603 restent confidentielles. Les essais de rhéologie nous permettront de nous familiariser avec ce système et d'identifier les conditions permettant de diminuer la viscosité de la résine pour faciliter l'imprégnation du renfort fibreux par voie liquide. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Ensuite, nous avons vu qu'une vingtaine de plaques sera fabriquée. Les paramètres considérés sont :

- Le procédé : prepreg (n°1 et n°2), RTM ($\Delta P = 1$ bar ou 3 bars), LRI,
- L'état de dilution de la résine : non diluée ou diluée (de 1%pds à 5%pds),
- Le type de renfort : empilement de tissus 2D avec fibres de type n°1 et préforme 3D avec fibres de type n°2 (avec imprégnation dans la direction des fils de chaîne et de trame).

Chapitre 3

Caractérisation rhéologique de la résine RD10-603

Sommaire

3.1 Recherche de conditions optimales pour favoriser l'écoulement de la résine 67

3.1.1 Caractérisation du comportement rhéologique de la résine 68

3.1.1.1 Un système thixotrope et rhéofluidifiant 68

3.1.1.2 Choix d'un modèle de comportement : la loi de Carreau 70

3.1.1.3 Évolution du comportement rhéologique de la résine avec la durée de stockage 70

3.1.2 Effet de la température sur la viscosité du système jeune 73

3.1.2.1 Effet instantané de la température : une diminution de la viscosité sur tout le domaine de cisaillement lorsque la température augmente 73

3.1.2.2 Évolution des rhéogrammes à 10°C, 15°C et 20°C avec le temps : répétition des essais à différents instants 74

3.1.3 Diminution de la viscosité du système avec l'ajout d'un solvant : l'eau . 76

3.1.4 Description qualitative du comportement avec des modèles phénoménologiques 77

3.1.5 Synthèse des résultats et application au procédé 79

3.2 Suivi de la réaction de géopolymérisation par mesures rhéologiques viscoélastiques 81

3.2.1 Présentation de courbes caractéristiques du comportement de la résine lors d'une sollicitation isotherme en régime oscillatoire 81

3.2.2 Remarque préliminaire : influence de la maturité de la résine 83

3.2.3 Influence de la température sur le comportement viscoélastique 85

3.2.3.1 Résine non diluée 85

3.2.3.2 Résine diluée à 2%pds 86

3.2.4 Choix d'un critère pour déterminer le temps de prise de la réaction de géopolymérisation 86

3.2.5 Le critère choisi est-il impacté par la maturité de la résine ? 89

3.2.6 Le critère choisi est-il dépendant de la fréquence de sollicitation ? 90

3.2.7 Compréhension des mécanismes de la géopolymérisation et des produits obtenus grâce à ce critère 91

3.2.7.1 Effet de la température sur le temps de prise de la réaction de géopolymérisation 91

3.2.7.2 Diagramme de prise de la résine RD10-603 92

3.2.7.3 Commentaire sur la valeur de la viscosité et sur celle des modules de cisaillement, au moment où ils se croisent, en fonction de la température et de la fréquence 93

3.2.8 Synthèse des résultats et application au procédé 95
3.3 Conclusion du chapitre 96

La **résine RD10-603** est le précurseur de la matrice vitrocéramique des composites mis en œuvre dans ces travaux de thèse. Ce produit a été développé par Pyromeral Systems pour la production de composites performants et résistants à des niveaux de températures intermédiaires. Ces matériaux sont actuellement réalisés par stratification de plis pré-imprégnés. Le but des travaux de thèse est d'adapter un procédé de mise en œuvre de composites par voie liquide comme l'infusion LRI ou l'injection RTM à la production de ces matériaux. La connaissance du comportement rhéologique de la résine et de ses évolutions en fonction de divers paramètres susceptibles de varier pendant la mise en œuvre est donc indispensable. La résine ayant des caractéristiques propres, une estimation de ses propriétés rhéologiques par comparaison avec la littérature s'avère complexe. Une étude du comportement rhéologique de cette résine est ainsi apparue nécessaire.

Le **verrou technologique** majeur identifié pour l'utilisation de cette résine afin de fabriquer des composites par des procédés voie liquide est son importante viscosité. Par exemple, la viscosité de la résine RTM6, utilisée couramment pour mettre en œuvre un composite à matrice organique par LRI ou RTM, est de 30 mPa.s à 120°C, température de mise en œuvre préconisée [Hexcel, NC]. La viscosité de la résine RD10-603 peut atteindre au minimum une valeur voisine de 1 Pa.s, dans les conditions les plus favorables. Il a donc été décidé de mener une étude rhéologique de la résine afin d'identifier des voies permettant d'obtenir une viscosité la plus faible possible. Ceci fait l'objet de la première partie de ce chapitre. La sensibilité du comportement rhéologique de la résine à différents **paramètres** tels que la vitesse de cisaillement, la température ou le temps a été étudiée. L'ajout d'un solvant, l'eau, dans la résine a également été réalisé pour diminuer la viscosité. Le comportement rhéologique des résines diluées a donc aussi été caractérisé. Nous verrons aussi que la durée de stockage de la résine, c'est-à-dire la durée entre la fabrication de la résine et le moment où la résine est caractérisée, impacte le comportement rhéologique. Cette étude du comportement de la résine est réalisée en **écoulement**. En effet, lors de l'imprégnation d'un renfort fibreux, la résine est sollicitée en écoulement. L'étude va donc concerner l'observation de l'évolution de différents rhéogrammes en fonction de plusieurs paramètres cités ci-dessus. Nous rappelons qu'un rhéogramme représente l'évolution de la contrainte de cisaillement ou de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

La seconde partie du chapitre concerne la dépendance de la réaction de prise de la résine avec la température. Ceci est fait afin d'étudier le mécanisme de durcissement de la résine. Ces essais sont réalisés en régime **oscillatoire**. En effet, lorsque les plaques composites subissent le traitement thermique de prise, la résine ne subit aucun écoulement. Un critère de détermination du temps de prise est proposé et une passerelle vers le procédé établie.

Dans tout le chapitre, les mécanismes de la réaction de prise de la résine RD10-603 sont supposés être les mêmes que ceux de la réaction de géopolymérisation des géopolymères. La réaction de prise de la résine sera donc appelée « réaction de géopolymérisation » et la phase qui se crée par création de liaisons entre molécules lors de la polycondensation, la « phase de géopolymère en structuration ». Ce vocabulaire n'est pas représentatif de la nature chimique exacte de la résine RD10-603 mais a pour but d'utiliser des termes auxquels le lecteur a été familiarisé dans le chapitre bibliographique.

3.1 Recherche de conditions optimales pour favoriser l'écoulement de la résine

Lors de l'imprégnation d'un renfort fibreux avec de la résine, par un procédé voie liquide LRI ou RTM, la résine va être cisaillée à plusieurs niveaux de vitesses. La vitesse de cisaillement est différente si l'écoulement se produit dans l'espace entre les mèches ou dans les mèches. L'ordre de grandeur dans chacun de ces domaines de la **vitesse de cisaillement** est représenté sur la figure 3.1. Il est estimé en considérant la vitesse moyenne du fluide $\bar{v}$ donnée par la loi de Darcy et une épaisseur caractéristique e du domaine poral considéré :

$$\dot{\gamma} = \frac{\bar{v}}{e} = \frac{K}{\eta\,(1 - V_f)\,Le}\Delta P \tag{3.1}$$

avec $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, K la perméabilité fixée à $5.10^{-11}\,m^2$ dans les espaces inter-mèches et à $1.10^{-12}\,m^2$ dans les espaces intra-mèches pour être dans un ordre de grandeur réaliste [Arbter *et al.*, 2011], η la viscosité dynamique prise égale à $1\,Pa.s$, valeur proche du minimum de viscosité espéré, V_f le taux volumique de fibres estimé à 40%, ΔP le différentiel de pression fixé à $1\,bar$, e la distance caractéristique d'écoulement fixée à $5\,\mu m$ dans l'espace intra-mèches et à $50\,\mu m$ dans l'espace inter-mèches. Cette dernière est estimée à partir des observations microscopiques réalisées et représentées sur la figure 3.2.

Nous pouvons constater que les vitesses de cisaillement évoluent, à pression imposée, de plusieurs ordres de grandeur au cours du procédé. Ceci explique que le comportement de la résine, dans cette partie, sera étudiée pour des vitesses de cisaillement allant de la plus faible valeur possible pour le rhéomètre, soit 0,006 s^{-1}, à une valeur de 200 s^{-1}, pour limiter le risque d'éjection de matière pendant l'essai.

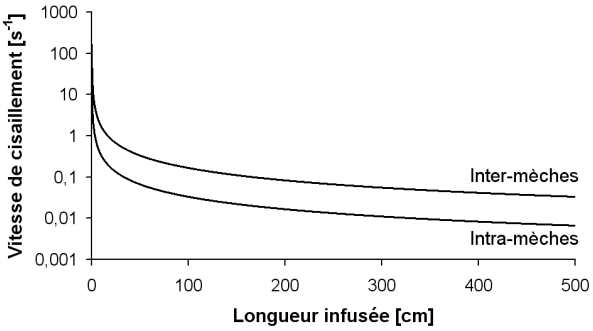
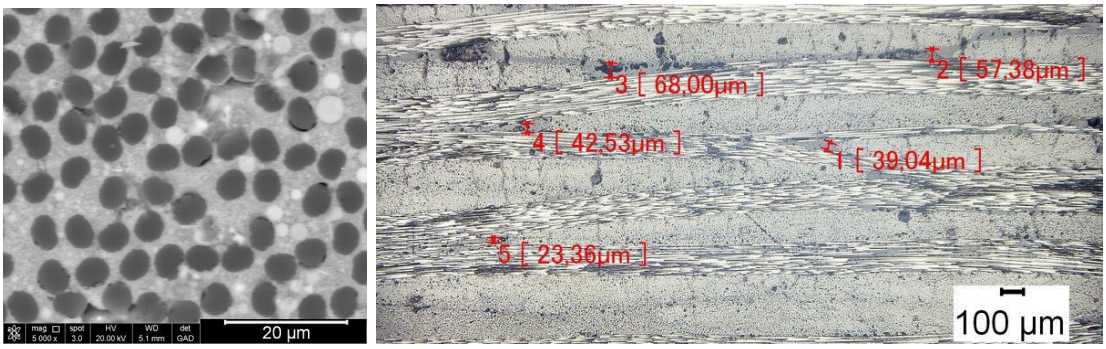


FIGURE 3.1 – Estimation de la gamme de vitesses de cisaillement que subit la résine lors de son écoulement au sein d'un renfort de mèches tissées



(a) Espaces intra-mèches (b) Espaces inter-mèches

FIGURE 3.2 – Estimation de la distance caractéristique d'écoulement dans le renfort 2D qui sera utilisé dans ces travaux

3.1.1 Caractérisation du comportement rhéologique de la résine

Ce paragraphe détaille le comportement rhéologique de la résine "jeune". La résine est élaborée par Pyromeral Systems qui nous l'expédie ensuite. Les premiers résultats en écoulement sur le système qui sera dit "jeune" ont en fait été réalisés sur un système âgé de 3 jours. L'influence de la durée de stockage de la résine sera ensuite étudiée.

Nous rappelons que la résine est dérivée d'un système géopolymérique. Ce type de système est synthétisé par réaction d'un mélange d'aluminosilicates minéraux avec une solution aqueuse concentrée de silicates alcaline. Une fois que les deux constituants sont mélangés, la réaction de géopolymérisation peut démarrer dès la température ambiante. Cette réaction peut être décomposée en plusieurs étapes. La **dissolution** des particules solides issues du mélange d'aluminosilicates minéraux, la **diffusion** des monomères ainsi créés à travers la solution, la **polycondensation** des espèces dissoutes avec les silicates de la solution aqueuse qui crée des oligomères d'alumino-silicates qui réagissent ensuite entre eux pour donner naissance au réseau tridimensionnel. Cette dernière étape conduit à la formation d'un gel et, enfin, au durcissement du matériau. La résine est donc conservée au congélateur à -18°C en attendant d'être utilisée. Cette conservation à basse température a pour effet, a priori, de ralentir voire de stopper la réaction de géopolymérisation.

La résine RD10-603 sera donc considérée comme une **suspension de particules solides dans un fluide interstitiel**. Les particules sont des aluminosilicates et le fluide est la solution de silicates alcaline. Le comportement de cette solution sera considéré comme newtonien, comme l'a montré Bourlon dans ses travaux [Bourlon, 2010]. Pour des raisons de confidentialité, la nature des espèces en présence et les réactions qui se déroulent au sein du système restent inconnues. L'interprétation des résultats sera donc essentiellement basée sur la littérature des systèmes aluminosilicates en milieu alcalin.

3.1.1.1 Un système thixotrope et rhéofluidifiant

Un rhéogramme typique du système jeune, réalisé à 15°C, est présenté sur la figure 3.3.

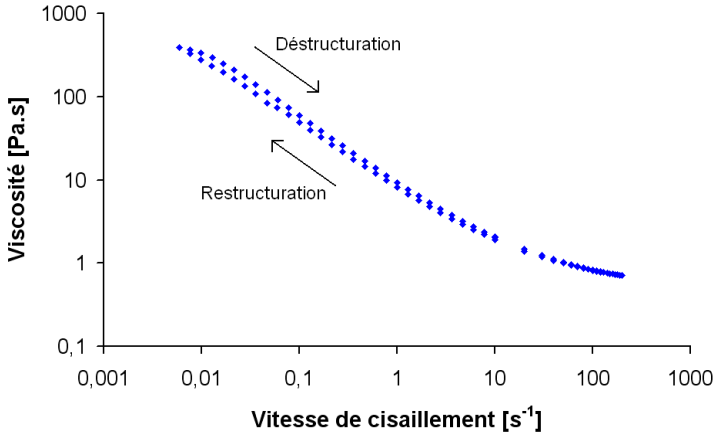


FIGURE 3.3 – Rhéogramme typique du système jeune à 15°C

Nous pouvons remarquer un comportement **thixotrope** qui est dû à un nécessaire à la déstructuration ou à la restructuration de la matière. Aux fortes vitesses de cisaillement, le phénomène est moins visible mais tout de même présent. Chaque mesure est faite en régime stationnaire, comme nous avons pu le dire dans le chapitre 2, c'est-à-dire que la mesure est réalisée lorsque la contrainte ne varie pas de plus de 5% pendant au moins 5 secondes. C'est cette tolérance qui explique l'hystérésis étroite sur la viscosité stationnaire du matériau. L'hystérésis serait beaucoup élargie si la vitesse de cisaillement variait de façon rapide et continue. Tous les points de mesures ont été pris après 7 à 8 secondes pendant la déstructuration et après

9 à 10 secondes pendant la restructuration. Lors de la montée en vitesse de cisaillement, la déstructuration du fluide conduit à diminuer provisoirement la profondeur de la barrière d'énergie potentielle des particules et, ainsi, diminue la viscosité apparente. Lors de la descente en vitesse de cisaillement, c'est-à-dire lors de la restructuration de la suspension, la viscosité apparaît donc plus faible [Coussot et Ancey, 1999]. Par la suite, nous étudierons essentiellement des écoulements stationnaires pour montrer l'évolution de la structure avec d'autres paramètres que $\dot{\gamma}$. Ceci permet de s'affranchir de l'effet thixotrope de la résine. Ainsi, nous ne tracerons, par la suite, que les rhéogrammes correspondant à la montée en vitesse de cisaillement, c'est-à-dire à la déstructuration. En effet, la montée en vitesse de cisaillement débute après un pré-cisaillement puis un repos qui favorisent un état initial du système, a priori, reproductible. La diminution en vitesse de cisaillement est impactée par l'organisation que les particules ont adoptée pendant le palier d'écoulement de 3 minutes à 200 s^{-1}. D'autre part, le temps nécessaire à la stabilisation de la structure, qui est inférieur à 10 secondes, est faible devant le temps caractéristique du procédé, d'environ 10 minutes, et aura peu d'impact sur la mise en œuvre de la résine.

Nous observons, sur un domaine de vitesse de cisaillement compris entre 0,01 s^{-1} et 50 s^{-1}, une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement de la résine. Ce comportement est dit **rhéofluidifiant**. Aux extrémités du domaine de cisaillement cité, nous observons le début de deux domaines newtoniens.

Le comportement rhéofluidifiant est généralement expliqué par une modification de l'organisation de la structure du fluide, au niveau microscopique, sous l'effet de la vitesse de cisaillement. Nous avons explicité, dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.2, page 30), les phénomènes de structuration et de déstructuration des suspensions lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement. Rappelons que la montée en vitesse de cisaillement peut être apparentée à la déstructuration du système et que la diminution en vitesse de cisaillement qui suit, à une structuration ou restructuration.

Ici, nous pouvons néanmoins formuler des hypothèses plus précises sur la microstructure du fluide qui pourraient expliquer le comportement rhéofluidifiant constaté [Choplin *et al.*, 2010] :

1. **L'augmentation du glissement relatif des particules lors du cisaillement du fluide [Romagnoli *et al.*, 2012] :**

   Aux faibles vitesses de cisaillement, les interactions entre particules dominent. Le réseau de particules crée une forte résistance à l'écoulement et la viscosité résultante est élevée, mais la distribution des particules est peu perturbée grâce aux interactions inter-particulaires qui maintiennent les particules dans une configuration donnée. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les particules bougent les unes par rapport aux autres pour permettre l'écoulement. La structure change et les interactions entre particules ne sont plus capables de permettre aux particules de retrouver leur état initial. Les particules peuvent bouger plus librement qu'à faible vitesse de cisaillement et ainsi la viscosité diminue. Si le cisaillement devient trop important, la structure s'oriente et les particules forment des couches séparées par des couches de fluide interstitiel. À ce moment là, la viscosité atteint son minimum et le comportement atteint un plateau newtonien.

2. **La rupture d'agrégats sous l'effet du gradient de vitesse [Chougnet *et al.*, 2007] [Chougnet *et al.*, 2008] :**

   Lorsque les forces d'attraction entre particules dominent, les particules forment des amas qui piègent du fluide dans leurs interstices. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, l'énergie de cisaillement sur les agrégats est suffisante et ils peuvent être cassés. La taille des agrégats diminue progressivement et le fluide piégé est alors libéré. La suspension devient de moins en moins visqueuse.

Cependant, nous considérerons dans ce chapitre, qu'aux faibles vitesses de cisaillement le fluide est structuré par les particules et leur interactions. Aux fortes vitesses de cisaillement, le fluide n'est plus structuré et est dans un état où seules les interactions hydrodynamiques dominent.

Nous considérerons simplement les deux points suivants. Aux faibles vitesses de cisaillement, la viscosité mesurée dépend fortement de l'énergie dissipée pour déplacer les particules en suspension dans la solution. Aux fortes vitesses de cisaillement, la viscosité atteint une valeur qui représente proportionnellement la viscosité du fluide interstitiel. Ce fluide correspond à la solution de silicates alcaline.

La réalisation d'un rhéogramme dure 15 minutes (6 minutes à la déstructuration, 2 minutes d'écoulement à vitesse constante égale à $200\,s^{-1}$, puis 7 minutes pour la restructuration). Nous considérerons que, à 15°C, sur ce laps de temps, la cinétique de la réaction de géopolymérisation est lente et qu'aucune évolution chimique n'a lieu. Nous vérifierons cette hypothèse dans la suite (voir paragraphe 3.1.2.2, page 74).

3.1.1.2 Choix d'un modèle de comportement : la loi de Carreau

Le comportement rhéologique observé peut être modélisé par une **loi de Carreau** [Carreau, 1972], introduite dans le chapitre 1 :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\tau\dot{\gamma})^2\right]^{\frac{n-1}{2}} \tag{3.2}$$

avec η la viscosité apparente de la suspension, η_∞ la viscosité à cisaillement infini, η_0 la viscosité à cisaillement nul, τ le temps caractéristique, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, n un exposant sans dimension (identique à celui de la loi d'Ostwald).

Grâce à la méthode des moindres carrés, l'identification des paramètres de la loi est possible (cf. figure 3.4). Les écarts entre la viscosité calculée et la valeur expérimentale n'excèdent pas 0,3%.

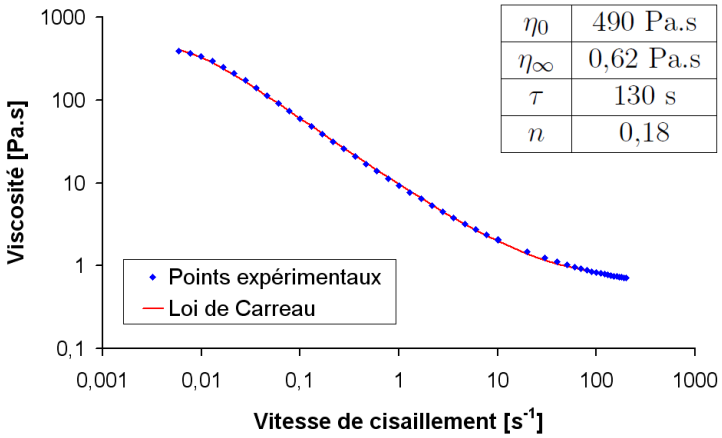


FIGURE 3.4 – Rhéogramme du système jeune à 15°C et modèle de Carreau associé

3.1.1.3 Évolution du comportement rhéologique de la résine avec la durée de stockage

La résine est fabriquée par Pyromeral Systems, est ensuite envoyée à l'ICA-Albi par transporteur dans un conditionnement isotherme et est enfin stockée au congélateur à -18°C. Nous parlerons de la durée de stockage du système comme du temps entre la date de fabrication de la résine et le moment de l'essai.

La figure 3.5 représente des rhéogrammes réalisés périodiquement à 15°C sur différents échantillons stockés au congélateur et sortis uniquement pour être testés. Chaque échantillon n'est testé qu'une seule fois. La valeur des durées de stockage de la résine au congélateur avant l'essai ne sont pas communiquées. Notons que pour la courbe tracée à la durée de stockage t_4, aucune donnée fiable n'a pu être mesurée entre 0,006 s^{-1} et 0,1 s^{-1}. En effet, les limites du rhéomètre

sont imposées par la sensibilité du couple et une viscosité proche de 1 Pa.s ne peut plus être mesurée à partir d'un taux de cisaillement de 0,1 s^{-1}. Le couple nécessaire, pour mesurer la contrainte, est trop faible pour la sensibilité de l'appareil. Le domaine de validité des mesures est représenté sur la figure 3.5, pour la géométrie utilisée (cône(1°)-plan, $\varnothing = 35\,mm$).

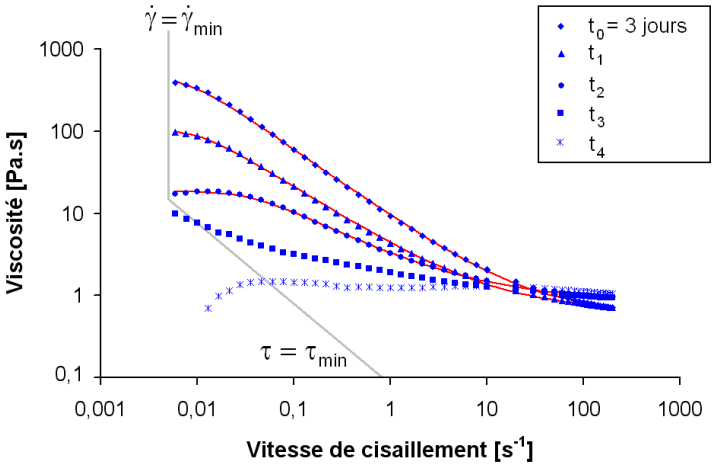


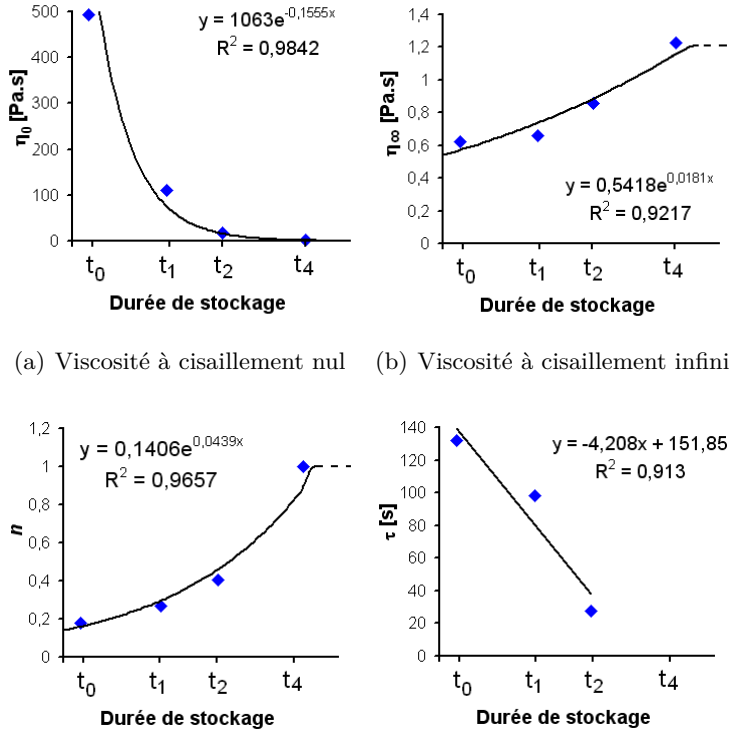
FIGURE 3.5 – Rhéogrammes, réalisés à 15°C, de la résine pour différentes durées de stockage t_0, t_1, t_2, t_3 et t_4 avec $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Les lignes droites indiquent les limites du domaine de validité des mesures.

Ici, nous constatons une évolution du comportement du fluide avec la **maturité du système**. Plus il a été stocké longtemps au congélateur, moins le comportement rhéofluidifiant est marqué. Le caractère rhéofluidifiant finit par être quasiment inexistant après une durée de stockage t_4. Ceci se traduit par une diminution très importante de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement. Nous avons admis qu'aux faibles vitesses de cisaillement, la viscosité mesurée dépend fortement de l'énergie dissipée pour déplacer les particules en suspension dans la solution. Nous pouvons donc interpréter la diminution de viscosité observée comme associée à une diminution de la concentration volumique en matière solide. En effet, la dissolution, qui est la première étape de géopolymérisation, entraîne une diminution du rayon des particules en suspension et de leur nombre dans la solution. Les particules en suspension finissent par ne plus interagir. Le comportement rhéologique devient ainsi quasiment newtonien sur tout le domaine de vitesses de cisaillement traité. La réaction de géopolymérisation du système conservé à -18°C, n'est donc pas totalement stoppée. Ces résultats démontrent que la dissolution des particules a au moins lieu. Sa cinétique est, par contre, fortement ralentie. En effet, Kouassi a montré que la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline est thermiquement activée [Kouassi, 2011].

La viscosité, aux forts taux de cisaillement, évolue très peu. Une légère augmentation est observable. Nous avons admis qu'aux fortes vitesses de cisaillement, la viscosité atteint une valeur qui représente la viscosité de la solution de silicates alcaline. Durant la géopolymérisation, elle est le siège de plusieurs phénomènes. Sa concentration en matière solide dissoute augmente avec le temps, ensuite ces espèces diffusent dans la solution et la polycondensation peut avoir lieu. L'augmentation de viscosité étant très faible, la polycondensation n'a donc probablement pas lieu à -18°C. Par contre, la solution de silicates alcaline se charge en matière dissoute et ceci peut être à l'origine de l'augmentation de viscosité constatée.

Nous pouvons observer qualitativement les évolutions décrites ci-dessus à travers les **paramètres du modèle de Carreau** identifiés grâce à la méthode des moindres carrés. La figure 3.6 donne l'évolution des quatre paramètres en fonction de l'âge de la résine. Le rhéogramme tracé pour une résine stockée pendant la durée t_3 n'a pas été traité car sa forme montre un comportement de transition entre les comportements rhéofluidiant et newtonien. Une fois le

comportement newtonien atteint, pour une durée t_4, nous avons $\eta_0 = \eta_\infty$ et $n = 1$.



(a) Viscosité à cisaillement nul (b) Viscosité à cisaillement infini

(c) Exposant de la loi puissance (d) Temps caractéristique

FIGURE 3.6 – Évolution des paramètres de la loi de Carreau identifiés sur les rhéogrammes, réalisés à 15°C, pour différents niveaux de maturité de la résine

Des fonctions d'interpolation, représentant l'évolution des paramètres de la loi de Carreau avec l'âge de la résine, peuvent être identifiées. Il est ainsi possible d'estimer le comportement rhéologique qu'aura la résine à 15°C, en fonction de son âge, si elle est stockée à -18°C. Cependant, si la résine est conservée à une température différente, ces interpolations ne sont plus valables.

Les valeurs des viscosités à cisaillements nul et infini dépendent fortement de la composition chimique du système. En effet, plusieurs auteurs [van Jaarsveld et van Deventer, 1999] [Palomo *et al.*, 2005] [Bourlon, 2010] [Davidovits, 2008a] s'accordent pour dire que la composition chimique influe sur la viscosité d'un système géopolymérique. Cependant, le paramètre n est indépendant de la composition et est uniquement lié à une évolution de comportement. Il pourrait être utilisé à des fins technologiques pour estimer l'avancement de la dissolution. Quand il approche de 1, la viscosité atteint son minimum sur tout le domaine de cisaillement, et la mise en œuvre peut être faite dans de meilleures conditions. De plus, les particules en suspension sont moins nombreuses et de plus petite taille et la filtration de celles-ci, lors de l'imprégnation d'un renfort fibreux, est alors moins importante.

Nous disposons ensuite de plusieurs semaines de comportement newtonien avec une viscosité faible avant qu'un changement ait lieu. Ce laps de temps peut être allongé ou écourté en modifiant la température de stockage de la résine.

Pour conclure, la résine RD10-603 évolue au cours de sa conservation à -18°C. La dissolution des particules peut, a priori, avoir lieu, même si sa cinétique est ralentie par rapport à celle de la résine à la température ambiante. Au contraire, la polycondensation ne semble pas se produire sur l'échelle de temps étudiée, mais rien ne le garantit pour des durées de conservation plus importantes.

3.1.2 Effet de la température sur la viscosité du système jeune

Ce paragraphe décrit, dans un premier temps, l'influence de la température sur le comportement rhéologique du système jeune. Le rhéogramme, réalisé à 15°C sur la résine jeune et présenté sur la figure 3.3, correspond à des résultats d'essais réalisés à 10°C et 20°C sur des échantillons différents. Ensuite, nous observerons l'évolution de ces rhéogrammes à 10°C, 15°C et 20°C avec le temps grâce à une répétition de l'essai toutes les 10 minutes sur les trois mêmes échantillons.

3.1.2.1 Effet instantané de la température : une diminution de la viscosité sur tout le domaine de cisaillement lorsque la température augmente

La figure 3.7 représente les rhéogrammes réalisés sur des échantillons de résine jeune à 10°C, 15°C et 20°C. À leur sortie du congélateur, les trois échantillons ont exactement la même composition car la durée et les conditions de stockage sont identiques. Ainsi, les concentrations volumiques solides en particules sont proches pour les trois systèmes, de même que la quantité de matière dissoute dans la solution interstitielle. Nous pouvons observer, pour les trois températures, le même type de comportement rhéofluidifiant avec la présence des deux paliers newtoniens, aux extrémités du domaine de cisaillement.

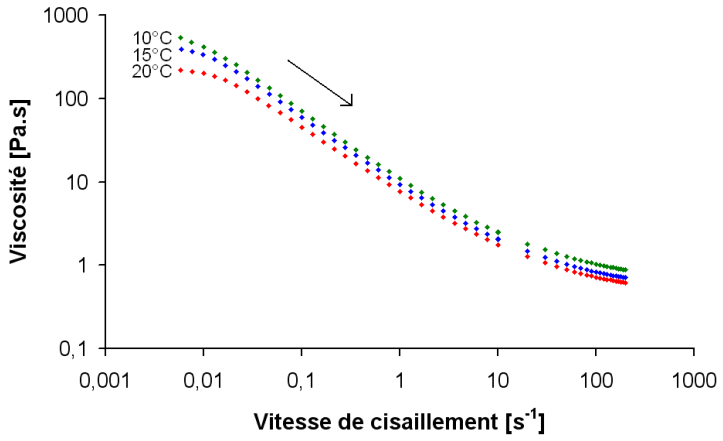
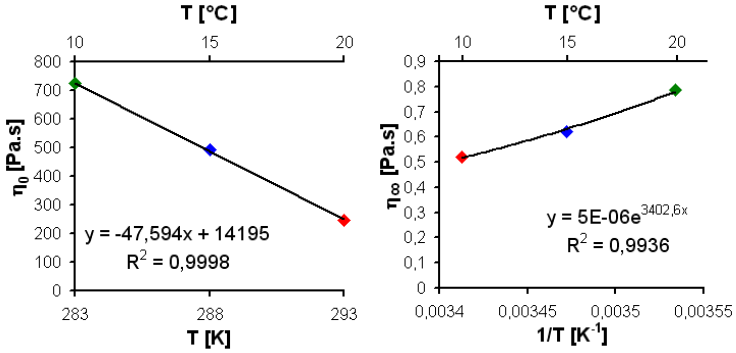


FIGURE 3.7 – Rhéogrammes de systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C

L'effet de l'augmentation de la température sur le système se manifeste par un **abaissement de la viscosité sur tout le domaine de cisaillement** étudié. Ici, les trois systèmes testés sont jeunes, l'avancement de la réaction de géopolymérisation est considéré comme constant pendant chaque essai et la diminution globale de la viscosité résulte uniquement de l'augmentation de la température. La figure 3.8 représente l'évolution des viscosités à cisaillements nul et infini en fonction respectivement de la température et de l'inverse de la température.

La diminution de η_∞ suit une loi de type Arrhénius : $\eta \propto e^{Ea/RT}$. L'énergie d'activation mesurée est de 28,3 $kJ.mol^{-1}$. Aux fortes vitesses de cisaillement, nous supposons que la viscosité atteint une valeur qui représente proportionnellement la viscosité du fluide interstitiel. La concentration de matières dissoutes dans celui-ci est, a priori, identique. Ainsi, l'abaissement de la viscosité observé sur ce domaine et l'énergie d'activation calculée concerneraient uniquement la dépendance en température de la viscosité de la solution de silicates alcaline. Bourlon identifie une énergie d'activation comprise entre $20\,kJ.mol^{-1}$ et $30\,kJ.mol^{-1}$ pour une solution de silicates de sodium avec les rapports de composition suivants : $0 < SiO_2/Na_2O < 4$ et $H_2O/Na_2O = 30$ [Bourlon, 2010].

Aux plus faibles vitesses de cisaillement, l'abaissement de η_0 est aussi constaté. Nous avons supposé qu'aux faibles taux de cisaillement, la viscosité mesurée dépend fortement de l'énergie dissipée pour déplacer les particules en suspension dans la solution. Ici, l'augmentation de la



(a) Viscosité à cisaillement nul (b) Viscosité à cisaillement infini

FIGURE 3.8 – Évolution des viscosités à cisaillements nul et infini, en fonction respectivement de la température et de l'inverse de la température

température implique nécessairement une augmentation de l'agitation thermique des particules en suspension dans la solution. Cette agitation thermique brise le réseau d'interactions des particules, si bien que l'énergie nécessaire à l'écoulement du système serait de plus en plus faible et donc la viscosité de moins en moins importante. Ainsi, la diminution de η_0 observée avec la température pourrait être expliquée par l'augmentation de l'énergie thermique fournie au système. De plus, la diminution de la viscosité du fluide interstitiel pourrait contribuer aussi à diminuer η_0.

3.1.2.2 Évolution des rhéogrammes à 10°C, 15°C et 20°C avec le temps : répétition des essais à différents instants

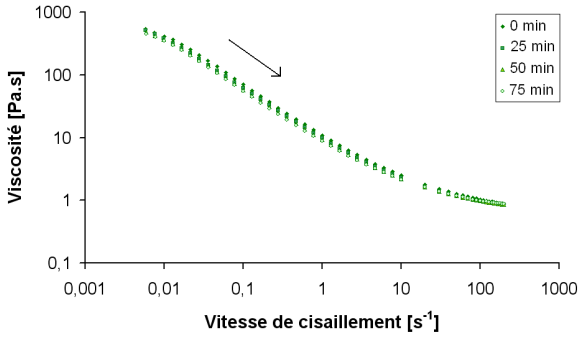
La figure 3.9 représente l'évolution des rhéogrammes à 10°C, 15°C et 20°C de trois échantillons au cours du temps, en les sollicitant toutes les 10 minutes et en les maintenant à la température de l'essai. Le tracé d'un rhéogramme dure 15 minutes. L'essai t_i débute donc 25 minutes après l'essai t_{i-1}. Nous pouvons remarquer que l'allure de chaque rhéogramme est similaire à ce que nous avons observé précédemment.

Cependant, les évolutions avec le temps, pour chaque température, montrent une différence. La figure 3.10 présente l'évolution des viscosités à cisaillements nul et infini, avec le temps.

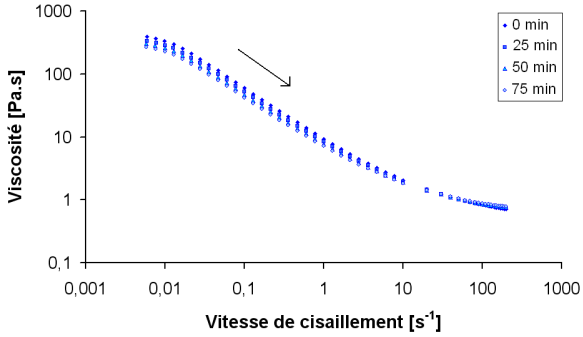
L'évolution de η_0 pour les trois températures est similaire. La viscosité aux faibles vitesses de cisaillement représente qualitativement, a priori, la concentration en particules solides. Nous constatons que la viscosité diminue avec le temps. Nous pouvons donc interpréter ceci comme une diminution de la concentration en particules solides. La première étape de géopolymérisation est la dissolution de la matière solide dans la solution de silicates alcaline. La **diminution de la viscosité** observée est donc sûrement reliée à l'étape de **dissolution** de la géopolymérisation. De même que lorsque l'échantillon est stocké à -18°C, la dissolution évolue à 10°C, 15°C et 20°C mais avec une cinétique plus rapide lorsque la température augmente. En effet, à 15°C, η_0 varie de 490 à 330 Pa.s en seulement 75 minutes alors qu'une durée de stockage supérieure à -18°C aurait été nécessaire pour observer la même variation de η_0.

L'évolution de η_∞ pour les trois températures est différente. En effet, à 10°C et 15°C, elle reste plutôt stable et évolue peu. À 20°C, une variation croissante de η_∞ est très marquée. Nous pouvons supposer que la différence d'évolution se situe au niveau de l'influence de la température sur la **cinétique de réaction** de la résine. En effet, bien que l'avancement de la réaction de géopolymérisation soit supposé constant pour chaque rhéogramme, il évolue d'un rhéogramme à l'autre. La littérature a déjà montré à plusieurs reprises que la réaction de ce type de matériaux était thermiquement activée [Bourlon, 2010] [Poulesquen *et al.*, 2011].

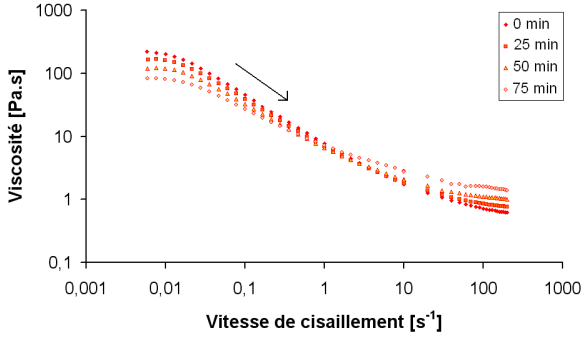
La viscosité aux forts taux de cisaillement est, a priori, proportionnelle à la viscosité de la



(a) 10°C

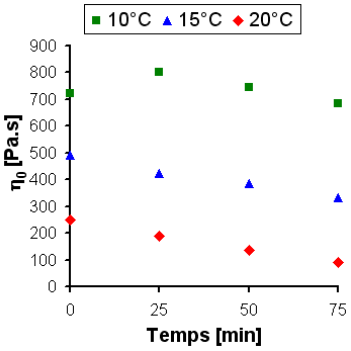


(b) 15°C

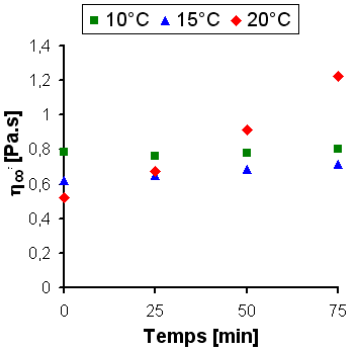


(c) 20°C

FIGURE 3.9 – Évolution des rhéogrammes, avec le temps, des systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C



(a) Viscosité à cisaillement nul



(b) Viscosité à cisaillement infini

FIGURE 3.10 – Évolution des viscosités à cisaillements nul et infini des systèmes jeunes à 10°C, 15°C et 20°C avec le temps

solution aqueuse de silicates alcaline. Durant la géopolymérisation, cette dernière est le siège de plusieurs phénomènes. Sa concentration en matière solide dissoute augmente avec le temps, ensuite ces espèces diffusent dans la solution et la polycondensation peut avoir lieu. Nous pouvons considérer que la dissolution est l'étape cinétiquement déterminante et que la polycondensation est immédiate [Bourlon, 2010]. Ainsi, l'**augmentation de la viscosité** de la suspension à 20°C est sûrement due à l'augmentation de la viscosité de la solution de silicates alcaline qui, avec le temps, se charge en matière solide dissoute et est le siège de la **polycondensation**. La dissolution ayant lieu dans les trois cas, nous pouvons raisonnablement imputer l'augmentation de la viscosité à la polycondensation et pas uniquement à l'augmentation de la concentration en matières dissoutes. Sa cinétique est plus rapide à 20°C qu'à 15°C et 10°C où aucune évolution de η_∞ n'est observée sur la durée de l'essai.

Ceci explique pourquoi les rhéogrammes, présentés dans ce chapitre, ont tous été réalisés à 15°C. La cinétique de polycondensation est lente et seul le premier rhéogramme suffit pour l'interprétation. De plus, une température de 15°C offre une viscosité plus faible qu'à 10°C et est ainsi plus intéressante d'un point de vue procédé.

Rappelons que chaque essai est précédé d'un précisaillement de 3 minutes puis d'un repos de 3 minutes qui permet, en plus d'obtenir une structuration reproductible, d'atteindre l'équilibre en température.

Ainsi, dans un premier temps, l'augmentation de la température de 10°C à 20°C permet de diminuer la viscosité de la résine. Cependant, les systèmes n'évoluent pas de la même manière avec le temps. À 10°C et 15°C, la résine affiche un comportement stable pendant 75 minutes alors qu'à 20°C, une augmentation de la viscosité aux forts taux de cisaillement est observée.

3.1.3 Diminution de la viscosité du système avec l'ajout d'un solvant : l'eau

La figure 3.11 représente les rhéogrammes obtenus à 15°C pour des **résines diluées avec 2%pds, 3%pds et 5%pds d'eau**.

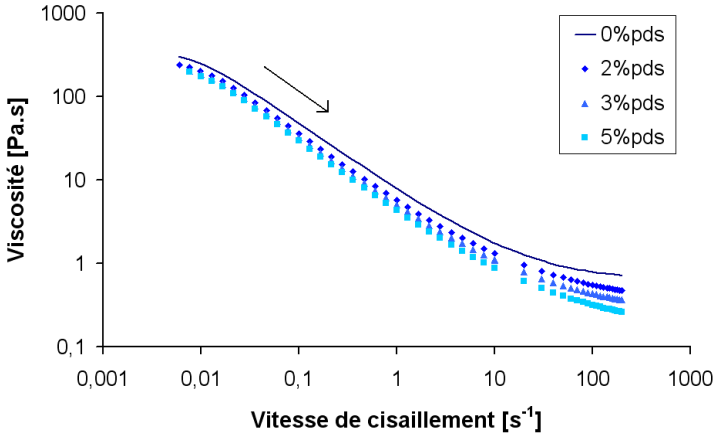


FIGURE 3.11 – Rhéogrammes à 15°C des systèmes non dilué et dilués avec 2%pds, 3%pds et 5%pds d'eau (en trait plein, la courbe interpolée pour une durée de stockage t_{0-1})

Nous pouvons constater que l'évolution de ces derniers reste similaire à ce que nous avons déjà observé : le comportement est rhéofluidifiant avec la présence de deux plateaux newtoniens aux extrémités du domaine de cisaillement. Nous précisons ici que ces rhéogrammes ont été tracés pour une résine dont la durée de stockage t_{0-1} est comprise entre t_0 et t_1. Cependant, l'essai pour tracer le rhéogramme du système non dilué pour cette durée de stockage n'a pas été réalisé. Nous avons donc estimé les paramètres du modèle de Carreau pour une résine non diluée conservée au congélateur pendant la durée t_{0-1}, grâce aux lois empiriques données dans

le paragraphe 3.1.1.3 (70), et tracé le rhéogramme associé en complément. Nous précisons ici que l'ajout d'eau dans la résine a été fait après décongélation de la résine, juste avant l'essai.

L'ajout d'eau dans la résine **diminue la viscosité sur tout le domaine de cisaillement**. Le tableau 3.1 montre l'impact de l'ajout d'eau sur la valeur de la viscosité.

Résine	η_0	η_∞	Variations de η_0	Variations de η_∞
non diluée	358 Pa.s	0,62 Pa.s		
diluée à 2%pds	309 Pa.s	0,42 Pa.s	14%	32%
diluée à 3%pds	300 Pa.s	0,32 Pa.s	16%	48%
diluée à 5%pds	297 Pa.s	0,22 Pa.s	17%	64%

Tableau 3.1 – Évolution de la valeur des viscosités à cisaillements nul et infini, et leur taux de variation par rapport à la résine non diluée, en fonction du taux de dilution

Nous pouvons remarquer que l'impact relatif de l'ajout de solvant sur la viscosité est nettement plus marqué aux fortes vitesses de cisaillement qu'aux faibles vitesses de cisaillement.

Nous avons admis que la viscosité aux fortes vitesses de cisaillement est liée à la viscosité du fluide interstitiel et qu'aux faibles vitesses de cisaillement, elle est liée à l'énergie qui doit être fournie pour déplacer les particules de la suspension. La variation de η_∞ est plus impactée par l'ajout de solvant que η_0. Ceci peut être expliqué par le fait que l'eau se mélange directement au fluide interstitiel et diminue sa viscosité alors que la variation de η_0 est liée à celle de la concentration qui varie dans de plus petites proportions.

Finalement, l'ajout d'eau dans la résine diminue la viscosité sur tout le domaine de cisaillement étudié mais pas dans les mêmes proportions.

3.1.4 Description qualitative du comportement avec des modèles phénoménologiques

Les évolutions des rhéogrammes en fonction de la température, du taux de dilution, de la durée de l'essai et de la durée de stockage de la résine avant l'essai ont été présentées et commentées. Des interprétations ont été données en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Aux faibles vitesses de cisaillement, la viscosité mesurée dépend fortement de l'énergie dissipée pour déplacer les particules en suspension dans la solution.
- Aux fortes vitesses de cisaillement, la viscosité atteint une valeur qui représente proportionnellement la viscosité de la solution de silicates alcaline.

Pour appuyer nos interprétations, il serait intéressant de pouvoir simuler le comportement de la résine en utilisant des modèles phénoménologiques.

Nous pouvons citer le modèle de Krieger-Dougherty [Krieger et Dougherty, 1959], introduit dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.2, page 30). Ce modèle suppose que la viscosité augmente lorsque la concentration volumique solide augmente. Cependant, il ne s'adapte pas au système étudié ici. En effet, sur un rhéogramme, nous constatons un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité diminue quand le cisaillement augmente. Nous avons cependant supposé la cinétique de réaction lente et cette diminution de viscosité n'est donc pas due à une diminution de la concentration en espèces solides qui reste constante pour un rhéogramme. Ceci est confirmé par le caractère réversible du comportement. Tout se passe donc comme s'il y avait une fraction volumique effective ϕ_{eff} à prendre en compte, responsable des variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte : $\phi_{eff} = f(\dot{\gamma}, \phi)$.

Ainsi, une explication simple, via des équations simples, des évolutions avec le temps de la viscosité aux faibles et aux fortes vitesses de cisaillement reste délicate à formuler. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration initiale de particules en suspension et la viscosité initiale de la solution de silicates alcaline ne nous ont pas été communiquées.

Nous avons supposé que la diminution de η_0 observée avec la durée de stockage de la résine au congélateur (paragraphe 3.1.1.3, page 70) ou avec la durée de l'essai à 10°C, 15°C ou 20°C (paragraphe 3.1.2.2, page 74) est probablement due à une diminution de la concentration effective de particules en suspension dans la solution, suite à l'étape de dissolution de la géopolymérisation. De même, l'augmentation de la viscosité observée aux forts taux de cisaillement dans ces deux mêmes cas (§ 3.1.1.3 et § 3.1.2.2), est liée à une augmentation de la viscosité de la phase fluide, dont la viscosité est gouvernée par la concentration en espèces dissoutes ainsi que par la concentration de géopolymère en structuration pendant la polycondensation.

Nous pouvons néanmoins tenter de simuler les évolutions de la viscosité de la résine en faisant des hypothèses simples. La résine peut être assimilée à une suspension de sphères identiques rigides et monodispersées, qui se dissolvent, dans une solution aqueuse de silicates alcaline, qui peut être elle-même considérée comme une suspension de particules rigides et sphériques. Nous supposerons que la polycondensation n'intervient pas dans la solution de silicates alcaline. La deuxième partie de ce chapitre abordera cette étape de la réaction avec plus de précision. De plus, nous supposerons que lorsque $\dot{\gamma} \to \infty$, nous avons $\phi_{eff} \to \phi$ et nous nous placerons donc uniquement aux fortes vitesses de cisaillement.

Dans ces conditions, nous pouvons appliquer le modèle de Krieger-Dougherty à la résine :

$$\eta_{resine} = \eta_{solution} \left(1 - \frac{\phi_{resine}}{\phi_{m^{resine}}}\right)^{-[\eta_{resine}]\phi_{m^{resine}}} \tag{3.3}$$

avec η_{resine} la viscosité de la suspension, $\eta_{solution}$ la viscosité du fluide interstitiel (qui correspond à la solution de silicates alcaline), ϕ_{resine} la concentration volumique en particules solides de la suspension, $\phi_{m^{resine}}$ la concentration volumique solide d'empilement maximum, $[\eta_{resine}]$ la viscosité intrinsèque liée à la forme des particules.

D'autre part, nous feront l'hypothèse simplificatrice que la solution aqueuse de silicates alcaline est une suspension d'ions silicates et alcalins dans de l'eau. Ensuite, lorsque la dissolution des particules en suspension dans la résine se produit, une concentration en particules dissoutes est en suspension dans la solution de silicates alcaline. L'utilisation de l'équation de Krieger-Dougherty suppose que ces particules sont identiques rigides et monodispersées.

$$\eta_{solution} = \eta_{eau} \left(1 - \frac{\phi_{solution}}{\phi_{m^{solution}}}\right)^{-[\eta_{solution}]\phi_{m^{solution}}} \tag{3.4}$$

avec $\phi_{solution}$, $\phi_{m^{solution}}$ et $[\eta_{solution}]$ les paramètres du modèle de Krieger-Dougherty associés à la solution de silicates alcaline.

Lorsque l'étape de dissolution est considérée, nous pouvons établir (cf. en annexe le paragraphe B.1, page 203) la relation suivante, avec ^{i} qui représente un état initial avant dissolution :

$$\phi_{solution} = \phi^i_{solution} + \frac{\phi^i_{resine} - \phi_{resine}}{1 - \phi_{resine}} \tag{3.5}$$

Les valeurs initiales ϕ^i_{resine}, $\phi^i_{solution}$ et le facteur de forme des particules dans la solution de silicates alcaline $[\eta_{solution}]$ sont identifiés à partir des résultats de rhéologie réalisés sur les systèmes jeunes non dilué et dilués.

À partir des équations suivantes, des données expérimentales qui concernent la variation de la viscosité à cisaillement infini de la résine avec sa durée de stockage et en choisissant, par exemple, $[\eta_{resine}] = 2,5$ (sphères identiques, monodispersées et rigides dans la résine) et $\phi_{m^{resine}} = \phi_{m^{solution}} = 4/7$ (empilement maximal aléatoire de particules), il est possible d'identifier les variations de la viscosité de la solution de silicates alcaline $\eta_{solution}$ et de la concentration de particules en suspension ϕ_{resine}. Elles sont présentées sur la figure 3.12.

Au cours du stockage de la résine, nous observons bien une diminution de la concentration de particules en suspension ϕ_{resine} et une augmentation de la viscosité de la solution de silicates alcaline $\eta_{solution}$ provoquée par la dissolution des particules en suspension dans la résine.

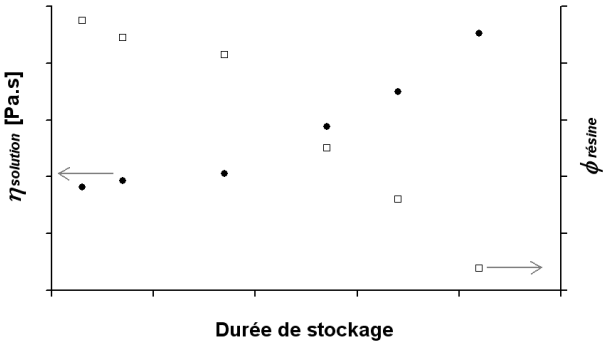


FIGURE 3.12 – Évolutions de la viscosité de la solution de silicates alcaline et de la concentration en particules solides non dissoutes de la résine, pendant son stockage à -18°C

Les hypothèses faites pour le calcul ont cependant des limites. L'estimation de $[\eta_{resine}]$ à 2,5 suppose que les particules en suspension dans la résine sont sphériques. Cependant, même si nous pouvons supposer que les particules deviennent sphériques suite à la dissolution, nous ne connaissons pas leur forme initiale. De plus, la concentration d'empilement maximale est fixée à 4/7, valeur pour un empilement aléatoire. Mais ceci suppose que toutes les particules ont la même taille, ce qui est faux. Enfin, nous avons considéré identiques et de même nature les particules initialement présentes dans la solution aqueuse et les particules qui s'y dissolvent. Ceci laisse donc supposer que des améliorations peuvent être apportées au modèle pour avoir une meilleure description de la réalité physique.

L'utilisation du modèle de Krieger-Dougherty pour modéliser les évolutions de la viscosité de la résine et de la solution de silicates alcaline est en accord avec les hypothèses formulées sur les évolutions microstructurales de la résine pendant son stockage à -18°C.

3.1.5 Synthèse des résultats et application au procédé

Nous avons vu que l'écoulement d'une résine dans un renfort fibreux peut se faire sur une large gamme de vitesses de cisaillement. C'est pourquoi nous avons présenté des rhéogrammes sur une gamme de vitesses de cisaillement la plus large possible.

Les résultats ont montré que :

1. Le système jeune présente un comportement légèrement thixotrope,
2. Le système jeune peut être modélisé par une loi de Carreau car il est rhéofluidifiant et deux domaines newtoniens apparaissent aux extrémités du domaine de vitesses considérées,
3. Le comportement rhéologique du fluide évolue avec l'âge de la résine. Il est de moins en moins rhéofluidifiant et finit par devenir newtonien après une durée t_4. Une fois ce comportement atteint, le système est stable pendant plusieurs semaines.
4. L'augmentation de la température de 10°C à 20°C abaisse la viscosité sur tout le domaine de cisaillement,
5. Les systèmes sollicités à 10°C et 15°C évoluent peu au cours du temps, pendant 75 minutes alors qu'à 20°C la résine montre une évolution très importante.
6. L'ajout d'eau, comme solvant, dans la résine, permet d'en diminuer la viscosité.

Tous ces résultats ont été interprétés à l'aide de l'hypothèse suivante :

Aux faibles vitesses de cisaillement, la viscosité mesurée dépend fortement de l'énergie dissipée pour déplacer les particules en suspension dans la solution. Aux fortes vitesses de cisaillement, la viscosité atteint une valeur qui représente proportionnellement la viscosité de la solution de silicates alcaline.

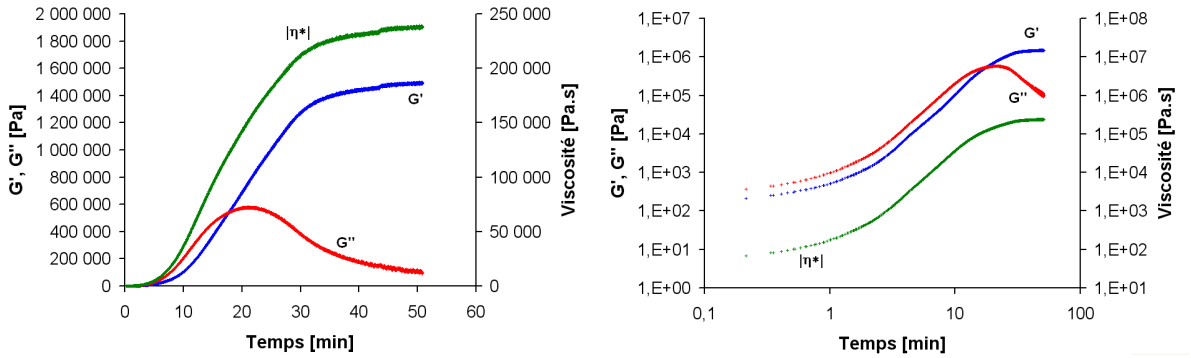
Du point de vue de la mise en œuvre des composites, il parait donc intéressant de laisser un **temps de maturation** à la résine. Ce temps permet à la dissolution de se produire afin d'avoir une viscosité la plus faible possible sur toute une gamme de vitesses de cisaillement que va subir le fluide au cours de son écoulement dans le renfort fibreux. De plus, l'imprégnation du renfort fibreux par une suspension avec des particules les moins nombreuses possible et de taille la plus faible reste important pour éviter les problèmes de filtration. La résine sera donc préférentiellement mise en œuvre dès que le comportement rhéologique observé sera stabilisé. La valeur de n donnée par la loi de Carreau peut permettre d'**estimer l'avancement de la dissolution** pour une résine conservée à -18°C. Lorsque celle-ci vaut 1, la résine peut être mise en œuvre. La **température de mise en œuvre** choisie est 15°C. Cette température offre un bon compromis entre une viscosité faible et une cinétique de réaction lente, sur une échelle de temps compatible avec le procédé. La **dilution** de la résine avec de l'eau reste intéressante et ne sera pas écartée pour la suite de l'étude.

3.2 Suivi de la réaction de géopolymérisation par mesures rhéologiques viscoélastiques

Cette deuxième partie concerne l'étude de la dépendance de la géopolymérisation de la résine RD10-603 à la température. Pour cela, l'étude menée sera en régime oscillatoire. Ce mode de sollicitation représente mieux les conditions subies par la résine lors de la **prise du composite dans l'étuve**, une fois l'imprégnation réalisée. En effet, la résine n'est pas en écoulement dans le renfort et elle se structure avec le temps. Dans cette partie, nous appellerons « viscosité » le module de la viscosité complexe pour faciliter l'expression et la lecture. La fréquence de sollicitation, lorsqu'elle n'est pas précisée, est de 1 Hz. Nous présenterons d'abord des courbes de comportement typiques obtenues à chaque température pour les résines non diluée et diluée à 2%pds. Ensuite, nous étudierons l'influence de la température sur l'évolution de la viscosité de la résine. Un critère de détermination du temps de prise pour le système sera proposé. Sa sensibilité à la durée de stockage de la résine et à la fréquence de sollicitation sera ensuite étudiée. Enfin, nous essaierons de comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de la prise de la résine.

3.2.1 Présentation de courbes caractéristiques du comportement de la résine lors d'une sollicitation isotherme en régime oscillatoire

La figure 3.13 présente les évolutions de la viscosité et des modules de cisaillement lors d'un essai à 80°C. L'évolution de la viscosité avec le temps peut être décrite de la manière suivante. Nous pouvons observer un premier palier durant lequel elle évolue peu. Ensuite, une augmentation progressive de plusieurs décades a lieu jusqu'à atteindre un second palier. L'évolution du module élastique G' peut être décrite de la même manière. Le module visqueux G'' suit aussi une évolution similaire au début de l'essai. Il décrit un plateau et augmente ensuite progressivement de la même manière que G' et que la viscosité. Il est alors supérieur à G'. Après une durée qui varie en fonction de la température, G'' arrête de croître et devient inférieur à G' qui continue sa croissance, comme nous l'avons dit précédemment. G'' atteint ensuite un maximum et commence à décroître. Ces allures de courbes sont similaires à ce qui peut être observé sur des polymères organiques thermodurcissables.



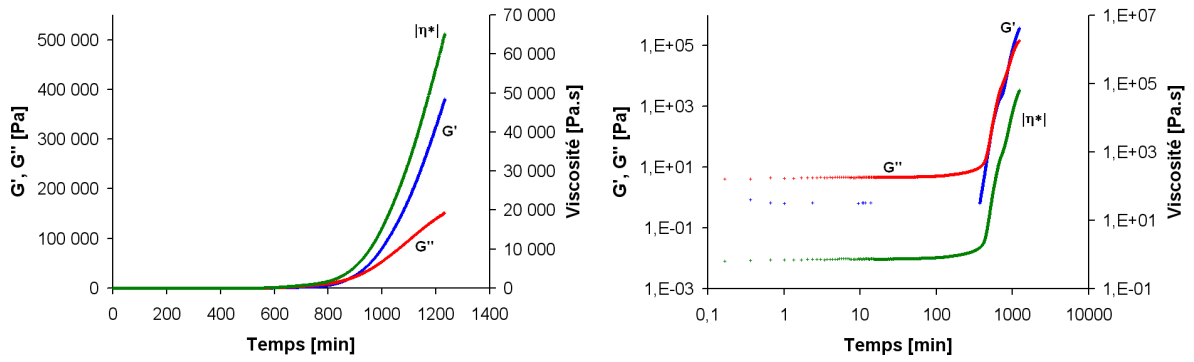
(a) Échelles linéaires (b) Échelles logarithmiques

FIGURE 3.13 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 80°C, pour une résine non diluée

Quelle que soit la température d'essai, les évolutions de la viscosité et des modules de cisaillement ont la même allure que celles décrites ci-dessus pour les systèmes non dilué et dilué. Les résultats de tous les essais sont présentés dans le paragraphe B.2 en annexe, page 204. La plupart du temps, l'acquisition a été stoppée avant que G'' commence à décroitre et que la viscosité et G' atteignent leur plateau. Ce phénomène pourrait être dû à une perte d'adhérence entre la résine et le plateau mobile, à un échauffement du moteur par conduction à partir du système

de chauffage qui déclencherait le mode sécurité du rhéomètre ou au couple qui atteindrait son maximum. De plus, pour les températures les plus faibles (30°C, 40°C et 50°C), les essais ont parfois été stoppés manuellement pour limiter leur durée.

Les essais réalisés aux températures les plus faibles montrent un premier plateau pour la viscosité, G'' et G', très long. La figure 3.14 illustre ces propos pour un essai réalisé à 20°C.



(a) Échelles linéaires

(b) Échelles logarithmiques

FIGURE 3.14 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 20°C pour une résine non diluée

Ces évolutions sont liées à l'évolution chimique de la résine RD10-603 avec la température, c'est-à-dire à la réaction de géopolymérisation. Cette réaction se produit en plusieurs étapes. Tout d'abord la dissolution qui débute dès la fabrication de la résine et se poursuit pendant son stockage. De façon simultanée, a priori, des connexions se créent entre les monomères qui diffusent dans la solution, créant ainsi des dimères qui se connectent à d'autres monomères ou dimères formant ainsi des trimères ou quadrimères, etc... Une fois qu'il y a suffisamment d'espèces ou si suffisamment d'énergie thermique est apportée, la polycondensation des oligomères a lieu, c'est-à-dire qu'un réseau se crée grâce à la multiplication des chemins de percolation au sein du système. Un gel finit par se former et le matériau durcit. Cette étape de polycondensation est donc probablement à l'origine de l'augmentation observée de la viscosité et des modules de cisaillement. Nous pouvons appuyer ce raisonnement en admettant que le système est une suspension de géopolymère en structuration dans la résine liquide. Nous pouvons alors appliquer l'équation de Krieger-Dougherty :

$$\frac{\eta}{\eta_f} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{3.6}$$

avec η la viscosité de la résine considérée comme une suspension de géopolymère en structuration dans un fluide interstitiel, η_f la viscosité du fluide interstitiel, ϕ la concentration volumique effective de géopolymère solide en structuration, ϕ_m la concentration volumique solide d'empilement maximal aléatoire, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque liée à la forme des particules. La viscosité évolue en fonction de la fraction volumique de solide en solution. Cette dernière évolue au cours de la géopolymérisation et augmente ainsi la fraction volumique de solide ϕ. Ainsi, en admettant que η_f varie peu en fonction de la température, les évolutions de la viscosité observées peuvent s'expliquer comme des différences de concentrations volumiques de géopolymère en structuration.

Ainsi, il semblerait que pendant le plateau de viscosité observé, les liaisons entre les oligomères s'établissent. Ensuite, l'augmentation de la viscosité semble être due au phénomène de polycondensation des oligomères, c'est-à-dire à la création d'un réseau qui s'établit grâce à la multiplication des chemins de percolation au sein du système. Ce schéma a aussi été proposé par Bourlon dans ses travaux [Bourlon, 2010].

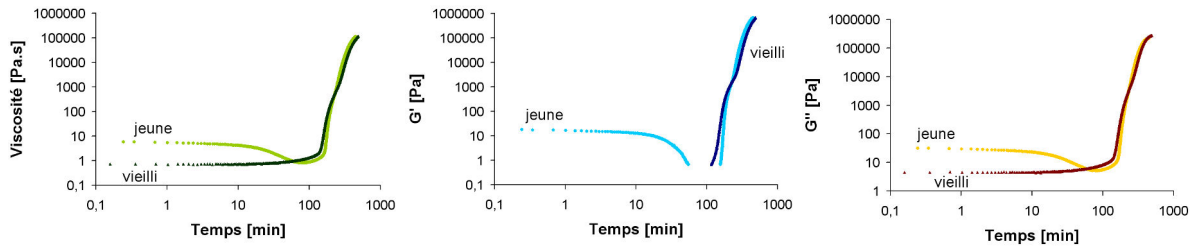
3.2.2 Remarque préliminaire : influence de la maturité de la résine

Les essais présentés dans cette partie ont été réalisés sur **deux lots de résine différents**. En effet, une première étude expérimentale à 20°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C et 100°C, nous a poussés à réaliser des essais complémentaires pour les températures intermédiaires manquantes mais le lot de résine utilisé pour la première série d'essais était alors consommé en totalité et un lot différent fut nécessaire. Nous appellerons ce premier lot testé, le lot B et le second, qui a servi pour les essais complémentaires, le lot C.

Le paragraphe 3.1.1.3, page 70, qui concerne l'influence de l'âge du système sur son comportement rhéologique, nous a donné une échelle de temps relative à l'âge de la résine :

- Entre le mélange des matières premières et la durée de stockage t_4 : Comportement rhéofluidifiant de moins en moins prononcé (diminution de la viscosité à faibles vitesses de cisaillement avec le temps),
- À partir de la durée t_4 : Système "stable" avec une viscosité la plus faible possible.

Cette étude a été réalisée sur le lot C. Une étude sur un lot précédent aux lots B et C, le lot A, a confirmé que cette échelle de temps était reproductible. Cependant, le transport du lot B a été perturbé par un défaut d'isolation thermique du conditionnement et l'échelle de temps relative à l'âge de la résine a été modifiée. Ainsi, les essais sur le lot B ont été réalisés sur un système qui avait été fabriqué récemment mais la résine était, en fait, bien plus mature. Nous considérerons que le système du lot B était stabilisé au moment des essais. Sur ce lot B, les essais ont donc été réalisés à 20°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C et à 100°C. Le lot C, qui a servi pour les essais à 30°C, 40°C et 50°C, a été testé après une durée de stockage comprise entre t_0 et t_1, c'est-à-dire sur un système plutôt jeune et après une durée t_4. Ceci a été fait afin de pouvoir analyser l'influence que pourrait avoir la **différence de maturité du système** sur le comportement. Les figures 3.15, 3.16 et 3.17 représentent l'évolution de la viscosité et des modules élastique et visqueux en fonction du temps, pour des essais isothermes à 30°C, 40°C et 50°C. Nous ferons référence aux 2 systèmes issus du lot C testés comme à un système "jeune" et à un système "vieilli".

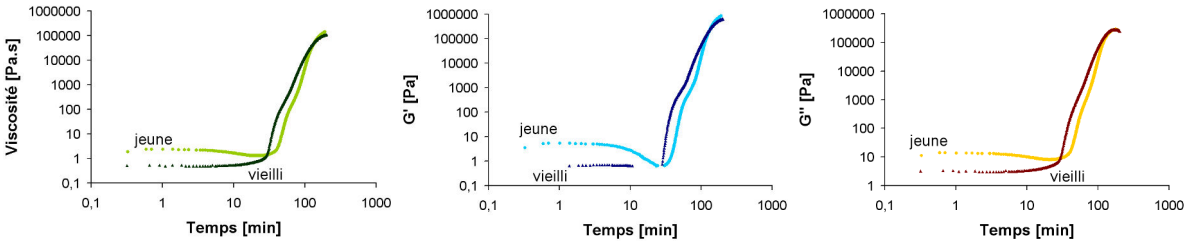


(a) Viscosité (b) G' (c) G''

FIGURE 3.15 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 30°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués

Les courbes des systèmes jeune et vieilli, pour un essai réalisé à **30°C**, présentent la même allure que celles obtenues à 20°C. Cependant, les courbes du système dit jeune révèlent une diminution des valeurs de la viscosité et des modules à la fin du premier plateau et avant leur augmentation. Cet effet n'est pas lié à un retard de mise en place de l'équilibre thermique. En effet, cette diminution de viscosité n'est pas observée lors de l'essai sur le système vieilli alors que les conditions opératoires sont les mêmes. Il semblerait donc que cette différence soit liée à l'écart de maturité entre les deux systèmes. Il a été montré, dans le paragraphe 3.1.1.3, page 70, que la **dissolution**, qui conduit à une diminution de la viscosité aux vitesses de cisaillement les plus faibles a lieu pendant une durée de stockage t_4 et qu'au-delà, elle n'a plus lieu ou n'a seulement plus d'impact visible sur la viscosité. La diminution des valeurs de viscosité et de celles des modules, observées pour le système jeune uniquement, est donc probablement une manifestation du phénomène de dilution. En effet, la sollicitation en régime viscoélastique peut être apparentée à un écoulement nul. Le comportement observé en écoulement aux vitesses de

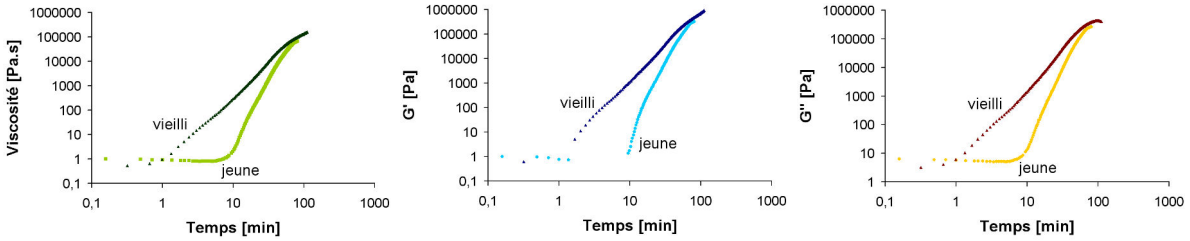
cisaillement les plus faibles et les sollicitations viscoélastiques peuvent donc permettre l'observation des mêmes phénomènes. Ensuite, la viscosité augmente et semble être la manifestation de la polycondensation des oligomères.



(a) Viscosité (b) G' (c) G''

FIGURE 3.16 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 40°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués

À **40°C**, la diminution de viscosité a aussi lieu pour le système jeune et non pour le système vieilli mais cet effet est moins marqué et arrive plus tôt. Ceci est probablement dû à la température qui accélère la cinétique de géopolymérisation. La dissolution s'amorce plus tôt et tend à diminuer la viscosité mais la polycondensation démarre plus tôt aussi et augmente la viscosité. Ce phénomène est finalement prépondérant car l'augmentation de la viscosité suite à la polycondensation diminue la mobilité des espèces et ralentit la cinétique de dissolution. Il en résulte une augmentation globale de la viscosité.



(a) Viscosité (b) G' (c) G''

FIGURE 3.17 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G'' et de la viscosité avec le temps à 50°C pour les systèmes jeune et vieilli non dilués

À **50°C**, nous pouvons voir que la viscosité du système jeune suit un plateau mais pas de diminution, sûrement en lien avec la cinétique de polycondensation qui est accélérée comme expliqué ci-dessus. Le système vieilli n'a quasiment pas de plateau et l'augmentation de la viscosité se fait quasiment instantanément. Ceci peut être dû au fait qu'une quantité suffisante d'oligomères a été créée à -18°C pour que la polycondensation soit amorcée. Le système jeune a besoin d'un temps de maturation qui permet la création de suffisamment d'oligomères pour que la polycondensation s'amorce.

La figure 3.18 compare les courbes des résines jeunes aux trois températures d'essais. Les valeurs de viscosités initiales sur les plateaux sont : 6 Pa.s pour 30°C, 3 Pa.s pour 40°C et 1 Pa.s pour 50°C. Nous observons donc une diminution de la viscosité initiale avec la température. La diminution du niveau du plateau peut provenir : de la température, comme constaté au paragraphe 3.1.2.1, ou de la différence d'âge de la résine : 8 jours pour 30°C, 9 jours pour 40°C et 13 jours pour 50°C. En effet, nous avons vu qu'en début de vie, les modifications sont très rapides. Il ne serait cependant pas pertinent de comparer ces valeurs à celles obtenues en écoulement car les sollicitations ne sont pas comparables. L'une est dynamique et l'autre est statique.

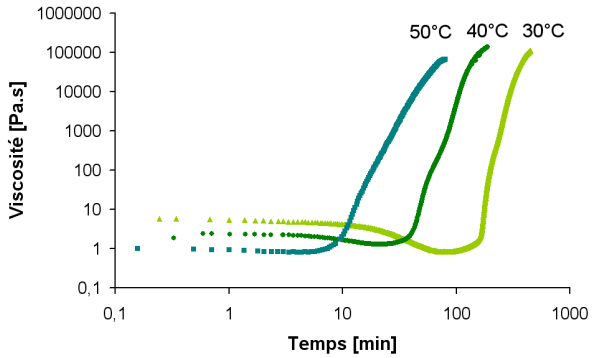


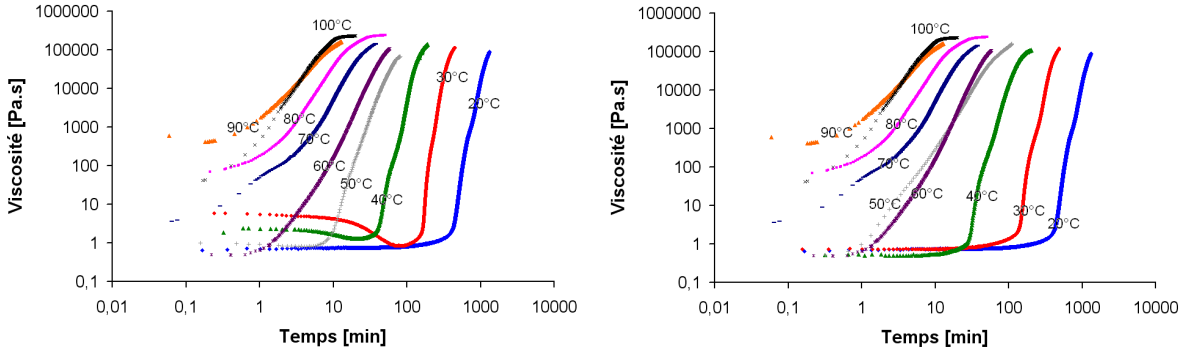
FIGURE 3.18 – Comparaison des courbes de viscosité en fonction du temps à 30°C, 40°C et 50°C pour des systèmes jeunes

Ainsi, nous prendrons en compte les résultats pour les résines jeunes et vieillies. Nous verrons que la différence de maturité du système ne gênera pas nos observations.

3.2.3 Influence de la température sur le comportement viscoélastique

3.2.3.1 Résine non diluée

La figure 3.19 présente toutes les courbes de viscosité en fonction du temps pour toutes les températures d'essai.



(a) Système jeune à 30°C, 40°C et 50°C

(b) Système vieilli à 30°C, 40°C et 50°C

FIGURE 3.19 – Évolutions de la viscosité en fonction du temps pour une résine non diluée à différentes températures

Nous pouvons observer que **plus la température augmente, plus l'augmentation de viscosité intervient tôt**. Le plateau situé vers 1 Pa.s pendant 500 minutes visible à 20°C est de plus en plus court lorsque la température augmente jusqu'à 60°C. À partir de 70°C et jusqu'à 100°C, la première mesure de viscosité a une valeur de plus en plus élevée et suggère que l'acquisition a débuté alors que la réaction était déjà bien avancée.

Pour ces essais, la cinétique de prise semble tellement rapide qu'une différence dans la mise en place de l'essai et donc du lancement des acquisitions a un impact important. Ceci peut expliquer le croisement des courbes de viscosité observé à 50°C (système vieilli) et 60°C et à 90°C et 100°C. De plus, à 100°C, l'évaporation de l'eau a probablement lieu.

Nous avons attribué au plateau de viscosité l'étape de géopolymérisation, où les connexions entre oligomères se créent. L'augmentation de viscosité a été attribuée à l'étape où un réseau s'établit et où les chemins de percolation se multiplient. Plus la température de prise est élevée,

plus la distinction entre les deux étapes semble difficile. Les deux étapes semblent devenir simultanées au-delà de 60°C. En effet, en dessous de cette température, il apparait bien un plateau de viscosité suivi d'une augmentation de celle-ci. Alors qu'à partir de 70°C, l'absence de plateau vers 1 Pa.s et la première valeur de viscosité bien supérieure à 1 Pa.s montre que le processus responsable de l'augmentation de la viscosité est amorcé très rapidement.

Nous pouvons remarquer qu'à 20°C, la viscosité augmente de 0,65 Pa.s à 1 Pa.s en 200 minutes. Or, les essais en écoulement montraient une augmentation de la viscosité plus importante en seulement 80 minutes. Ceci est probablement dû à la différence de sollicitation entre les deux types essais. Les essais faits en écoulement permettent le mélange de la résine et favorisent les rencontres des espèces et donc la réaction de géopolymérisation.

3.2.3.2 Résine diluée à 2%pds

La figure 3.20 représente les courbes de viscosité de la résine diluée à 2%pds pour toutes les températures. Les mêmes observations que pour la résine non diluée peuvent être faites. Nous pouvons observer que **plus la température augmente, plus l'augmentation de viscosité intervient tôt**. Les courbes débutent a une viscosité faible pour 60°C et 20°C et au-delà, la viscosité est plus importante et suggère que la réaction a commencé avant que l'acquisition ne démarre.

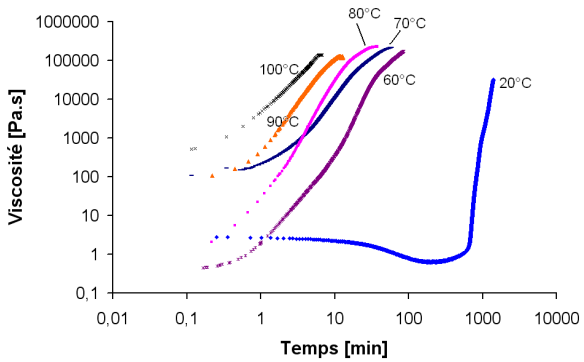


FIGURE 3.20 – Évolutions de la viscosité en fonction du temps à différentes températures, pour une résine diluée à 2%pds

Le plateau de la courbe à 20°C montre une diminution de la viscosité avant l'augmentation de cette dernière. Nous pouvons attribuer cela à un relancement de la dissolution suite à l'ajout d'eau réalisé juste avant essai. Les autres essais ont été faits avec une résine qui a été diluée à la réception du lot et non juste avant essai. Cependant, l'ajout d'eau juste avant essai aurait un impact sûrement peu visible à cause de la cinétique trop rapide.

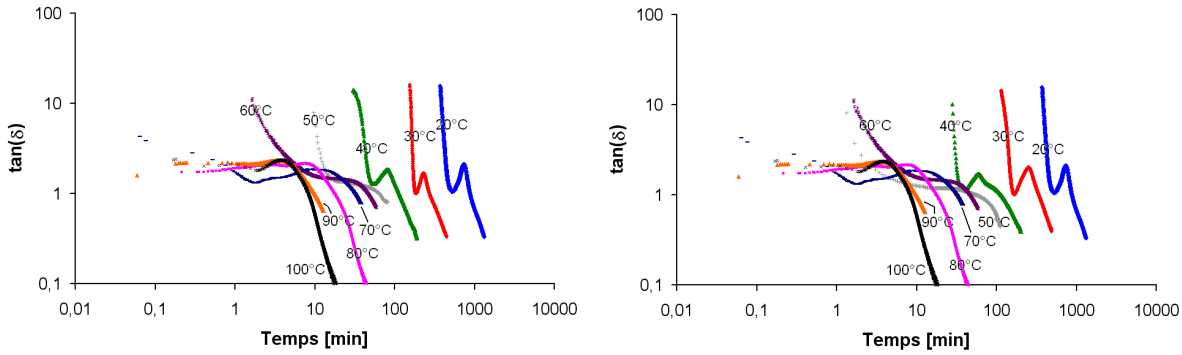
3.2.4 Choix d'un critère pour déterminer le temps de prise de la réaction de géopolymérisation

Grâce aux résultats présentés ci-dessus, nous souhaitons pouvoir déterminer le moment à partir duquel le démoulage du composite peut avoir lieu. Ce moment correspond donc à l'instant à partir duquel la résine peut être considérée comme étant solide. Dans le domaine des résines organiques, ce moment est postérieur à la formation du gel. Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il existe différents critères de détermination du temps de gel pour un système organique (paragraphe 1.4, page 41). Entre autres, nous avons cité le moment où les courbes d'évolution des modules de cisaillement G'' et G' se croisent. Ce critère est très intéressant car il représente une transition entre une composante visqueuse supérieure qui laisse ensuite place à une composante

élastique dominante. Il représenterait donc physiquement la transition d'un comportement liquide à un comportement solide. Nous avons donc choisi de l'utiliser ici. Cependant, parler d'un temps de gel n'est peut-être pas le terme approprié car nos connaissances de la résine au niveau microscopique sont limitées. Nous parlerons plutôt d'un **temps de prise**.

Nous déterminerons donc le temps de prise de la résine à toutes les températures en utilisant **le critère de croisement des courbes de G' et G''**. Winter montre que ce critère doit être indépendant de la fréquence de sollicitation pour être valable [Winter, 1987]. Les essais multi-fréquencés n'ont pas été réalisés. Ils consistent à réaliser des points de mesures à plusieurs fréquences à chaque instant pendant la durée totale d'un essai isotherme. Cependant, le système est légèrement thixotrope et nous ne disposions pas des moyens d'essais nécessaires. Nous avons cependant mené une étude sur la dépendance du critère $G' = G''$ à la fréquence de sollicitation que nous détaillerons plus loin dans ce chapitre. Nous comparerons aussi les temps de prise à ceux obtenus par le critère d'une valeur de viscosité unique.

Le point de croisement des modules G' et G'' correspond au moment où $tan(\delta) = 1$. La figure 3.21 représente l'évolution de $tan(\delta)$ pour la résine non diluée, en fonction du temps et pour toutes les températures.



(a) Systèmes jeunes à 30°C, 40°C et 50°C

(b) Systèmes vieillis à 30°C, 40°C et 50°C

FIGURE 3.21 – Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, sur la résine non diluée, réalisés de 20°C à 100°C

Les valeurs des temps de prise pour les différentes températures sont données dans le tableau 3.2. Nous pouvons remarquer que le temps de prise diminue avec l'augmentation de la température. Ceci semble confirmer que la **réaction de géopolymérisation est thermiquement activée**. Nous discuterons dans le paragraphe suivant de l'influence d'une différence de durée de stockage de la résine sur le temps de prise.

Température	Temps [min]
20°C	875,3
30°C	273,3 (jeune) et 339 (vieilli)
40°C	114,1 (jeune) et 114,4 (vieilli)
50°C	63,7 (jeune) et 55,7 (vieilli)
60°C	46,4
70°C	31,8
80°C	17,7
90°C	9,9
100°C	8,2

TABLEAU 3.2 – Valeurs des temps de prise identifiés sur la résine non diluée, en fonction de la température

L'allure des courbes de $tan(\delta)$ à 20°C, 30°C et 40°C présente une première décroissance

qui commence vers des valeurs proches de 10 et qui amène à un minimum local, suivi par une augmentation jusqu'à un maximum local. Ensuite, la courbe décroit jusqu'à la fin de la mesure. À 50°C et 60°C, les courbes ont une allure proche avec l'apparition d'un plateau à la place du "pic". Pour les températures supérieures à 60°C, la courbe débute directement par le plateau.

Dans le chapitre 1 (paragraphe 1.4, page 41), les travaux d'Eloundou et al. ont été considérés [Eloundou *et al.*, 1998]. Ces auteurs ont observé des évolutions de $tan(\delta)$ proches de celles observées ci-dessus mais pour des systèmes époxy. Par analyse avec ces travaux, le changement d'allure de la courbe de $tan(\delta)$ pourrait être interprété comme le passage d'une température d'essai inférieure à $T_{g,\infty}$, où la gélification et la transition vitreuse peuvent avoir lieu, à une température supérieure à $T_{g,\infty}$, où seule la gélification se produit. Les résultats tendent donc à montrer que $T_{g,\infty}$ serait proche de 50°C. Ceci suppose néanmoins que les mécanismes réactionnels qui se produisent au sein d'un système époxy et au sein de la résine RD10-603 donnent lieu aux mêmes manifestations rhéologiques.

L'identification par Eloundou [Eloundou *et al.*, 1998] du temps de gel pour le système époxy en dessous de $T_{g,\infty}$ a lieu au cours de la première décroissance de la courbe de $tan(\delta)$, bien avant le pic attribué à la transition vitreuse. Les résultats concernant la résine RD10-603 montrent que le temps de prise ($tan(\delta) = 1$) est identifié lors de la seconde décroissance de la courbe de $tan(\delta)$, après le pic attribué à la transition vitreuse par Eloundou, quelle que soit la température. La comparaison avec les résines organiques reste donc limitée.

La figure 3.22 représente les évolutions du facteur de perte $tan(\delta)$ en fonction du temps pour la résine diluée à 2%pds. Les allures des courbes sont conservées par rapport à celles de la résine non diluée.

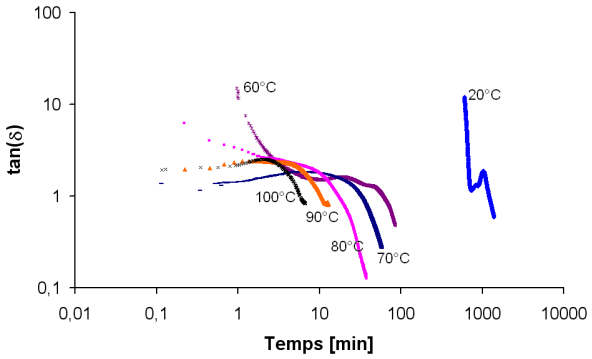


FIGURE 3.22 – Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, réalisés de 20°C à 100°C, sur la résine diluée à 2%

Le tableau 3.3 donne les valeurs de temps de prise identifiées avec le critère de croisement des modules de cisaillement G' et G''. L'augmentation de la température implique une diminution du temps de prise. La réaction est **thermiquement activée**.

Température	Temps [min]
20°C	1210,7
60°C	60,7
70°C	32,7
80°C	17,2
90°C	10,6
100°C	5,8

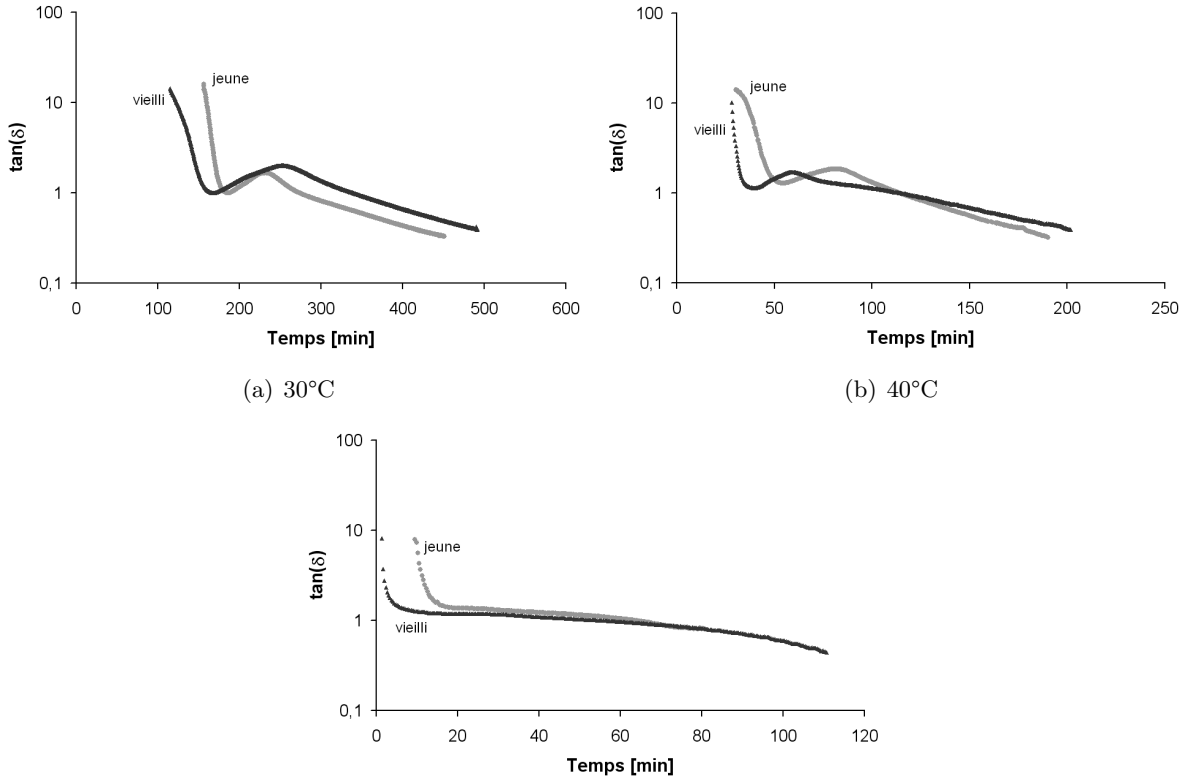
TABLEAU 3.3 – Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine diluée à 2% en fonction de la température

Nous pouvons observer que le temps de prise est plus long pour la résine diluée que pour la résine non diluée, à 20°C et 60°C. La cinétique de réaction semble donc **globalement ralentie** par l'ajout d'eau dans le système. En effet, l'ajout d'eau aura tendance à ralentir la polycondensation par éloignement des espèces réactives. Pourtant, les temps de prise des résines non diluée et diluée sont proches, pour une température donnée, entre 70°C et 90°C. Ceci est probablement dû au fait que la cinétique de prise est très rapide à ces températures-là et qu'elle rend la distinction des mécanismes de prise entre les deux systèmes impossible. La prise est, a priori, plus rapide pour le système dilué que pour le système non dilué à 100°C. Cet essai, en plus d'avoir une cinétique de réaction très rapide, est sûrement perturbé par l'évaporation de l'eau. Il y a dont une proportion plus importante d'eau dans le système dilué qui s'évapore et donc moins de matière à durcir. Ceci pourrait expliquer une prise plus rapide.

Nous avons donc choisi comme critère de détermination du temps de prise de la résine le point de croisement des courbes d'évolution des modules de cisaillement élastique G' et visqueux G''. Ce critère met en évidence que la réaction de géopolymérisation est thermiquement activée pour les résines diluée ou non diluée. L'ajout d'eau semble ralentir la cinétique de réaction.

3.2.5 Le critère choisi est-il impacté par la maturité de la résine ?

La figure 3.23 compare les courbes de $tan(\delta)$ pour les systèmes jeunes et vieillis du lot C testés à 30°C, 40°C et 50°C. Toutes les courbes ont, pour chaque température, la même allure que celle présentée précédemment.



(a) 30°C

(b) 40°C

(c) 50°C

FIGURE 3.23 – Évolutions de $tan(\delta)$ à 30°C, 40°C et 50°C pour les systèmes jeune et le vieilli

La tableau 3.4 regroupe les valeurs des temps de prise déterminées au point de croisement des modules G' et G''.

Température	Temps (résine jeune) [min]	Temps (résine vieillie) [min]
30°C	273,3	339
40°C	114,1	114,4
50°C	63,7	55,7

TABLEAU 3.4 – Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine non diluée jeune et vieillie en fonction de la température

À 30°C, le temps de prise du système jeune est plus faible que celui du système vieilli. Les temps de prise déterminés à 40°C pour une résine jeune et pour une résine vieillie sont très proches. À 50°C, le temps de prise du système vieilli est plus faible que celui du système jeune. Il existe donc un effet croisé de la maturation de la résine et de la température de prise impliquant des évolutions différentes du temps de prise après maturation. Quoi qu'il en soit, l'ordre de grandeur des temps de prise pour une résine diluée ou non reste le même.

Les temps de prise déterminés pour un système jeune et un système vieilli sont du même ordre de grandeur. L'effet du temps de maturation de la résine est donc secondaire devant celui de la température.

3.2.6 Le critère choisi est-il dépendant de la fréquence de sollicitation ?

La figure 3.24 présente les courbes de $tan(\delta)$ faites sur des systèmes vieillis à différentes fréquences : 0,2 Hz, 1 Hz et 10 Hz. Les allures restent similaires à celles déjà observées. Pour l'essai à 0,2 Hz, aucune acquisition n'a pu être faite au début de l'essai et nous n'observons que la fin de la courbe.

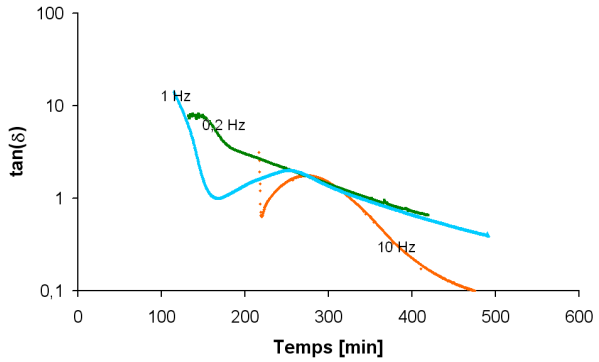


FIGURE 3.24 – Évolutions de $tan(\delta)$ en fonction du temps pour les essais, réalisés à 30°C à plusieurs fréquences, sur la résine non diluée

La tableau 3.5 présente les valeurs des temps de prise déterminées.

Fréquence	0,2 Hz	1 Hz	10 Hz
Temps de prise [min]	347	339	326

TABLEAU 3.5 – Valeurs des temps de prise identifiées sur la résine non diluée à 30°C, à plusieurs fréquences

Il n'existe pas de point de croisement unique des trois courbes de $tan(\delta)$ tracées pour les différentes fréquences.

Nous pouvons remarquer que temps de prise diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une fréquence plus importante augmente l'agitation du système et facilite la rencontre des espèces. Cependant, les trois temps de prise restent proches. Le

critère choisi pour déterminer le temps de prise peut donc être considéré comme peu dépendant de la fréquence de sollicitation et il est en accord avec la littérature [Winter, 1987].

Le critère choisi pour déterminer le temps de prise de la résine RD10-603 est peu dépendant de la fréquence de l'essai.

3.2.7 Compréhension des mécanismes de la géopolymérisation et des produits obtenus grâce à ce critère

3.2.7.1 Effet de la température sur le temps de prise de la réaction de géopolymérisation

La figure 3.25 présente les différents temps de prise en fonction de l'inverse de la température. Nous pouvons remarquer que les points à 30°C, 40°C et 50°C, qui correspondent aux temps de prise pour les systèmes jeune et vieilli sont proches, et même confondus pour la température de 40°C. Ceci confirme que la différence de maturité des systèmes à 30°C, 40°C et 50°C a peu d'impact sur la valeur du temps de prise. Nous pouvons interpoler l'ensemble de ces points par une **loi d'Arrhénius**. Nous identifions, de cette manière, une **énergie d'activation** de $50,3\,kJ.mol^{-1}$.

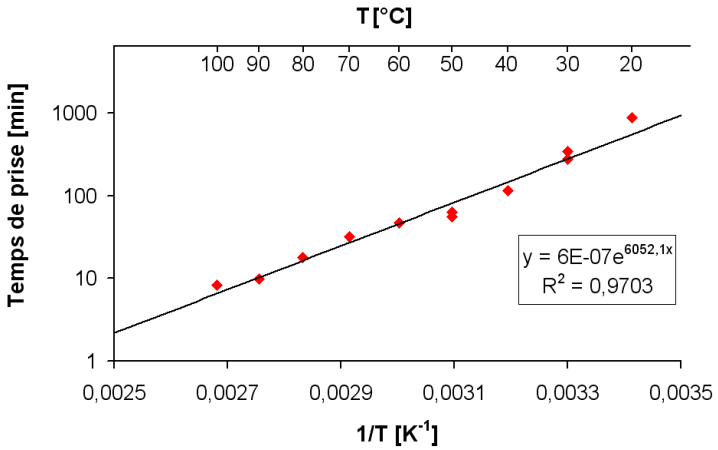


FIGURE 3.25 – Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour la résine non diluée

Cependant, cette valeur d'énergie d'activation est faible comparée à celles données dans la littérature pour les systèmes géopolymères. Bourlon trouve une énergie d'activation de $82\,kJ.mol^{-1}$ pour un système constitué de métakaolinite et d'une solution de silicate de sodium [Bourlon, 2010]. Il identifie le temps de prise au point de croisement des tangentes à la courbe en début et fin d'essai. Poulesquen et al. évoquent des énergies de $74,5\,kJ.mol^{-1}$ et de $64,8\,kJ.mol^{-1}$ pour des systèmes dont l'ion alcalin est respectivement Na^+ et K^+ [Poulesquen *et al.*, 2011]. Ils identifient le temps de prise au niveau du pic de $tan(\delta)$.

La figure 3.19 du paragraphe 3.2.3.1 (page 85) montre, qu'entre 70°C et 100°C, la réaction débute avant même que l'acquisition n'ait commencé. En effet, les premières mesures de viscosité à ces températures sont supérieures à celles observées entre 20°C et 60°C, qui avoisinent 1 Pa.s. Entre 70°C et 100°C, la cinétique est donc trop rapide et la polycondensation débute avant que la résine RD10-603 n'atteigne la température de consigne. La réaction a donc lieu en **régime anisotherme** à une température moyenne inférieure à la température de consigne. Ainsi, il est préférable d'identifier la loi d'Arrhénius entre 20°C et 60°C. L'énergie d'activation calculée est alors $62,3\,kJ.mol^{-1}$ et est alors plus proche des valeurs données dans la littérature. L'écart entre la droite d'Arrhénius et les points expérimentaux entre 70°C et 90°C est probablement lié à cet effet. Il faudrait considérer une température de prise isotherme équivalente, pour ces essais-là,

inférieure d'environ 10°C à la consigne, comme montré par les barres d'erreur de la figure 3.26. Ceci n'est pas valable à 100°C car l'évaporation du solvant intervient et perturbe la mesure.

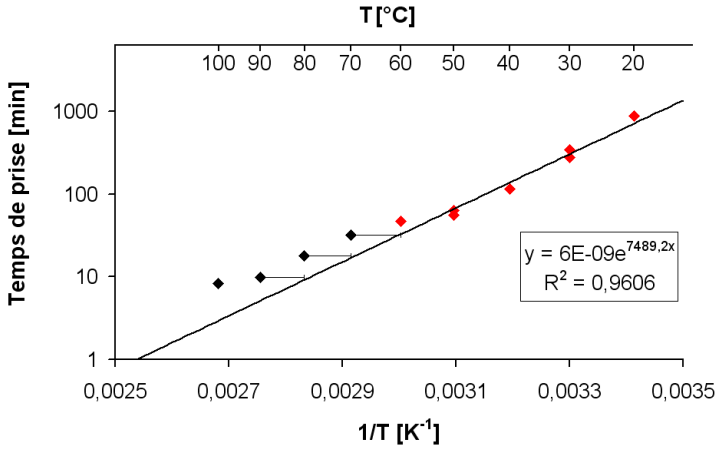


FIGURE 3.26 – Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour la résine non diluée, avec ajout de barres d'erreurs pour les températures situées entre 70°C et 90°C

La figure 3.27 introduit les résultats obtenus pour une résine diluée à 2%pds. Au sein de la résine diluée se déroulent a priori les mêmes mécanismes de réaction qu'au sein de la résine non diluée. Nous pouvons alors supposer que les énergies d'activation sont proches.

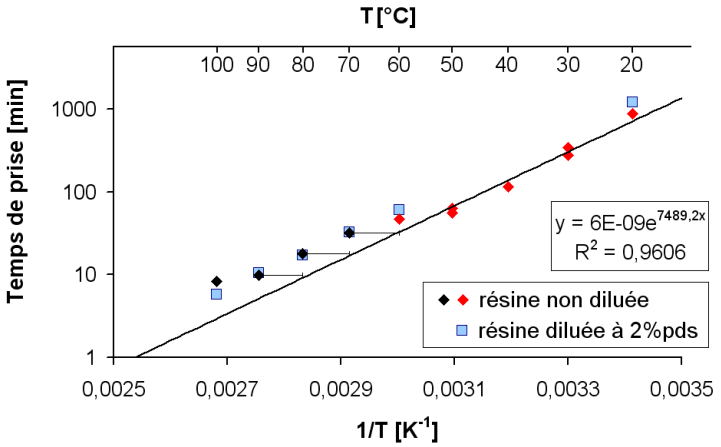


FIGURE 3.27 – Évolution du temps de prise en fonction de l'inverse de la température pour les résines non diluée et diluée à 2%pds

Ainsi, concernant les évolutions du temps de prise avec la température, une énergie d'activation pour la résine, diluée ou non, a été déterminée et vaut $62,3\,kJ.mol^{-1}$***. Elle est proche des valeurs rencontrées dans la littérature.***

3.2.7.2 Diagramme de prise de la résine RD10-603

La figure 3.28 présente les résultats du paragraphe 3.2.7.1 sous la forme d'une courbe représentant la température en ordonnée et le temps de prise en abscisse. Les points permettent de décrire une courbe comparable à la courbe de gélification des diagrammes TTT des polymères organiques thermodurcissables (cf. Chapitre 1 - paragraphe 1.4, page 41).

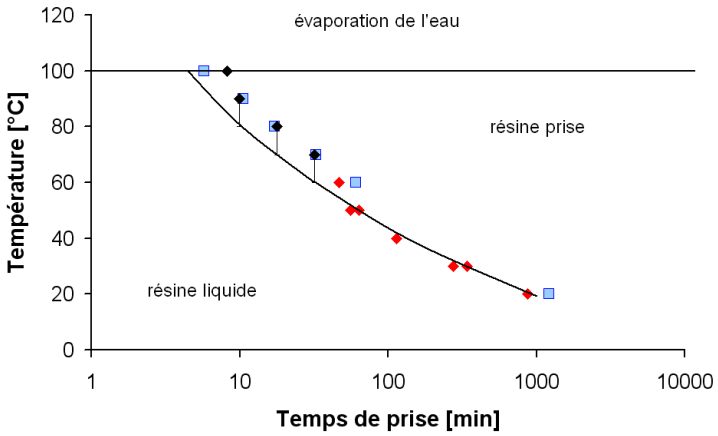
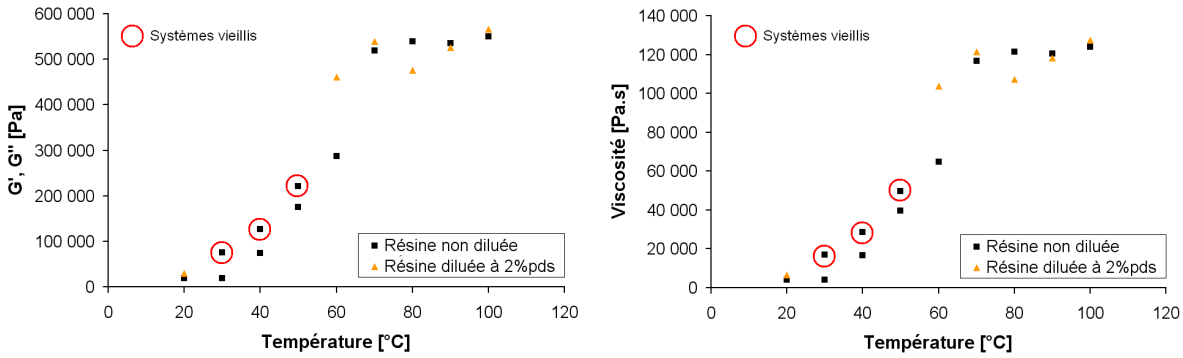


FIGURE 3.28 – Diagramme de prise pour la résine RD10-603

Ce diagramme de prise permet, pour chaque température, une estimation du temps qu'il faut attendre au minimum avant de pouvoir démouler un composite après mise en œuvre et étuvage.

3.2.7.3 Commentaire sur la valeur de la viscosité et sur celle des modules de cisaillement, au moment où ils se croisent, en fonction de la température et de la fréquence

La figure 3.29 représente les valeurs au temps de prise ($G' = G''$) des modules élastique et visqueux et de la viscosité pour les résines non diluée et diluée à 2%pds, à différentes températures et à une fréquence de 1 Hz. Ces éléments caractérisent a priori la résine d'un point de vue structural au moment où la prise opère et où le liquide devient solide. À 30°C, 40°C et 50°C, nous pouvons remarquer que les systèmes vieillis sont caractérisés par des valeurs plus élevées que les systèmes jeunes.



(a) (b)

FIGURE 3.29 – Valeurs des modules G' et G" et de la viscosité au moment de la prise, en fonction de la température

Nous pouvons remarquer deux domaines distincts. De 20°C à 60°C, les valeurs augmentent avec la température. À partir de 70°C, les valeurs n'augmentent plus d'une température à l'autre et semblent avoir atteint un maximum. La température de prise semble donc engendrer des différences notables sur la structuration de la résine RD10-603.

Nous avons proposé de séparer le processus de prise en deux mécanismes. D'abord, les connexions entre oligomères d'aluminosilicate s'établissent et ensuite, un réseau se crée entre les oligomères dans lequel les chemins de percolation se multiplient grâce aux nouveaux oligo-

mères qui viennent renforcer le réseau. Nous avons vu que plus la température de prise est élevée, plus la distinction entre les deux étapes est difficile et qu'elles semblent devenir simultanées au-delà de 60°C. Nous pouvons alors supposer que plus la température de prise augmente, moins les oligomères ont le temps de croître et le nombre de chemins de percolation sera donc plus important. Au-delà de 60°C, la température ne semble plus modifier la structuration finale du matériau, qui serait alors composée d'un réseau où les oligomères sont de petites tailles et les chemins de percolation nombreux.

De plus, la maturité du système conduit à une augmentation des valeurs de viscosité et des modules au temps de prise. Ceci indiquerait que la structure d'un système vieilli est constituée d'oligomères de plus petites tailles que pour un système jeune au moment de la prise. La durée de stockage impacte donc peu le temps de prise mais influence la structure du matériau au moment de la prise.

Pour la résine diluée à 2%, le domaine où les valeurs des modules et de la viscosité sont élevées semble étendu à de plus basses températures : 60°C voire moins. La taille des oligomères augmente moins vite car l'ajout d'eau éloigne les espèces les unes des autres. Les chemins de percolation sont plus nombreux au moment de la prise que dans une résine non diluée à la même température.

La température de prise semble engendrer des différences sur la structuration de la résine RD10-603. La cinétique de réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Ainsi, plus la température de prise augmente, plus la taille des oligomères sera faible mais plus le nombre de chemins de percolation sera important. Ces phénomènes seraient responsables d'une viscosité et, a fortiori, de modules plus élevés.

La figure 3.30 présente les valeurs, au temps de prise, des modules élastique et visqueux et de la viscosité complexe pour la résine non diluée à 30°C et à différentes fréquences.

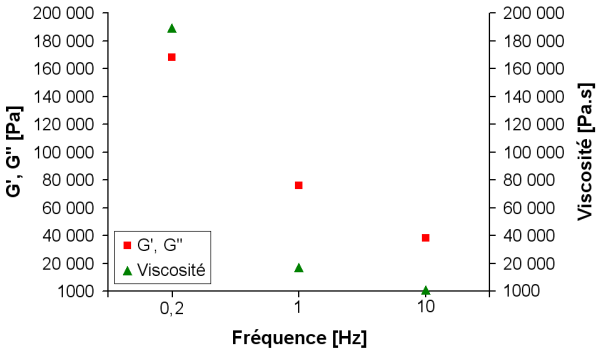


FIGURE 3.30 – Valeurs des modules G' et G" ainsi que de la viscosité au moment de la prise à 30°C, en fonction de la fréquence

Comme nous l'avons dit précédemment, le temps de prise est peu impacté par la fréquence de sollicitation. Cependant, les valeurs de viscosité et des modules diminuent avec l'augmentation de la fréquence. L'agitation du système, plus importante lorsque la fréquence augmente, pourrait aider à la rencontre des monomères entre eux puis des dimères, etc. et ainsi favoriser la croissance des oligomères.

Nous pouvons remarquer que les valeurs des modules et de la viscosité à l'instant de la prise semblent fortement dépendantes de la fréquence.

Le critère de détermination d'un temps de prise à l'aide d'une valeur unique de viscosité ne semble pas intéressant dans le cas de la résine RD10-603. En effet, nous avons vu sur la figure 3.29 que la viscosité a une valeur qui évolue jusqu'à 70°C mais qu'elle se stabilise aux

températures supérieures. De plus, elle dépend énormément de la fréquence de sollicitation (cf. figure 3.30). La viscosité ne semble donc pas être un paramètre fiable pour suivre la cinétique de réaction de la résine RD10-603.

3.2.8 Synthèse des résultats et application au procédé

Nous avons choisi d'évaluer ce qu'il se passe au moment de l'étuvage d'un composite imprégné par des essais isothermes de rhéologie en régime oscillatoire.

Les résultats ont montré que :

1. Le processus de prise peut se décomposer en deux étapes. Une première étape où les connexions entre oligomères (monomères, dimères, trimères...) d'aluminosilicate s'établissent. Cette étape correspondrait au plateau de viscosité observé en début d'essai. La seconde étape voit un réseau s'établir où les chemins de percolation se multiplient. Plus la température de prise est élevée et plus la distinction entre les deux étapes est difficile. Elles deviennent simultanées à partir de 70°C.
2. La réaction de prise de la résine est thermiquement activée, que le système soit dilué ou non.
3. Nous avons choisi un critère de suivi de la réaction de géopolymérisation de la résine comme le point de croisement des modules de cisaillement élastique et visqueux. Ce critère met en évidence que la réaction de géopolymérisation est thermiquement activée pour les résines diluée ou non diluée. L'ajout d'eau semble ralentir la cinétique de réaction.
4. Les temps de prise déterminés pour un système jeune et un système vieilli sont du même ordre de grandeur.
5. Le critère choisi ($G' = G''$) pour déterminer le temps de prise de la résine RD10-603 est peu dépendant de la fréquence de l'essai.
6. L'énergie d'activation pour la résine, diluée ou non, vaut $62,3\,kJ.mol^{-1}$.
7. La structuration de la résine au moment de la prise varie en fonction de la température de prise.

Du point de vue de la mise en œuvre des composites, nous avons fourni un diagramme de prise (figure 3.28) qui offre, pour chaque température de 20°C à 100°C, une estimation du temps minimum d'étuvage du composite avant de pouvoir le démouler. Nous y avons aussi indiqué les valeurs de viscosité de la résine à différents instants.

3.3 Conclusion du chapitre

La caractérisation de la résine par des mesures rhéologiques a permis de mieux connaître le comportement de ce système. Les paragraphes 3.1.5 (page 79) et 3.2.8 (page 95) synthétisent les principaux résultats.

Sur le domaine de cisaillement considéré, la résine a un comportement thixotrope assimilé, en écoulement permanent, à un comportement rhéofluidifiant qui peut être modélisé par une loi de Carreau. Le comportement rhéologique de la résine est de moins en moins rhéofluifiant avec la durée de stockage. En effet, nous avons observé une diminution de la viscosité de la résine aux faibles vitesses de cisaillement. Ainsi, une période de maturation a été identifiée et est préconisée avant de mettre en œuvre la résine. De plus, le comportement rhéologique de la résine évolue peu avec le temps lorsque la température est inférieure ou égale à 15°C. Cette température offre donc le meilleur compromis entre une viscosité faible et stable sur la durée de mise en œuvre de composites. Enfin, la dilution de la résine reste un moyen intéressant de diminuer la viscosité de la résine. Son effet sur les propriétés de la matrice résultante doit cependant être étudié.

Les essais réalisés en régime oscillatoire permettent de constater que la prise de la résine est thermiquement activée. Le critère $G' = G''$, emprunté aux résines organiques thermodurcissables, semble satisfaisant pour réaliser le suivi cinétique de la prise de la résine RD10-603. Ces essais ont aussi montré que la température de transition vitreuse maximale de la résine est proche de 50°C. Il a permis de déterminer une énergie d'activation de $62,3\,kJ.mol^{-1}$. Un diagramme de prise a été proposé pour permettre l'optimisation de la durée d'étuvage du composite. Enfin, une modification notable la structure de la matrice (qui n'est pas encore une vitrocéramique) a été observée lorsque la température de prise excédait une valeur de 70°C.

L'ensemble des résultats permet d'appréhender la mise en œuvre des composites de manière ciblée.

La résine a été stockée au congélateur jusqu'à ce que sa viscosité soit proche de 1 $Pa.s$ aux faibles vitesses de cisaillement. Lors de la mise en œuvre des composites, la température de la résine était proche de 15°C. Des plaques composites ont également été réalisées avec de la résine diluée.

La prise du composite a été réalisée pendant 12 heures à 60°C. La température a été adaptée à la nature des moules utilisés à l'ICA-Albi pour la mise en œuvre (parties en PMMA) de manière à ce qu'elle soit suffisamment en dessous de la température de transition vitreuse du PMMA. Le diagramme de prise proposé n'en reste pas moins intéressant à des fins d'optimisation des temps de cycle d'élaboration des composites.

Chapitre 4

Étude des composites à renfort 2D

Sommaire

4.1 Matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés 99

4.1.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux 99

4.1.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies . . . 101

4.1.2.1 Matériaux de référence : les nuances RD11-568 et RD11-569 . 102

4.1.2.2 Impact du taux de dilution de la résine RD10-603 sur la microstructure du composite : les nuances RD11-570 à RD11-574 105

4.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à température ambiante 107

4.1.3.1 Essais de traction 107

4.1.3.2 Essais de flexion 3-points 115

4.1.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés 116

4.1.3.4 Mesure du module d'élasticité par résonance acoustique 117

4.1.3.5 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante . . . 118

4.1.4 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux en température 118

4.1.4.1 Essais de traction 118

4.1.4.2 Essais de flexion 3-points 121

4.1.4.3 Mesure du module d'élasticité par résonance acoustique 121

4.1.4.4 Conclusion sur les essais réalisés en température 124

4.1.5 Synthèse des connaissances acquises sur les matériaux mis en œuvre par stratification de plis pré-imprégnés 125

4.2 Matériaux élaborés par Resin Transfer Molding et Liquid Resin Infusion 129

4.2.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux 129

4.2.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies . . . 131

4.2.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à température ambiante 134

4.2.3.1 Essais de traction 134

4.2.3.2 Essais de flexion 3-points 137

4.2.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés 139

4.2.3.4 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante . . . 139

4.2.4 Synthèse des connaissances acquises sur les matériaux mis en œuvre par Resin Transfer Molding et Liquid Resin Infusion 140

4.3 Conclusion du chapitre 142

Ce chapitre concerne l'étude de plaques composites élaborées avec un renfort constitué de plusieurs plis équilibrés de tissus bidirectionnels en fibres de carbone. Les procédés utilisés pour leur mise en œuvre sont la stratification de plis pré-imprégnés, l'infusion LRI et l'injection RTM.

Dans le **chapitre précédent**, nous avons caractérisé le comportement rhéologique de la résine RD10-603, précurseur de la matrice vitrocéramique. Des conditions optimales de mise en œuvre ont été déterminées pour que la résine ait une viscosité la plus faible possible. Les procédés LRI et RTM ont donc été mis en œuvre avec une résine à une température voisine de 15°C ayant été stockée pendant un temps suffisant pour atteindre le niveau de maturité adéquat. De plus, la dilution est apparue être un moyen efficace pour diminuer la viscosité de la résine. Il est cependant nécessaire de connaître l'impact de l'ajout d'eau dans la résine sur les propriétés mécaniques finales des composites. C'est donc un paramètre dont l'influence a été étudiée sur les composites mis en œuvre par Pyromeral Systems avant même de lancer l'étude sur l'influence du changement de procédé à l'ICA-Albi.

Ce chapitre se décompose en **deux parties**.

La première partie débute par l'étude de composites élaborés par un procédé de **stratification de plis pré-imprégnés** mis au point par Pyromeral Systems. Les matériaux obtenus par ce procédé ne sont pas comparables à ceux mis en œuvre par LRI et RTM. Pour pallier à ce problème, un procédé adapté est utilisé par Pyromeral Systems. Nous appellerons « prepreg 1 », le procédé classique de Pyromeral Systems et « prepreg 2 », le procédé adapté pour l'étude. Deux matériaux, fabriqués à partir de la résine RD10-603, ont servi de référence : l'un mis en œuvre par procédé prepreg 1 (référence industrielle) et l'autre par procédé prepreg 2 (référence recherche). Cette partie fait aussi l'objet de l'étude de l'impact de la dilution de la résine sur des propriétés physiques, microstructurales et thermo-mécaniques du produit fini. En effet, la dilution de la résine abaisse sa viscosité et favorise son écoulement dans le renfort lors de la mise en œuvre par voie liquide. Cependant, l'influence de cette dilution sur les propriétés mécaniques des matériaux doit être évaluée. Nous avons donc considéré 5 matériaux supplémentaires, élaborés par le procédé prepreg 2 avec une résine diluée à des taux compris entre 1%pds et 5%pds. Cette étude a été menée pour étudier l'impact de la dilution de la résine en s'affranchissant de la variable procédé. Ainsi, 7 nuances de matériaux seront considérées dans cette partie : les deux matériaux de référence élaborés à partir d'une résine non diluée et cinq matériaux dont le précurseur de la matrice a été dilué à 1%pds, 2%pds, 3%pds, 4%pds et 5%pds.

La seconde partie est dédiée à l'étude des composites mis en œuvre, à l'ICA-Albi, par **LRI** et **RTM**, avec le même renfort et la résine RD10-603. Chaque procédé sera étudié grâce à deux plaques : l'une élaborée avec la résine non diluée et l'autre élaborée avec une résine diluée à 3%pds, taux de dilution optimal selon les résultats obtenus dans la première partie du chapitre.

Plusieurs classes de porosités vont être observées dans les matériaux et nous souhaitons préciser le vocabulaire qui sera employé dans les deux chapitres suivants :

- Les nano-porosités sont les pores dont la taille est comprise entre 1 nm et 100 nm. Elles sont situées dans la matrice vitrocéramique.
- Les micro-porosités sont de taille comprise entre 1 μm et 100 μm. Elles sont situées dans la matrice et aux interfaces fibre/matrice.
- Les macro-porosités sont des porosités dont la taille est supérieure à 100 μm. Elles sont situées dans la matrice localisée dans les espaces inter-plis.

4.1 Matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés

Cette partie est consacrée à l'étude de matériaux composites élaborés par stratification de plis pré-imprégnés. Nous avons étudié 2 matériaux de référence et 5 matériaux imprégnés avec une résine diluée. Le tableau 4.1 recense les matériaux étudiés dans cette partie et leurs caractéristiques de mise en œuvre.

Référence composite	Procédé utilisé	Nombre de plis de renfort	Taux de dilution de la résine
RD11-568	prepreg 1	6 plis	0%pds
RD11-569	prepreg 2	6 plis	0%pds
RD11-570	prepreg 2	6 plis	1%pds
RD11-571	prepreg 2	6 plis	2%pds
RD11-572	prepreg 2	6 plis	3%pds
RD11-573	prepreg 2	6 plis	4%pds
RD11-574	prepreg 2	6 plis	5%pds

Tableau 4.1 – Composites mis en œuvre par Pyromeral Systems et considérés dans l'étude

4.1.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux

Le tableau 4.2 regroupe quelques propriétés physiques de chaque nuance de composite.

Composite	Épaisseur	V_f	PO	ρ_{app} $[g.cm^{-3}]$	ρ_{vraie} $[g.cm^{-3}]$
RD11-568	1,74 mm	39%	14%	1,66	1,93
RD11-569	1,78 mm	38%	18,4%	1,55	1,89
RD11-570	1,77 mm	38%	17,3%	1,57	1,90
RD11-571	1,80 mm	38%	18,9%	1,53	1,89
RD11-572	1,75 mm	39%	20,3%	1,51	1,90
RD11-573	1,71 mm	40%	22,9%	1,47	1,91
RD11-574	1,72 mm	39%	24,3%	1,46	1,93

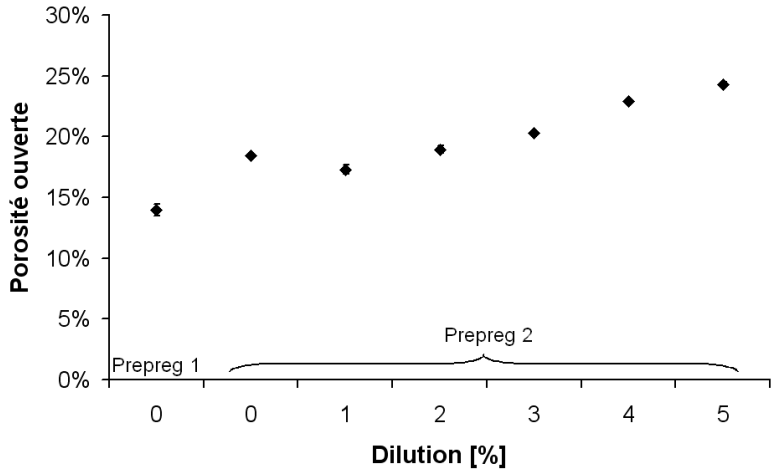
Tableau 4.2 – Propriétés physiques moyennes des composites fabriqués par stratification de plis pré-imprégnés

Nous pouvons considérer que la **fraction volumique de fibres** est constante et proche de 40%. Les légères variations observées sont liées aux variations d'épaisseurs.

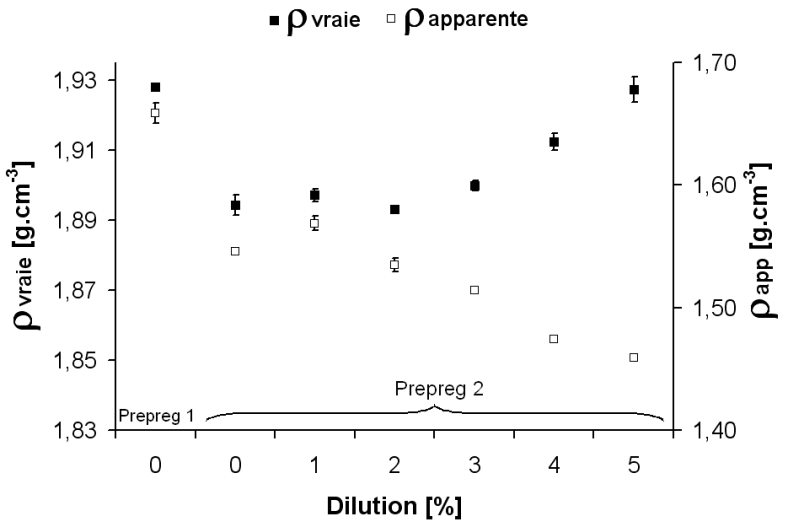
Dans un premier temps, l'**épaisseur** augmente avec l'augmentation du taux de dilution. La diminution de la viscosité permet à la résine de mieux pénétrer dans le renfort. À partir d'un taux de dilution de 3%pds, l'épaisseur des plaques diminue. L'augmentation du taux de dilution de la résine diminue sa viscosité de telle manière qu'elle s'écoule hors du tissu pré-imprégné.

La figure 4.1 représente graphiquement la porosité ouverte et les masses volumiques apparente et vraie moyennes pour chaque nuance de matériau, c'est-à-dire en fonction du procédé et du taux de dilution de la résine. Les barres de dispersion correspondent aux écarts types entre les valeurs.

La **porosité ouverte** est de 14% pour le matériau RD11-568, fabriqué à partir du procédé prepreg 1 et de la résine non diluée. L'utilisation du procédé prepreg 2 conduit à une augmentation de la porosité à une valeur de 18,4%. Cette valeur évolue peu pour les nuances de matériaux dont la résine a été diluée jusqu'à 2%pds. Ensuite, la porosité ouverte augmente de 20,3% à 24,3% lorsque le taux de dilution de la résine varie de 3%pds à 5%pds.



(a) Porosité ouverte



(b) Masses volumiques

FIGURE 4.1 – Porosité ouverte et masse volumique vraie moyennes tracées en fonction du procédé et du taux de dilution du précurseur de la matrice

La **masse volumique vraie** représente la matière solide réelle et la porosité fermée, elle évolue peu d'un composite à l'autre. Elle vaut 1,93 $g.cm^{-3}$ pour le matériau RD11-568. Elle chute à 1,89 $g.cm^{-3}$ lorsque le procédé prepreg 2 est utilisé. Cette évolution suggère une augmentation du volume de la porosité fermée. La valeur de la masse volumique vraie évolue peu jusqu'à 2%pds de dilution. Elle augmente ensuite de 1,90 $g.cm^{-3}$ à 1,93 $g.cm^{-3}$ lorsque le taux de dilution varie de 3%pds à 5%pds. Ceci suggère que le taux de porosité fermée diminue et donc que ces porosités sont progressivement ouvertes. Nous avons vu que la quantité de la porosité ouverte augmente avec l'augmentation du taux de dilution de la résine de 3%pds à 5%pds. Cette augmentation conduit à la coalescence progressive des porosités fermées avec la porosité ouverte. La quantité de porosité fermée diminue jusqu'à ce que toutes les porosités fermées, créées par le changement de procédé, soient ouvertes. Ceci expliquerait que la valeur atteinte pour un taux de dilution de 5%pds soit égale à celle de la nuance RD11-568.

La **masse volumique apparente** tient compte de la matière solide réelle et des porosités fermées et ouverte. Les évolutions de la masse volumique apparente sont opposées à celles de la porosité ouverte. Les variations de la masse volumique vraie étant faibles, ce résultat est cohérent.

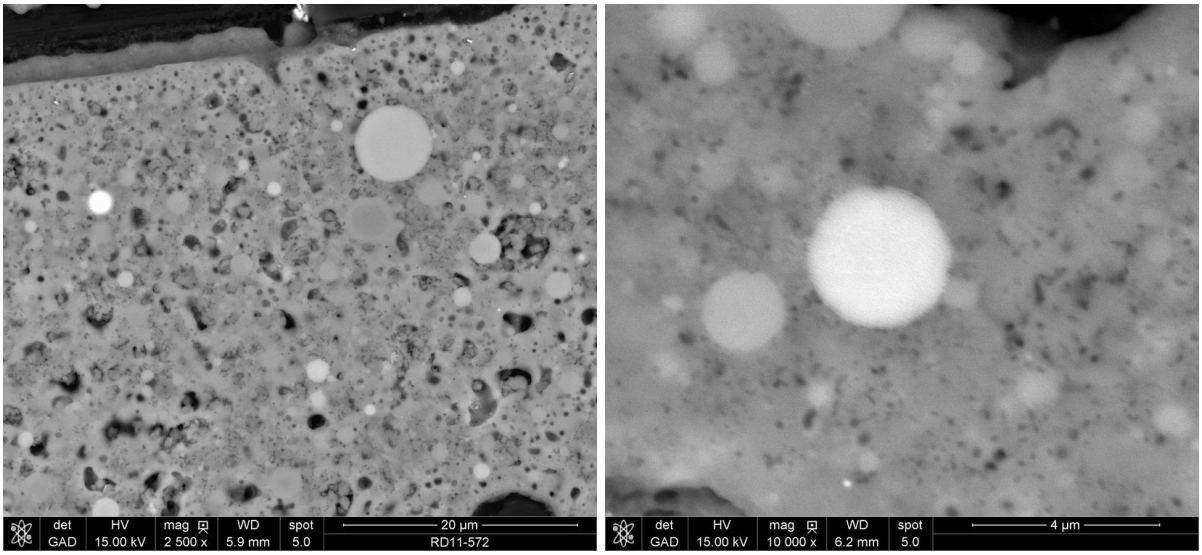
Nous pouvons noter que la nuance RD11-570 (prepreg 2 - 1%pds) se distingue légèrement en offrant une porosité ouverte plus faible que pour les plaques RD11-569 et RD11-571. Cette légère différence se manifeste par une augmentation des valeurs des masses volumiques apparente et vraie.

L'utilisation du procédé prepreg 2 au lieu du procédé prepreg 1 entraîne l'augmentation de la porosité ouverte et de la porosité fermée du matériau. Lorsque le procédé prepreg 2 est utilisé, l'ajout d'eau de 0%pds à 2%pds dans la résine n'entraîne pas d'évolution significative de la porosité ouverte ni de la porosité fermée du matériau. Lorsque le taux de dilution varie de 3%pds à 5%pds, le volume total de porosité ouverte augmente et celui de porosité fermée diminue. Une partie de l'augmentation de la quantité de porosité ouverte résulte de l'augmentation du taux de dilution lui-même. L'autre partie provient de l'ouverture de la porosité fermée, créée par le changement de procédé.

4.1.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies

Dans cette partie, nous présentons les différentes microstructures des matériaux de l'étude. Nous commençons dans un premier temps par décrire la morphologie des matériaux de référence et l'impact de l'utilisation du procédé prepreg 2 par rapport au prepreg 1. Ensuite, la microstructure des composites dont la matrice est issue d'une résine diluée est présentée.

La figure 4.2 présente la microstructure de la matrice. Elle est similaire pour l'ensemble des composites étudiés. La matrice présente de nombreux nano-pores et une structuration à l'échelle nanométrique.



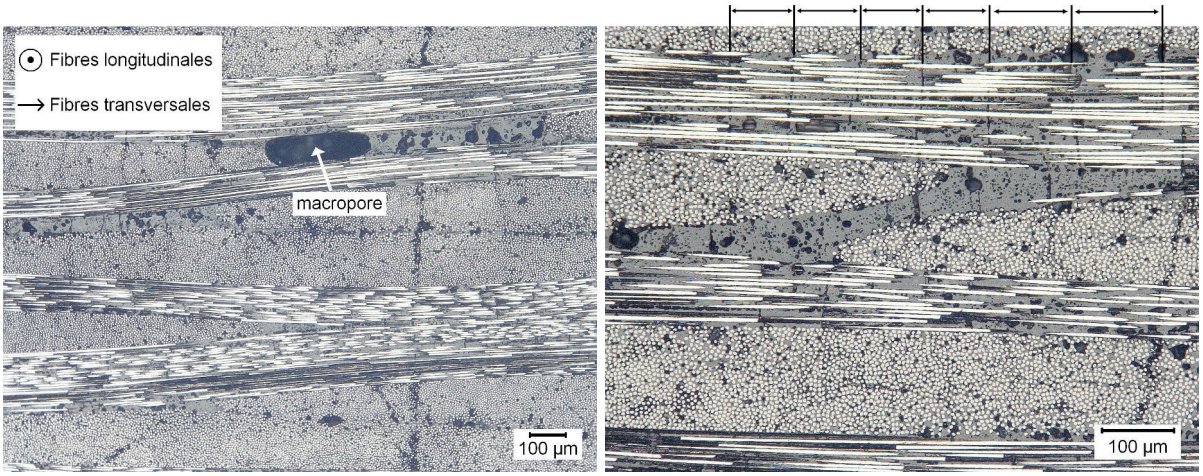
(a) (b)

FIGURE 4.2 – Microstructure des espaces inter-mèches de la plaque RD11-572, observée par microscopie électronique à balayage

Dans les paragraphes suivants, nous adopterons les conventions suivantes. La définition des fibres longitudinales et transversales est faite à l'échelle de l'éprouvette. Les fibres longitudinales sont celles orientées à 0° dans l'éprouvette, parallèles à sa plus grande dimension et donc à la direction de traction. Les fibres transversales sont celles orientées à 90°, parallèles à sa plus petite dimension.

4.1.2.1 Matériaux de référence : les nuances RD11-568 et RD11-569

La microstructure de la plaque **RD11-568** est présentée sur les micrographies optiques et MEB des figures 4.3 et 4.4.



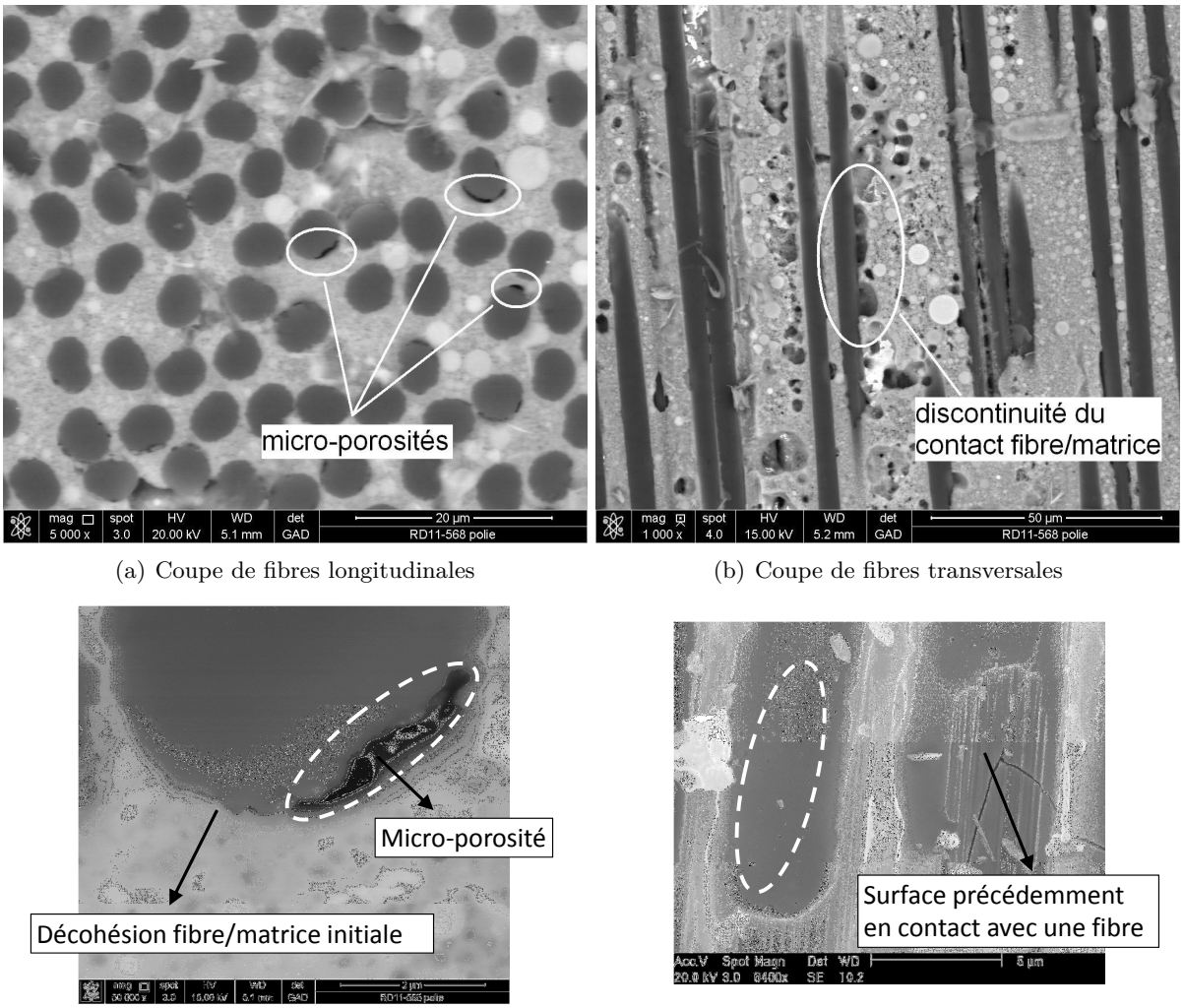
(a) (b)

FIGURE 4.3 – Observations par microscopie optique du matériau de référence RD11-568

Les images obtenues par microscopie optique, présentées sur la figure 4.3, montrent que les espaces inter-mèches sont occupés par la résine. Nous pouvons observer sur la figure 4.3 (a) que le matériau contient quelques **macropores** qui résultent de l'enfermement de bulles d'air pendant le drapage. Nous pouvons aussi voir que la matrice située dans les espaces inter-mèches contient des **micro-porosités**. Elles peuvent être issues de l'emprisonnement de bulles d'air lors de la mise en œuvre, ou, plus vraisemblablement, de la coalescence d'espèces gazeuses créées lors de la post-cuisson. De plus, sur la figure 4.3 (b), nous distinguons aussi des **micro-fissures matricielles**, principalement présentes dans la matrice localisée au sein des mèches de fibres transversales. Elles se propagent parfois dans les blocs de matrice présente dans les espaces entre les mèches. Elles sont sûrement aussi présentes dans les mèches de fibres longitudinales mais sont moins visibles. Le pas entre deux fissures apparaît régulier et varie faiblement, autour de $100\,\mu m$. Ces micro-fissures résultent probablement d'un endommagement que subit la matrice lors du refroidissement du cycle thermique post-cuisson du composite, à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice.

Il apparaît ici important de considérer les **coefficients de dilatation thermique** des constituants de ces composites. Le coefficient de dilatation de la matrice a été obtenu par dilatométrie entre la température ambiante et 400°C. Les résultats sont présentés en annexe dans le paragraphe C.2 (page 217). Le coefficient de dilatation de la matrice vitrocéramique sans fibre est de $7,5.10^{-6}\,K^{-1}$. Les fibres qui constituent les tissus utilisés comme renfort dans cette partie ont un coefficient de dilatation longitudinal proche de $0\,K^{-1}$ et un coefficient transversal proche de $35.10^{-6}\,K^{-1}$. Donc, lors du refroidissement qui fait suite à la post-cuisson du composite, des contraintes internes de traction se développent au sein de la matrice. Lorsque ces contraintes sont trop importantes, des micro-fissures perpendiculaires à l'axe des fibres peuvent apparaître. Cette notion a été introduite dans le chapitre 1 (paragraphe 1.1.1.2.5, page 18).

Nous observons sur la figure 4.4 (a) la présence de micro-porosités principalement situées aux interfaces fibre/matrice. Elles engendrent la discontinuité du contact entre les fibres et la matrice comme le montre la micrographie de la figure 4.4 (b). Ces micro-porosités peuvent être créées mécaniquement lors de l'imprégnation du renfort suite à une faible mouillabilité de la résine sur la fibre. Sinon, elles peuvent être créées lors de la prise de la résine. Le durcissement de la résine résulte d'une réaction de polycondensation, donc se produit avec expulsion de mo-



(a) Coupe de fibres longitudinales

(b) Coupe de fibres transversales

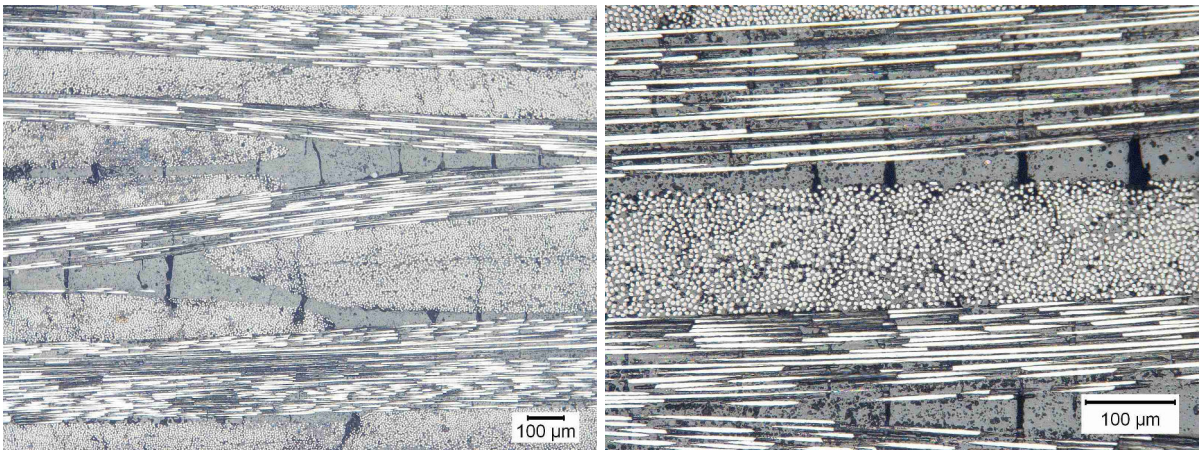
(c) Interface entre une fibre longitudinale et la matrice

(d) Faciès de rupture d'une éprouvette métallisée

FIGURE 4.4 – Micrographies obtenues par MEB et présentant la microstructure d'un espace intra-mèche du matériau de référence RD11-568

lécules d'eau. Ces molécules migreraient au sein de la résine liquide pour se regrouper au niveau des interfaces fibre/matrice. Le traitement de post-cuisson conduirait à l'évaporation de l'eau et à la création de ces porosités. Cette hypothèse est peu probable car le durcissement de la résine empêcherait la migration des espèces. De plus, la surface des fibres est a priori hydrophobe donc il est peu probable que les molécules d'eau se regroupent aux interfaces fibre/matrice. Une dernière hypothèse envisageable serait la coalescence et la migration aux interfaces fibre/matrice d'espèces gazeuses créées pendant le traitement de post-cuisson. La matrice, qui devient une matrice vitrocéramique, est à l'état fondu et permet de tels mouvements d'espèces. Cependant, l'observation d'échantillons de composites après la prise, et avant le traitement de post-cuisson, a témoigné de la présence de ce type de porosités aux interfaces. La discontinuité du contact fibre/matrice résulte aussi de décohésions aux interfaces fibre/matrice (figure 4.4 (c)). Ces décohésions résultent probablement de l'endommagement généré lors du refroidissement du cycle thermique de stabilisation de la matrice. Du fait du différentiel de dilatation entre la fibre et la matrice, des contraintes radiales de traction vont en effet se développer au niveau des interfaces fibre/matrice, pouvant conduire à la formation de telles décohésions. Ceci a été abordé dans le chapitre 1 (paragraphe 1.1.1.2.5, page 18). La présence de ces décohésions suggèrent, par ailleurs, que l'interface fibre/matrice est faible. Enfin, la figure 4.4 (d) montre que les micro-porosités situées aux interfaces fibre/matrice ont une forme oblongue.

Les figures 4.5 et 4.6 présentent la microstructure de la plaque **RD11-569**.



(a) (b)

FIGURE 4.5 – Observations par microscopie optique du matériau de référence RD11-569

Les images obtenues par microscopie optique, présentées sur la figure 4.5, montrent que les espaces inter-mèches sont toujours correctement remplis par la résine. Quelques macropores ont été observés comme sur la micrographie de la plaque RD11-568 (figure 4.3 (a)). Il semble que la matrice des espaces inter-mèches du composite RD11-569, présente moins de micro-porosités que celle du composite RD11-568 et que la densité des micro-fissures matricielles soit plus importante. Le pas de fissuration apparaît toujours régulier et proche de 100 μm.

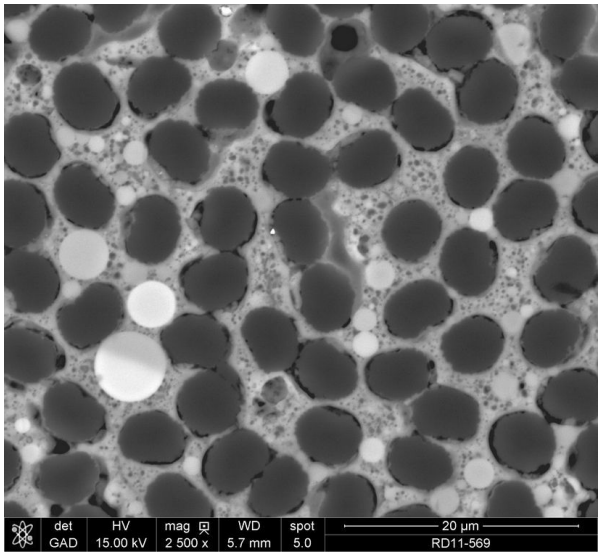


FIGURE 4.6 – Microstructure d'un espace intra-mèche de la plaque RD11-569

Sur la micrographie MEB de la figure 4.6, nous pouvons observer que les micro-porosités situées à l'interface fibre/matrice sont plus nombreuses dans le matériau RD11-569 que dans le composite RD11-568. De plus, le diamètre de certaines nano-porosités a augmenté et est de l'ordre du micromètre, ce qui les rend visibles sur la micrographie.

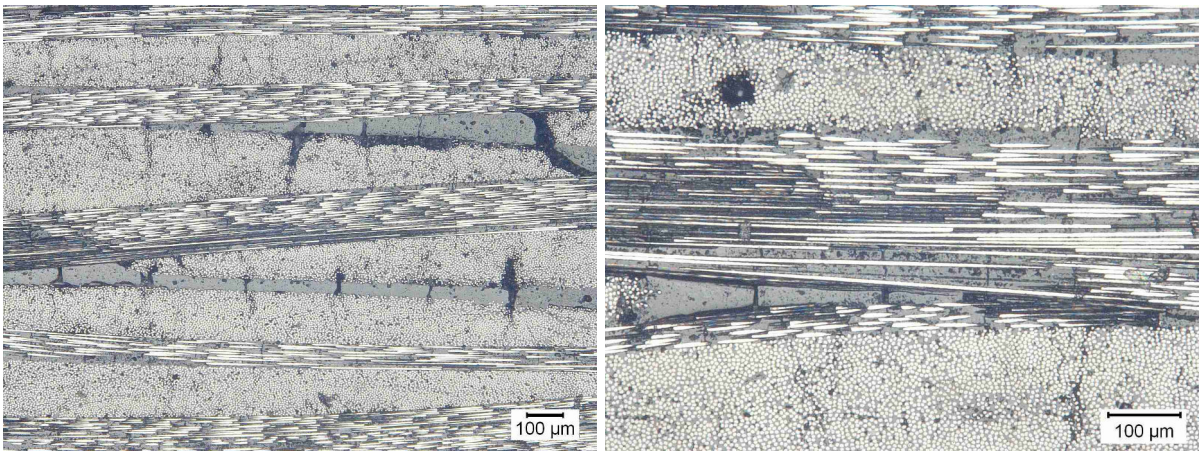
Les valeurs estimées de porosité ouverte augmentaient de 14% pour le matériau RD11-568 à 18,4% pour le composite RD11-569. Cette variation peut provenir de l'augmentation de la quantité de micro-fissures matricielles ou de celle des micro-porosités aux interfaces fibres/matrice. Comme nous l'avons vu précédemment, la forme de ces micro-porosités est allongée. Ces porosités sont donc connectées à la surface de l'échantillon et comprises dans les estimations de

la porosité ouverte. Les valeurs de masse volumique vraie suggéraient une augmentation de la porosité fermée. Elle pourrait provenir des micro-fissures non débouchantes sur la surface de l'échantillon, des autres micro-porosités fermées aux interfaces et du volume croissant des nano-porosités.

Ainsi, lorsque le composite est élaboré à partir du procédé prepreg 2, sa microstructure est modifiée dans les espaces inter et intra-mèches, par rapport à celle d'un composite mis en œuvre par le procédé prepreg 1.

4.1.2.2 Impact du taux de dilution de la résine RD10-603 sur la microstructure du composite : les nuances RD11-570 à RD11-574

La figure 4.7 montre des micrographies optiques de la plaque RD11-572. Elles présentent une microstructure similaire à celle de la plaque RD11-569. Des observations similaires ont été réalisées sur l'ensemble des composites et la variation du taux de dilution de la résine ne semble pas impacter la microstructure des espaces inter-mèches des composites.



(a) (b)

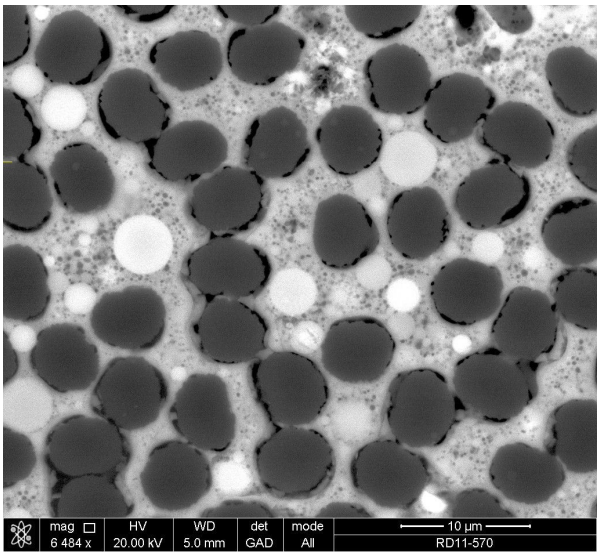
FIGURE 4.7 – Observations par microscopie optique du matériau RD11-572, élaboré par le procédé prepreg 2 avec une résine diluée à 3%pds

La figure 4.8 présente des micrographies MEB des matériaux RD11-570, RD11-572 et RD11-574, dont le précurseur de la matrice a été dilué respectivement à 1%pds, 3%pds et 5%pds.

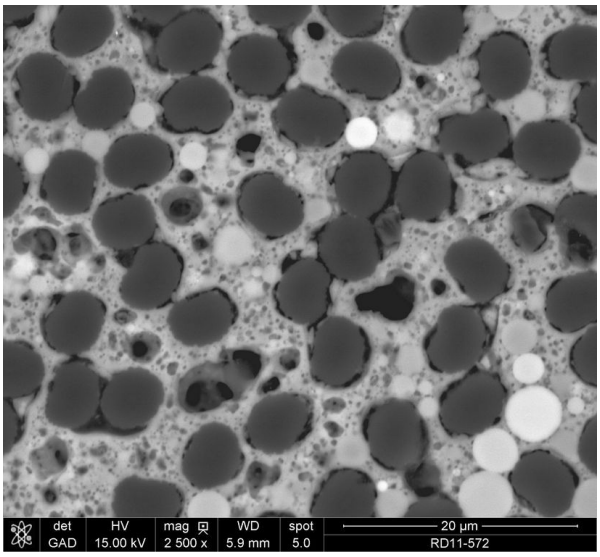
La microstructure des espaces intra-mèches de la plaque **RD11-570** (figure 4.8 (a)) est proche de celle de la plaque RD11-569. Les micro-porosités sont toujours principalement situées aux interfaces fibre/matrice. Les mesures de triple pesée ont montré que les valeurs de porosité ouverte et de masses volumiques sont proches pour les plaques RD11-569, RD11-570 et RD11-571. Elles sont donc en accord avec les observations MEB réalisées. Les observations de la plaque RD11-571 n'ont pas été réalisées mais nous pouvons supposer que la microstructure des espaces intra-mèches de la plaque **RD11-571** est proche de celle des plaques RD11-569 et RD11-570.

La micrographie MEB de la plaque **RD11-572** est présentée sur la figure 4.8 (b). Le réseau de micro-porosités à l'interface fibre/matrice est toujours présent. Cependant, des micro-porosités apparaissent en quantité importante **dans la matrice**, ce qui confère à la matrice une nouvelle microstructure. Ces observations montrent la progression de la quantité et du volume total des micro-porosités des espaces intra-mèches, et sont en accord avec l'augmentation de la valeur estimée de porosité ouverte.

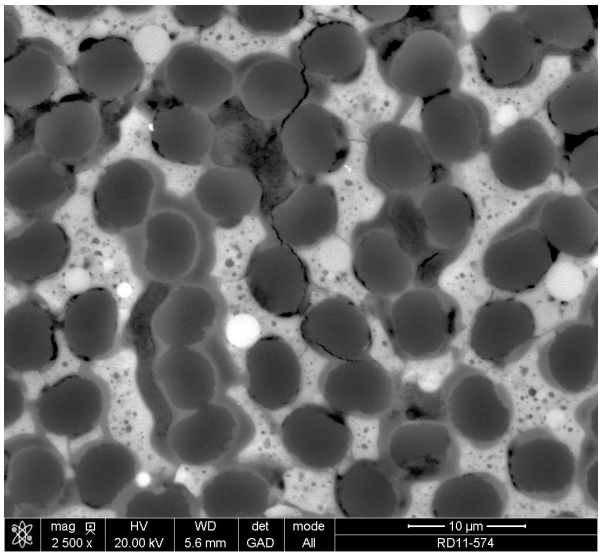
La figure 4.8 (c) de la plaque **RD11-574** montre toujours le réseau de micro-porosités à l'interface fibre/matrice. Cependant, les micro-porosités présentes dans la matrice sont moins fréquemment observables par rapport à la nuance de composite RD11-572. Le volume des micro-porosités aux interfaces s'est accrue conduisant à leur coalescence. Des groupes de fibres isolés



(a) RD11-570 (prepreg 2, 1%pds)



(b) RD11-572 (prepreg 2, 3%pds)



(c) RD11-574 (prepreg 2, 5%pds)

FIGURE 4.8 – Microstructure d'un espace intra-mèche des plaques fabriquées à partir d'une résine diluée (a) à 1%pds, (b) à 3%pds et (c) à 5%pds.

de la matrice sont observables. Ces observations sont cohérentes avec les interprétations des résultats de triple pesée. La porosité ouverte totale des composites augmentait avec le taux de dilution de la résine de 3%pds à 5%pds et l'évolution de la masse volumique vraie montrait que les porosités avaient tendance à se connecter et à s'ouvrir avec l'augmentation du taux de dilution de 3%pds à 5%pds.

La variation du taux de dilution ne semble pas impacter la microstructure des espaces inter-mèches des composites. La microstructure des espaces intra-mèches est peu influencée par le taux de dilution jusqu'à 2%pds. À partir d'un taux de dilution de 3%pds, les micro-porosités, toujours observées aux interfaces fibre/matrice, sont localisées au sein même de la matrice. Avec l'augmentation du taux de dilution, les porosités ont tendance à coalescer.

Des observations complémentaires par **tomographie aux rayons X** ont été réalisées sur les matériaux RD11-568 et RD11-572. Le principe de la méthode et les résultats obtenus sont présentés en annexe dans le paragraphe C.1 (page 211). Les micro-fissures matricielles sont

bien observables sur les deux échantillons testés mais plus visibles pour l'échantillon issu de la plaque RD11-572. Le pas de fissuration est bien constant et en comptant les intervalles entre les fissures, il est possible de l'estimer à environ 100 μm. La méthode se révèle très intéressante pour l'observation à cœur des matériaux sans avoir besoin d'une préparation préalable. Cependant, elle se révèle peu intéressante, dans notre cas, pour estimer la quantité de porosité. Les volumes qu'il est possible d'analyser ne sont pas représentatifs du matériau et la sensibilité de la mesure n'est pas suffisante pour prendre en compte les micro et nano-porosités de la matrice. Les résultats ne justifient pas un investissement supplémentaire.

4.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à température ambiante

Ce paragraphe présente les propriétés mécaniques des matériaux à **température ambiante** : en traction, en flexion 3-points, en flexion 3-points sur appuis rapprochés et par résonance acoustique.

4.1.3.1 Essais de traction

Les fibres longitudinales sont celles soumises à un chargement de traction lors des essais mécaniques. Les fibres transversales sont perpendiculaires à l'axe de traction.

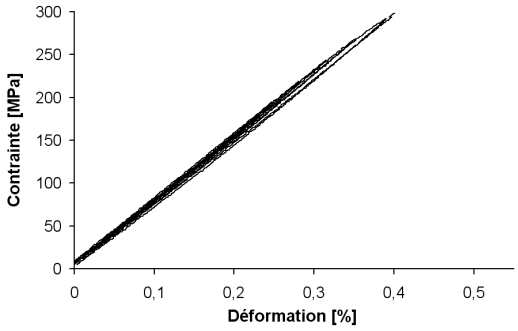
La figure 4.9 présente un exemple de courbe de comportement en traction, pour chaque nuance de matériau étudiée dans cette partie. La figure 4.10 présente la valeur, moyennée à partir de trois essais, du module d'élasticité initial, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement en contrainte et de la déformation à la rupture. Les barres d'erreur représentent les écarts types.

Les matériaux RD11-568, RD11-569, RD11-570 et RD11-571 ont un **comportement linéaire élastique fragile** et présentent parfois un très léger domaine non linéaire juste avant la rupture. Lorsque le taux de dilution de la résine atteint 3%pds ou plus, le comportement en traction est modifié. Il est tout d'abord linéaire élastique. Ensuite, il devient non linéaire et des déformations irréversibles apparaissent. Les boucles de déchargement-rechargement sont étroites. Le comportement peut maintenant être qualifié de **quasi-fragile** pour les composites RD11-572, RD11-573 et RD11-574.

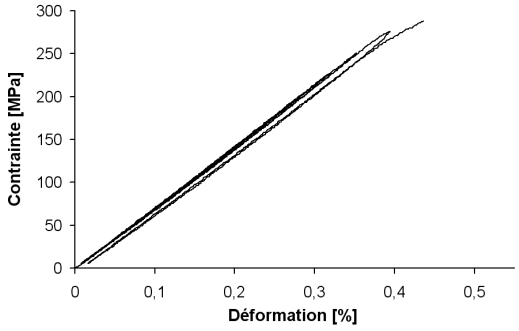
Le **module d'élasticité** du matériau RD11-568, fabriqué par le procédé prepreg 1, vaut 76 GPa. Pour la nuance RD11-569, lorsque le procédé prepreg 2 est utilisé sans diluer la résine, nous pouvons observer une diminution du module d'élasticité moyen qui vaut alors 70 GPa. Cette valeur n'évolue pas significativement jusqu'à un taux de dilution de 4%pds. Pour un taux de dilution de 5%pds, le module chute à 65 GPa. Le module d'élasticité initial, comme expliqué dans le chapitre 1, est lié, par la loi des mélanges, aux fractions volumiques de fibres et de matrice et à leurs modules d'Young respectifs. Nous avons vu que la fraction volumique de fibres est constante pour tous les matériaux. La nature des fibres ne subit pas de modification d'un composite à l'autre. Les tendances du module d'élasticité initial du composite à diminuer sont liées aux évolutions du module d'Young de la matrice, qui diminue avec l'augmentation de la quantité de porosité du matériau.

La **contrainte à la rupture** varie peu pour les différentes nuances de matériaux, sauf pour les plaques RD11-573 et D11-574 où la valeur de la contrainte diminue significativement. Pour tous les essais, les éprouvettes de ces deux nuances de matériaux ont rompu dans les talons et les valeurs de contrainte et déformation à la rupture ne sont donc pas représentatives des performances des matériaux. La rupture au niveau des talons est peut-être due à un endommagement des matériaux lors du serrage des mors.

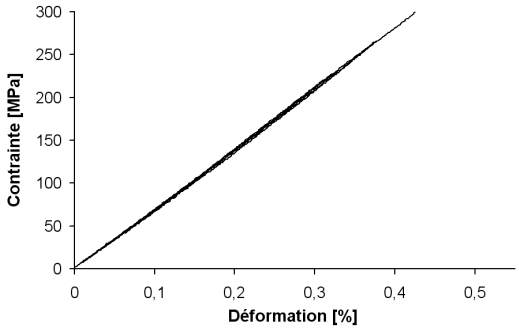
La **déformation à la rupture** moyenne varie faiblement de 0,32% à 0,41% pour toutes les nuances de matériaux, sauf pour la plaque RD11-572 où elle atteint presque la valeur de 0,5%. Les plaques RD11-573 et RD11-574 devraient sûrement afficher une déformation à la rupture



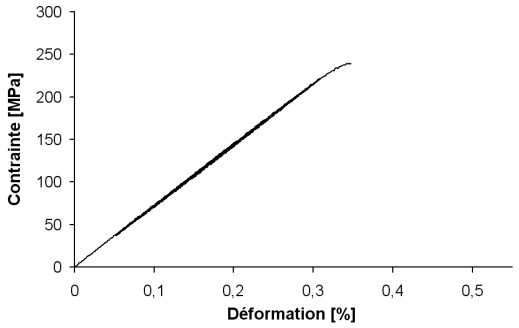
(a) RD11-568 (prepreg 1, 0%pds)



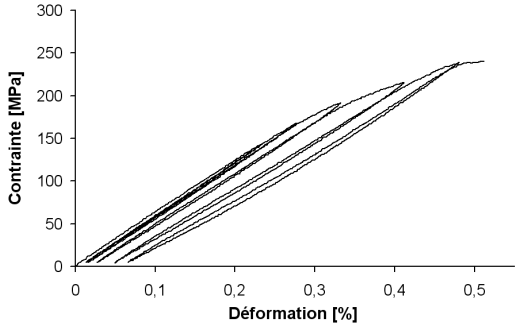
(b) RD11-569 (prepreg 2, 0%pds)



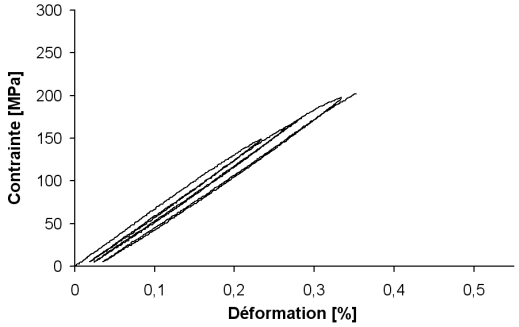
(c) RD11-570 (prepreg 2, 1%pds)



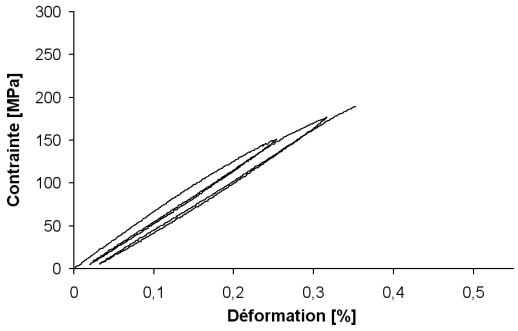
(d) RD11-571 (prepreg 2, 2%pds)



(e) RD11-572 (prepreg 2, 3%pds)

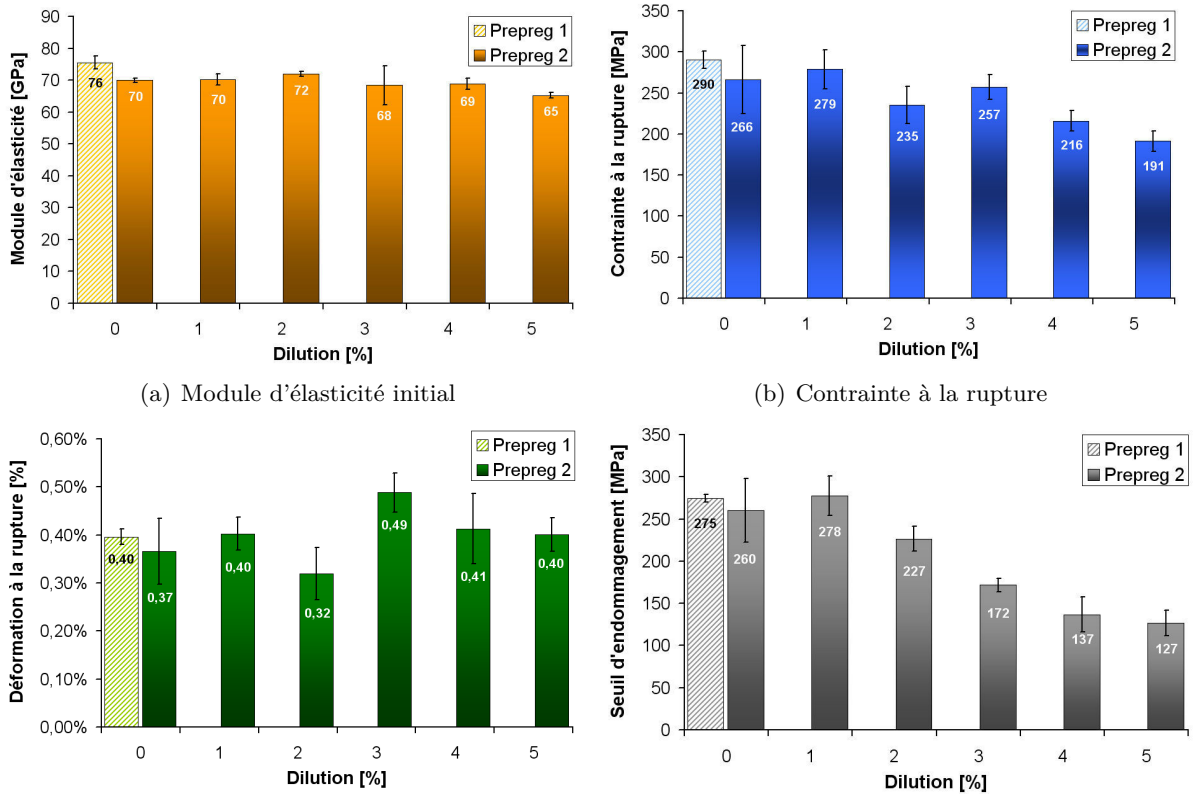


(f) RD11-573 (prepreg 2, 4%pds)



(g) RD11-574 (prepreg 2, 5%pds)

FIGURE 4.9 – Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante



(a) Module d'élasticité initial

(b) Contrainte à la rupture

(c) Déformation à la rupture

(d) Seuil d'endommagement

FIGURE 4.10 – Propriétés mécaniques en traction et à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux

plus importante car, comme expliqué précédemment, leur mode de rupture, à proximité des talons, conduit à des valeurs sous-estimées.

Le **seuil d'endommagement** en contrainte est relativement élevé et proche de la contrainte à la rupture pour les matériaux RD11-568, RD11-569, RD11-570 et RD11-571. Ceci illustre le comportement fragile. Pour les nuances RD11-572, RD11-573 et RD11-574, le seuil d'endommagement s'éloigne de la contrainte à la rupture et sa valeur diminue d'autant plus que le taux de dilution augmente. La figure 4.11 permet d'observer ces tendances. Elle compare la contrainte à la rupture et le seuil d'endommagement pour les matériaux fabriqués par le procédé prepreg 2.

Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques proches des valeurs publiées dans la littérature. Par exemple, dans l'article de revue bibliographique de Papakonstantinou et al., plusieurs composites à matrice céramique et à renfort de plis UD orientés à 0°/90° sont comparés [Papakonstantinou *et al.*, 2001]. Les contraintes à la rupture en traction sont comprises entre 220 et 420 MPa et les modules d'élasticité entre 64 et 230 GPa. Un renfort de plis tissés donne théoriquement des propriétés plus faibles qu'un renfort de plis non tissés, pour ce type de sollicitation, mais les résultats obtenus pour le composite RD11-568 sont dans la gamme de valeurs recensées dans cet article. Dans les résultats rapportés, seuls les composites carbone/carbone présentent un comportement élastique fragile [Hatta *et al.*, 2001] [Dhami *et al.*, 1995].

La mise en œuvre par le procédé prepreg 1, avec une résine non diluée, permet d'élaborer un matériau au comportement fragile avec de bonnes propriétés mécaniques. La mise en œuvre par le procédé prepreg 2, au lieu du procédé prepreg 1, conduit à une diminution des propriétés mécaniques moyennes mais qui reste peu significative. La dilution de la résine, avant mise en œuvre, impacte faiblement le module d'élasticité et la contrainte à la rupture. Lorsque le taux de dilution atteint 3%pds, les matériaux ont un comportement quasi-fragile et une capacité de

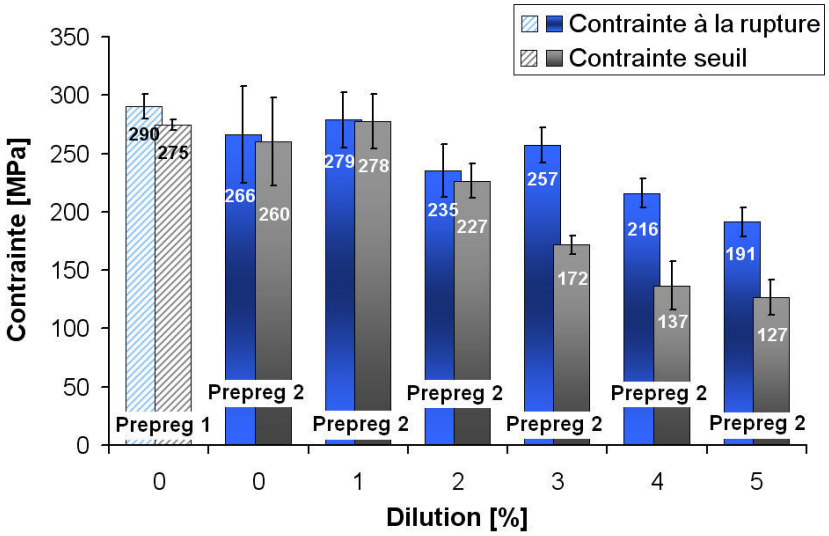


FIGURE 4.11 – Comparaison des valeurs de contrainte à la rupture et du seuil d'endommagement pour les matériaux fabriqués par prepreg 2

déformation plus importante.

Le **faciès de rupture** d'une éprouvette issue de la plaque **RD11-568**, présenté sur la figure 4.12, montre que les fibres sont dépourvues de matrice à leur surface et confirme l'hypothèse d'interface faible entre la matrice et les fibres de carbone de « nuance 1 ». Nous pouvons observer aussi une rupture plutôt franche des fibres et de la matrice avec de faibles longueurs de déchaussement, caractéristiques d'un comportement mécanique fragile en traction.

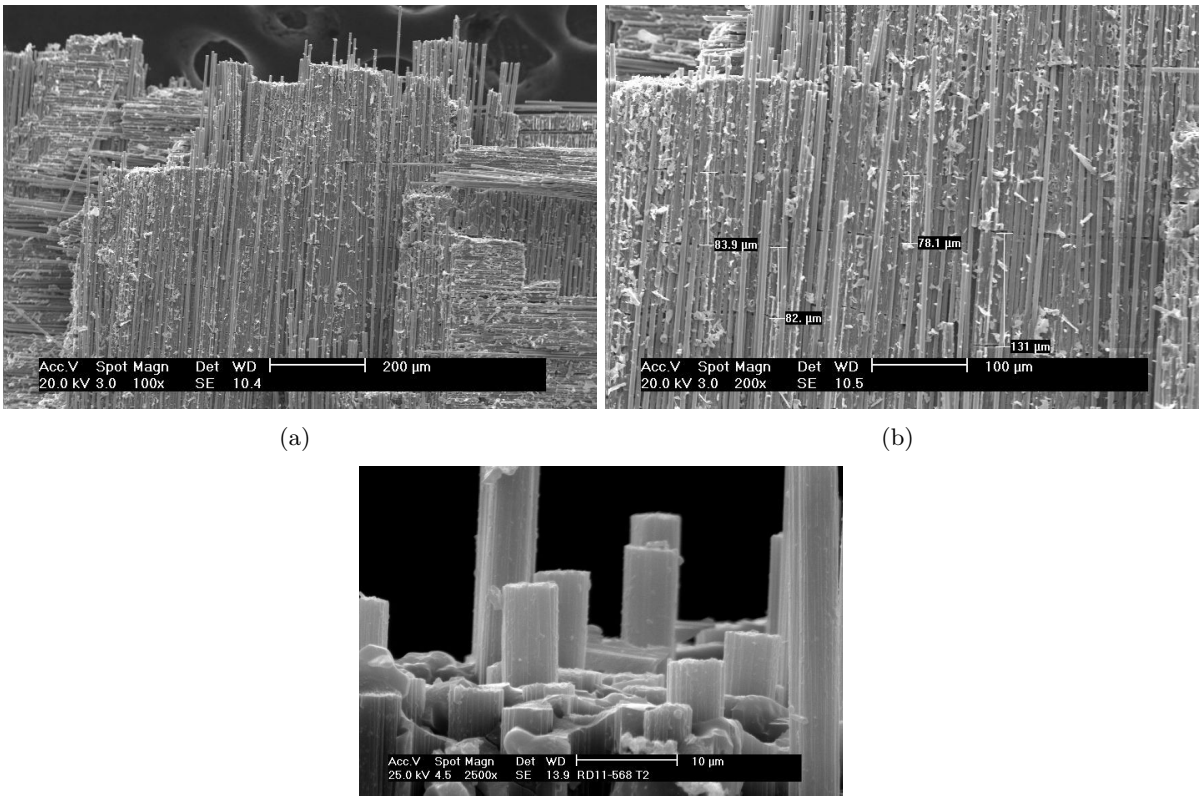
L'observation des faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque **RD11-569** a montré que les longueurs de déchaussement sont plus importantes dans ce composite que pour la nuance RD11-568. Les déchaussements de fibres sont probablement pilotés par les micro-porosités de forme allongée situées aux interfaces fibre/matrice.

La figure 4.13 montre que le faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque **RD11-572** présente des longueurs de déchaussement de fibres beaucoup plus importantes que ce qui a pu être observé sur le faciès d'une éprouvette issue de la plaque RD11-568. Les déchaussements de fibres peuvent être considérés comme directement liés aux micro-porosités de forme allongée qui se situent aux interfaces. Mais nous pouvons aussi considérer que, dans ce cas, des mécanismes de propagation des décohésions aux interfaces ont bien lieu.

Les **faciès de rupture** des éprouvettes, observés à l'**échelle macroscopique**, sont présentés et commentés dans l'annexe C dans le paragraphe C.3 (page 218). Ils reflètent bien l'évolution des longueurs de déchaussement observées ci-dessus. La rupture est plus franche pour l'éprouvette RD11-568.

Les longueurs de déchaussement des éprouvettes issues de la plaque RD11-568 sont faibles et caractéristiques d'un comportement fragile. Celles des éprouvettes issues de la plaque RD11-569 sont plus importantes. Ceci est probablement lié à la quantité plus importante de micro-porosités localisées aux interfaces fibre/matrice dans ce composite. Le faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque RD11-572 présente des longueurs de déchaussement de fibres beaucoup plus importantes que ce qui a pu être observé sur le faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque RD11-568 ou de la plaque RD11-569. Ceci est bien caractéristique du comportement fragile que possède le composite RD11-572.

Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'**une rupture fragile d'un CMC peut intervenir**



(a) (b)

(c)

FIGURE 4.12 – Observation d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque RD11-568. L'échantillon a été métallisé.

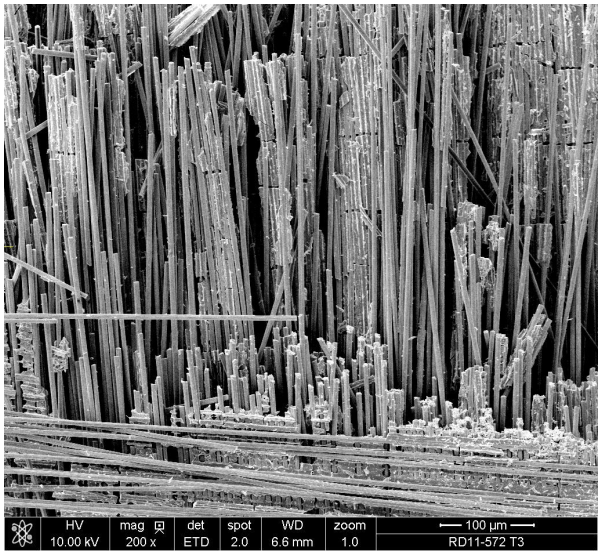


FIGURE 4.13 – Observation d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue d'une plaque RD11-572. L'échantillon a été métallisé.

pour différentes raisons (paragraphe 1.1.1.2, page 11). La fraction volumique de fibres présentes au sein du matériau peut être trop faible pour pouvoir résister à la surcharge entraînée par la première fissure matricielle. Ce cas ne s'applique pas ici car le taux volumique de fibres est constant pour toutes les nuances de matériaux et trois d'entre eux n'ont pas un comportement fragile. L'adhésion interfaciale peut ne pas être adaptée et être trop forte. Les différentes observations réalisées nous ont conduit à conclure que l'interface entre les fibres de nuance 1 et la matrice est faible. La matrice a un module d'Young négligeable devant celui du renfort dès le début de la sollicitation du composite. Les évolutions du module d'élasticité initial du composite laissent supposer que le module d'Young de la matrice diminue lorsque le taux de dilution augmente. Or un comportement non fragile est observé pour les nuances élaborées à partir d'une résine diluée à plus de 3%pds. Nous ne sommes pas dans ce troisième et dernier cas non plus et la matrice vitrocéramique n'a donc, a priori, aucune capacité d'endommagement pour les composites RD11-568, RD11-569, RD11-570 et RD11-571.

Cependant, nous avons observé sur le faciès de rupture d'éprouvettes issues de la plaque RD11-568, des micro-fissures matricielles perpendiculaires à la direction de traction (4.12 (b)). Le pas de fissuration varie faiblement autour de $100\,\mu m$. Ces fissures ont aussi été observées parallèlement à la direction de traction. Ces dernières ne pouvant résulter d'un endommagement de la matrice lors de l'essai de traction, elles correspondent a priori à l'endommagement initial de la matrice observé dans le paragraphe décrivant la microstructure du matériau. Le pas de ces micro-fissures mesuré correspond bien à celui observé avant la sollicitation des échantillons. De plus, l'évolution du pas de fissuration de la matrice montre qu'il reste relativement constant et proche de $100\mu m$, quelle que soit la nuance du composite. Ceci confirme bien que la multi-fissuration de la matrice observée ne résulte pas de la sollicitation mécanique mais bien de l'endommagement initial qui apparaît lors de la mise en œuvre des composites.

Le comportement fragile des composites RD11-568, RD11-569, RD11-570 et RD11-571 montre que leur capacité d'endommagement se limite à l'endommagement initial observé avant leur sollicitation. Lors du chargement, les fibres sont probablement localement surchargées au niveau des micro-fissures. La rupture du composite intervient lorsqu'une fissure se crée dans la matrice. L'énergie emmagasinée dans le composite pendant l'essai est telle que quasiment toutes les fibres rompent en même temps.

Nous avons vu sur la figure 4.4, qui présentait la microstructure du composite RD11-568, que les espaces inter et intra-mèches sont correctement imprégnés, que le composite présente deux classes de porosités, une nanoporosité présente dans la matrice, ainsi qu'une micro-porosité préférentiellement située aux interfaces fibre/matrice et que des décohésions aux interfaces sont observées sur des échantillons non sollicités.

Les observations microscopiques du composite RD11-569 (figure 4.6) ont montré que la quantité de micro-porosités aux interfaces fibre/matrice augmente légèrement. Ceci pourrait être responsable de la faible diminution des propriétés mécaniques observée. En particulier, la surface totale d'interface dans le matériau diminue et le chargement est moins bien réparti entre les fibres et la matrice. Enfin, la modification de la structure de la matrice constatée dans les espaces inter-mèches ne semble pas impacter le comportement mécanique en traction.

Les microstructures des matériaux RD11-569, RD11-570 et RD11-571 étant similaires, il semble normal que le comportement mécanique et les propriétés soient proches. Nous pouvons cependant remarquer que les propriétés mécaniques varient en relation directe avec la porosité ouverte mesurée sur chaque matériau. Plus la porosité ouverte est faible, plus les valeurs moyennes de la contrainte et de la déformation à la rupture sont élevées. Nous rappelons que les valeurs de porosité ouverte sont respectivement de 18,4%, 17,3% et 18,9% pour les matériaux RD11-569, RD11-570 et RD11-571.

Les observations MEB des composites RD11-572 et RD11-574 (figures 4.8 (b) et (c)) montrent que, lorsque le composite est élaboré avec une résine diluée à plus de 3%pds, les deux classes de porosités (nanométrique dans la matrice et micrométrique aux interfaces fibre/matrice) sont toujours présentes. Les micro-porosités aux interfaces sont plus nombreuses et de taille plus

importante lorsque le taux de dilution augmente et des groupes de fibres s'isolent de la matrice. De plus, des micro-porosités dans la matrice elle-même apparaissent. C'est a priori cette micro-structure particulière qui conduit à un comportement mécanique différent. Les micro-porosités de la matrice modifient la propagation des micro-fissures matricielles, favorisant les bifurcations et ramifications. La matrice devient capable de s'endommager. La rupture brutale est empêchée. De plus, le mouvement des fibres isolées de la matrice par les micro-porosités aux interfaces est permis et peut contribuer à l'augmentation de la capacité de déformation du matériau.

Nous pouvons supposer que les valeurs de contrainte et déformation à la rupture pour les composites RD11-573 et RD11-574 seraient inférieures à celles du composite RD11-572 car la quantité de micro-porosité aux interfaces est croissante et le transfert de charge est moins efficace. De plus, la diminution de la valeur du seuil d'endommagement avec l'augmentation du taux de dilution permet de conclure que la matrice est moins résistante à l'endommagement avec l'augmentation du taux de dilution.

La figure 4.14 présente l'évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte. Ce rapport est présenté pour une seule éprouvette testée pour chaque nuance de matériau. Il est bien visible que la capacité d'endommagement est restreinte jusqu'à ce que les composites soient issus d'une résine diluée à 3%pds ou plus. Et, pour un même niveau de contrainte, l'endommagement est plus important lorsque le taux de dilution augmente.

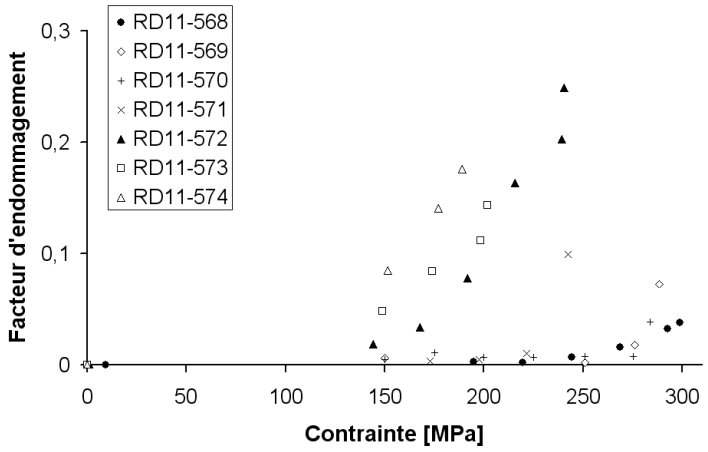
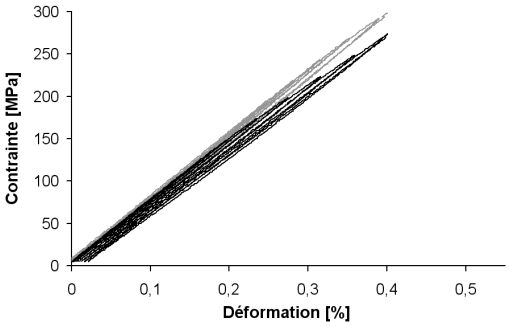


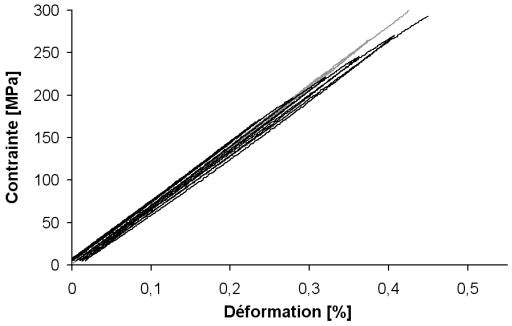
FIGURE 4.14 – Évolution du facteur d'endommagement de toutes les nuances de composites fabriqués par stratification de plis-préimprégnés

La dilution du précurseur de la matrice permet, à partir d'un taux de dilution 3%pds, d'obtenir un composite tolérant à l'endommagement ayant une capacité de déformation, sans impacter les valeurs de module d'élasticité et de contrainte à la rupture. Les mécanismes d'endommagement supposés sont la micro-fissuration matricielle et les décohésions aux interfaces fibre/matrice. Nous pouvons aussi supposer l'existence de frottements au niveau des décohésions fibre/matrice qui permettraient le transfert progressif du chargement des fibres à la matrice. Ceci expliquerait que les propriétés mécaniques ne sont pas abaissées par rapport aux composites dont la matrice est issue d'une résine diluée à 2%pds ou moins et élaborés par procédé prepreg 2.

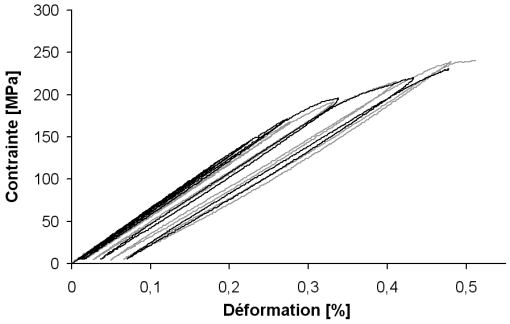
Une éprouvette supplémentaire, pour les nuances RD11-568, RD11-570, RD11-572, RD11-573 et RD11-574, a été testée à température ambiante après avoir subi un **vieillissement thermique** de 100 heures à 300°C. La figure 4.15 présente les courbes de comportement superposées à celles obtenues sans vieillissement. Les résultats concernant la valeur du module d'élasticité,



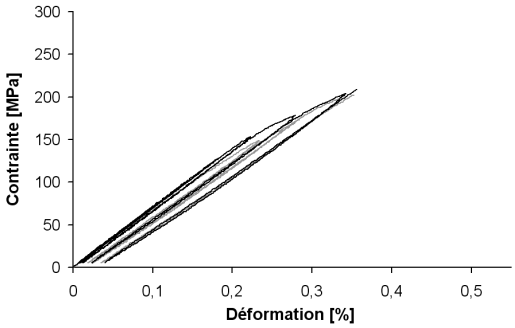
(a) RD11-568 (prepreg 1, 0%pds)



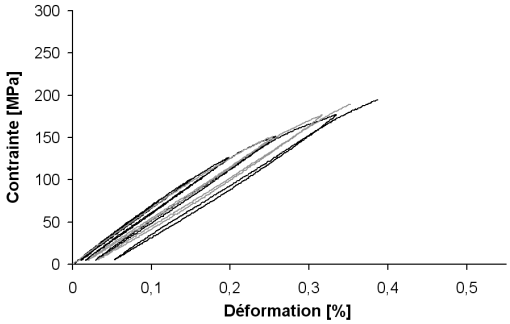
(b) RD11-570 (prepreg 2, 1%pds)



(c) RD11-572 (prepreg 2, 3%pds)



(d) RD11-573 (prepreg 2, 4%pds)



(e) RD11-574 (prepreg 2, 5%pds)

FIGURE 4.15 – Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante pour une éprouvette ayant subi un vieillissement thermique de 100 heures à 300°C (en noir) superposées aux courbes des éprouvettes non vieillies (en gris). Les éprouvettes issues des plaques RD11-573 et RD11-574 ont rompu dans les talons.

des contraintes et déformation à la rupture et du seuil d'endommagement sont donnés, à titre indicatif, dans l'annexe C dans le paragraphe C.5 (page 220).

Le vieillissement thermique a un impact visible sur les courbes de comportement uniquement pour les matériaux qui montraient un comportement linéaire élastique fragile. En effet, pour ces matériaux, des déformations irréversibles apparaissent et le comportement devient légèrement non linéaire avec un seuil d'endommagement voisin de 160 MPa. Nous avons vu dans le chapitre 1 (paragraphe 1.1.1.2.4, page 16) que différentes causes peuvent être à l'origine des déformations permanentes. Elles peuvent provenir d'une déformation liée au relâchement de contraintes thermiques internes. En effet, certaines contraintes peuvent s'être accumulées pendant le vieillissement. Les déformations permanentes peuvent aussi provenir d'une déformation due à l'impossibilité de refermeture complète des micro-fissures. Cependant, étant donné les niveaux de température auxquels le composite est soumis pendant la post-cuisson, l'apparition de nouvelles micro-fissures lors du vieillissement thermique est peu probable. Enfin, une dernière cause de l'existence de déformations permanentes provient de déformations induites par les mécanismes de frottements aux interfaces. Le vieillissement thermique a pu entraîner la propagation des décohésions aux interfaces ce qui provoque l'augmentation des mécanismes de frottement pendant le chargement du composite. La propagation des décohésions pourrait avoir eu lieu suite à l'oxydation des fibres de carbone même si aucune piqûre d'oxydation n'a été clairement observée sur les fibres après le vieillissement des composites.

Le vieillissement thermique des éprouvettes n'a pas d'influence significative sur le comportement mécanique en traction des composites, pour les conditions de vieillissement considérées. Le faible endommagement supplémentaire observé, et attribué au vieillissement thermique, reste faible par rapport à celui occasionné par la sollicitation mécanique.

4.1.3.2 Essais de flexion 3-points

Une seule éprouvette par nuance de matériau a été testée en flexion 3-points à température ambiante, en raison de la quantité limitée de matière disponible. Aussi, les résultats sont à considérer avec précautions. Un exemple de courbe obtenue pour une éprouvette issue de la plaque RD11-568 et pour une autre issue de la plaque RD11-574 est présenté sur la figure 4.16. Elle représente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation calculées au niveau de la face inférieure de l'éprouvette au milieu de la portée, comme expliqué dans le chapitre 2. Les courbes de ces 2 plaques bornent l'ensemble des courbes obtenues pour chaque nuance de composites.

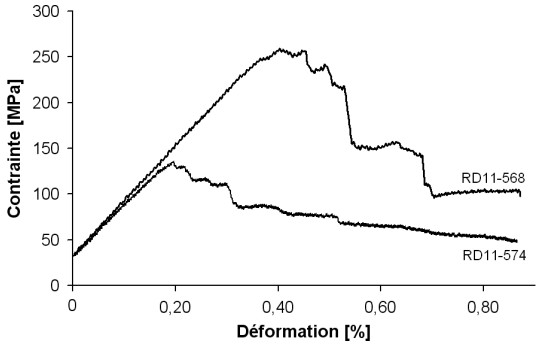
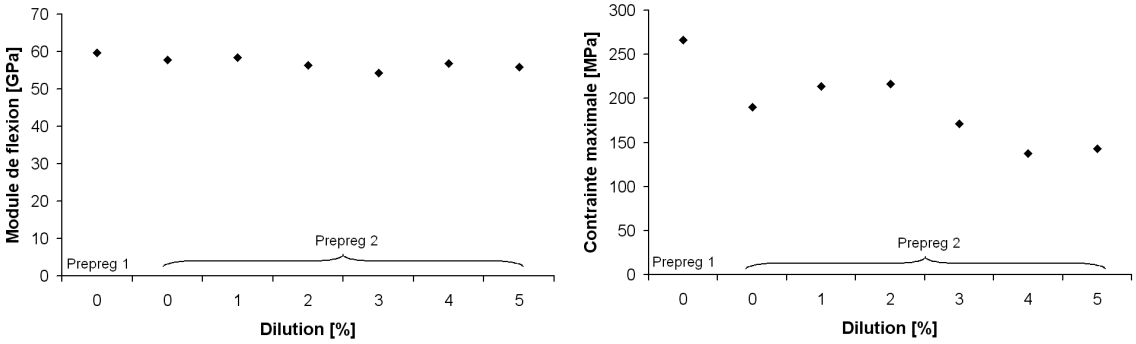


FIGURE 4.16 – Exemple de courbes de comportement en flexion 3-points obtenues lors d'essais réalisés à température ambiante

Nous pouvons remarquer que les courbes sont linéaires jusqu'à ce que le chargement maximum soit atteint. Ensuite, la contrainte décroît. Nous constatons que le chargement maximal est atteint pour une déformation plus faible pour la plaque RD11-574 que pour la plaque RD11-568.

La capacité de déformation en flexion est donc plus faible pour la plaque RD11-574, par rapport à la plaque RD11-568. Ceci est probablement lié à la quantité de porosité plus importante dans ce composite. De plus, nous observons des décroissances de plus fortes amplitudes pour la nuance RD11-568 par rapport à la nuance RD11-574. Elles correspondent à la libération de l'énergie emmagasinée par l'éprouvette. Elles peuvent être liées aux ruptures fragiles des mèches de fibres. Il peut aussi se produire des phénomènes de délaminage entre les plis de tissu qui sont de plus en plus probables avec l'augmentation du taux de porosité du composite.

La contrainte maximale atteinte est identifiée sur chaque courbe. Le module de flexion est calculé, comme précisé dans le chapitre 2, en fonction des dimensions de l'éprouvette, de la portée et de la pente de la tangente à la partie linéaire initiale de la courbe force/flèche. Les valeurs de la contrainte maximale en flexion et du module sont représentées sur la figure 4.17.



(a) Module de flexion (b) Contraintes maximales en flexion

FIGURE 4.17 – Propriétés mécaniques en flexion à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux

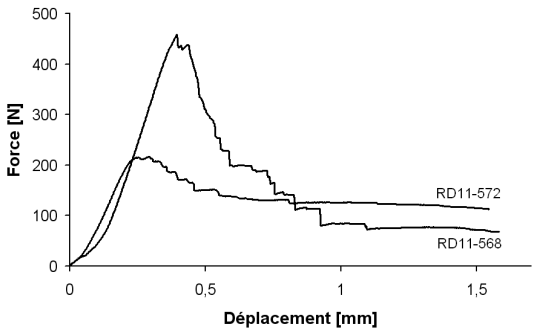
Nous pouvons remarquer que le **module de flexion** est relativement constant entre 60 GPa et 55 GPa, avec une légère tendance à diminuer avec le changement de procédé et l'augmentation du taux de dilution du précurseur de la matrice. Ces valeurs de module sont inférieures à celles qui ont été obtenues en traction et qui étaient comprises entre 75 GPa et 65 GPa. Les évolutions sont cependant proches de celles observées en traction et confirment que l'augmentation de la porosité conduit à une légère diminution du module du composite.

La **contrainte maximale en flexion** vaut 266 MPa pour la nuance RD11-568. Elle décroit quand le procédé prepreg 2 est utilisé. Elle reste relativement constante autour de 200 MPa pour les nuances de matériaux RD11-569, RD11-570 et RD11-571 avec une valeur plus faible pour la nuance RD11-569. Ensuite, la contrainte décroît avec l'augmentation du taux de dilution du précurseur de la matrice. Elle atteint 140 MPa pour le taux de dilution le plus élevé. L'évolution de la contrainte traduit, au moins en partie, celle de la surface d'interface fibre/matrice. Une contrainte importante traduit une surface d'interface étendue et un transfert de charge entre les fibres et la matrice efficace. L'évolution observée pour la contrainte maximale en flexion correspond à celle du seuil d'endommagement en traction. Ces deux valeurs correspondent à la fin du domaine linéaire de chaque courbe.

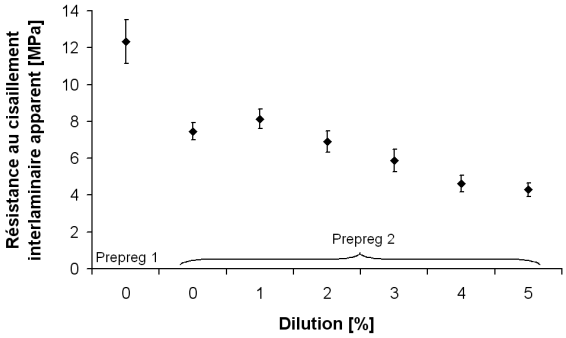
4.1.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés

La figure 4.18 présente un exemple de courbe force/déplacement, les valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire apparent et une image prise pendant un essai. Ici, cinq éprouvettes ont été testées par nuance de composite et les barres de dispersions représentent l'écart type entre les résultats. Toutes les nuances ont donné des ruptures par délaminage. Ces valeurs serviront de référence pour les essais qui seront réalisés sur les plaques faites par LRI et RTM.

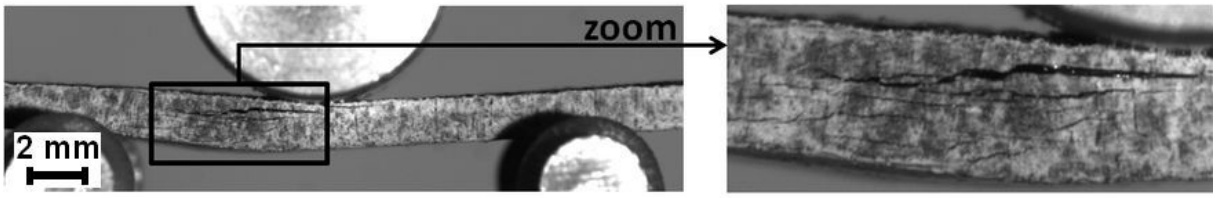
Les courbes sont linéaires lors du chargement. La portion linéaire est précédée par une inflexion de la courbe et correspond à un artefact de mesure lié à la mise en place de l'appareillage



(a) Courbe force/déplacement



(b) Valeurs de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour chaque nuance de matériaux



(c) Image prise pendant un essai sur une éprouvette issue de la plaque RD11-568

FIGURE 4.18 – Comportement et propriétés en flexion 3-points sur appuis rapprochés à température ambiante, pour toutes les nuances de matériaux

d'essai. Après le chargement maximal, la courbe décroît en escaliers montrant la progressivité du délaminage des éprouvettes.

La nuance RD11-568 possède les propriétés les plus élevées avec une **résistance au cisaillement interlaminaire apparent** proche de 12,5 MPa. L'utilisation du procédé prepreg 2 conduit à la diminution de cette contrainte à 7,5 MPa pour le matériau RD11-569. Les composites RD11-570 et RD11-571 gardent une contrainte proche de celle du matériau RD11-569 avec une valeur légèrement supérieure aux autres pour la nuance RD11-570. Ensuite, la résistance diminue avec l'augmentation du taux de dilution du précurseur de la matrice et atteint 4,5 MPa pour un taux de 5%pds.

Ces résultats montrent que la résistance au délaminage entre les plis décroît avec l'augmentation du taux de dilution. Cette diminution est probablement liée à l'augmentation de la quantité de microporosités dans la matrice qui va diminuer la résistance au cisaillement interlaminaire.

4.1.3.4 Mesure du module d'élasticité par résonance acoustique

La figure 4.19 donne les valeurs moyennes des modules d'élasticité dynamiques mesurées pour chaque nuance de composite. Une seule éprouvette par nuance a été testée. Une vingtaine de mesures du module à température ambiante ont été réalisées sur chaque éprouvette. La dispersion des résultats est très faible. La plus grande valeur de l'écart type est 0,08 GPa. Les incertitudes liées aux erreurs sur les mesures de dimensions et de masses sont aussi faibles et n'excèdent pas 0,7 GPa. Pour certaines nuances de composites, quelques mesures ont été faites sur une seconde éprouvette et les résultats étaient proches entre les deux éprouvettes.

Le module varie entre 62 et 55 GPa. Nous pouvons observer une légère tendance décroissante avec le changement de procédé d'abord et l'augmentation du taux de dilution ensuite.

Les valeurs absolues et les évolutions du module dynamique sont proches de celles qui ont été observées pour le module de flexion 3-points. Ceci est cohérent car le module dynamique est identifié à partir de la fréquence du premier mode de flexion. Ainsi, nous ne considérerons plus

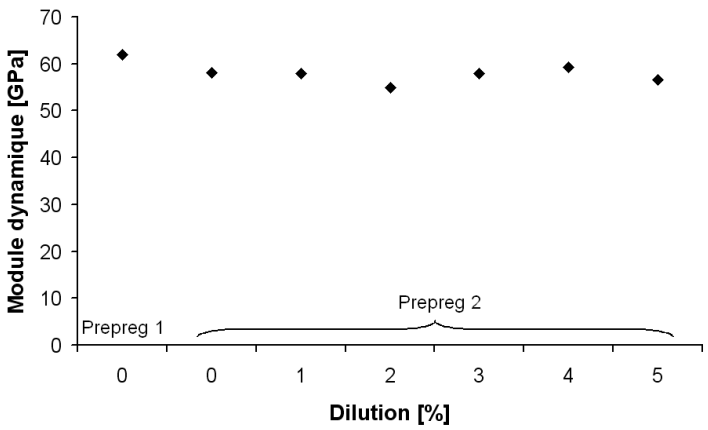


FIGURE 4.19 – Module d'élasticité dynamique mesuré à température ambiante par résonance acoustique pour toutes les nuances de matériaux

les résultats des essais de résonance en fréquence à température ambiante. Les essais de flexion 3-points étant suffisants pour estimer le module des matériaux pour ce type de configuration.

4.1.3.5 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante

Le matériau de référence RD11-568 présente un comportement en traction de type linéaire élastique fragile avec des propriétés mécaniques élevées. Il affiche aussi les propriétés les plus élevées en flexion 3-points et flexion 3-points sur appuis rapprochés.

La mise en œuvre par procédé prepreg 2 ne modifie pas le comportement mécanique en traction. Une légère diminution des propriétés mécaniques en traction, en flexion 3-points et flexion 3-points sur appuis rapprochés a été constatée. Cette évolution est probablement liée à l'évolution de la microstructure au sein des mèches de fibres du composite et notamment à l'évolution de la porosité.

L'ajout d'eau dans la résine jusqu'à 2%pds permet d'obtenir des matériaux dont les propriétés mécaniques sont similaires à celles de la plaque de référence RD11-569.

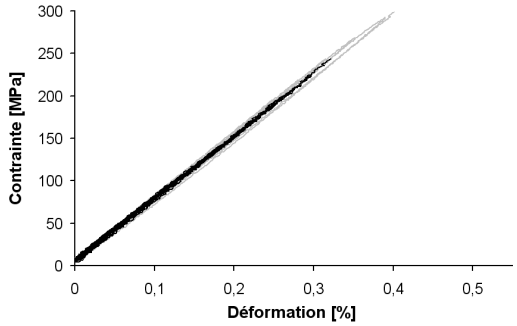
Lorsque l'ajout d'eau vaut 3%pds ou plus, les matériaux présentent un comportement en traction quasi-fragile qui traduit une tolérance à l'endommagement. Une capacité de déformation supérieure à celle des autres composites est constatée alors que les valeurs des modules d'élasticité initiaux et des contraintes à la rupture évoluent peu. Les modifications de microstructure liées à l'augmentation de la porosité du matériau se reflètent peu sur les valeurs de modules (en traction, en flexion et en résonance acoustique) mais elles peuvent être facilement constatées en observant les évolutions de la contrainte maximale en flexion 3-points et de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent en flexion 3-points sur appuis rapprochés.

4.1.4 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux en température

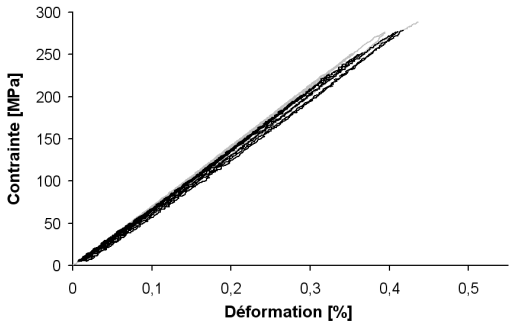
Ce paragraphe présente les propriétés mécaniques des matériaux évaluées grâce à des essais de traction, de flexion 3-points et de résonance acoustique en **température** et sous air.

4.1.4.1 Essais de traction

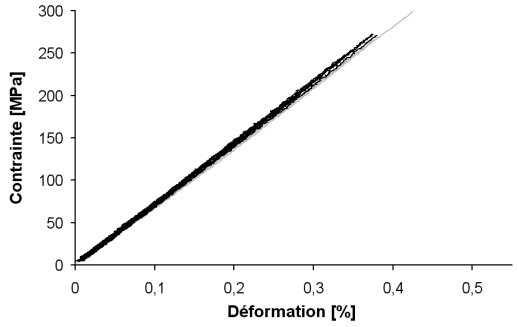
Une seule éprouvette par nuance a été testée à 350°C sauf pour les nuances RD11-569 et RD11-571 où nous disposions de deux éprouvettes. La figure 4.20 donne les courbes de comportement de chaque éprouvette superposées à celles obtenues à température ambiante.



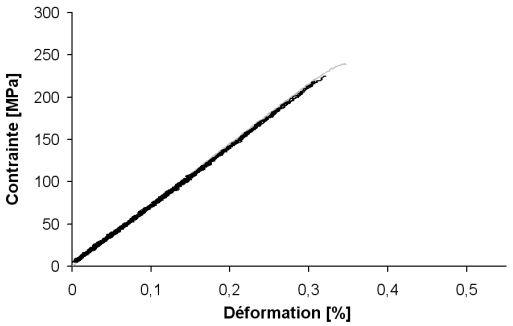
(a) RD11-568 (prepreg 1, 0%pds)



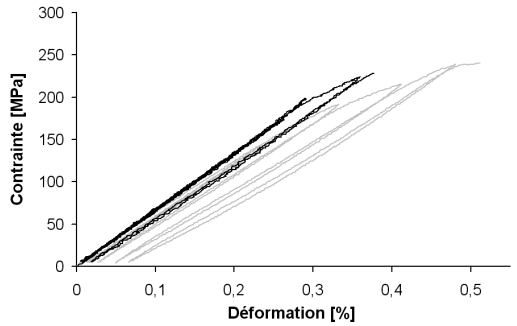
(b) RD11-569 (prepreg 2, 0%pds)



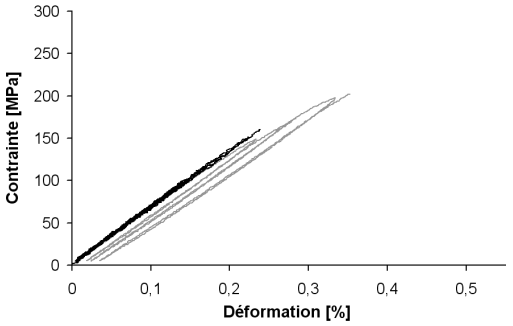
(c) RD11-570 (prepreg 2, 1%pds)



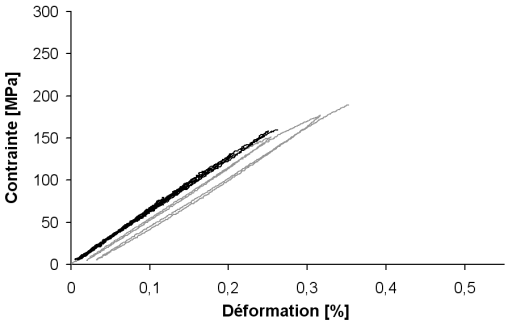
(d) RD11-571 (prepreg 2, 2%pds)



(e) RD11-572 (prepreg 2, 3%pds)



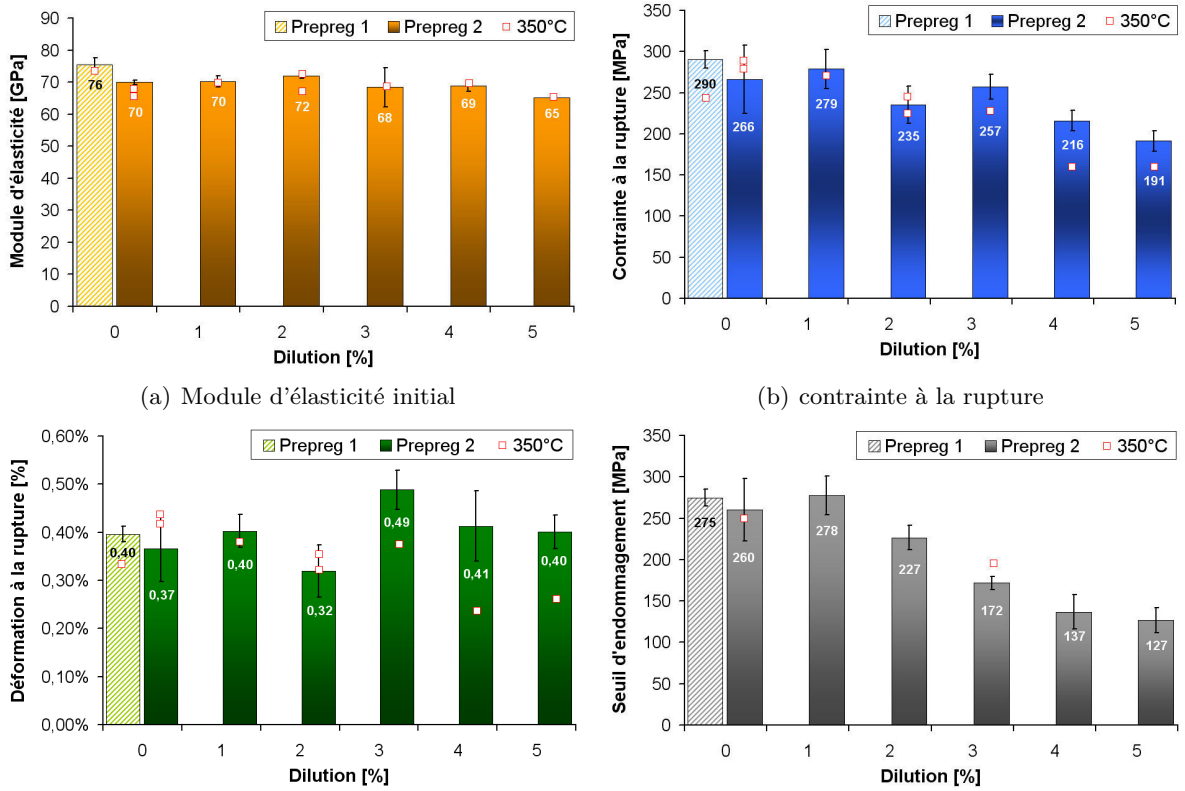
(f) RD11-573 (prepreg 2, 4%pds)



(g) RD11-574 (prepreg 2, 5%pds)

FIGURE 4.20 – Exemples de courbes de comportement en traction à 350°C (en noir) superposés aux courbes de comportement d'éprouvettes testées à température ambiante (en gris)

La figure 4.21 positionne les valeurs du module d'élasticité, de la contrainte et de la déformation à la rupture et du seuil d'endommagement identifiées à 350°C aux histogrammes présentant les propriétés mécaniques à la température ambiante.



(a) Module d'élasticité initial

(b) contrainte à la rupture

(c) déformation à la rupture

(d) Seuil d'endommagement

FIGURE 4.21 – Valeurs du module d'élasticité initial, de la contrainte et de la déformation à la rupture ainsi que du seuil d'endommagement obtenues à 350°C pour toutes les nuances de matériaux. Ces valeurs ont été ajoutées sur les histogrammes présentant les propriétés mécaniques à la température ambiante.

Les éprouvettes ont majoritairement rompu dans les talons ou à proximité de ces derniers. Cette rupture a été provoquée par les contraintes créées par le fort gradient thermique (mors froids). Ces courbes ne doivent donc par être considérées comme représentatives de l'ensemble du comportement en traction, en particulier du point de vue de la contrainte et de la déformation à la rupture. Après essai, les faciès de rupture ont été observés au MEB et aucune piqûre de corrosion des fibres n'a été observée.

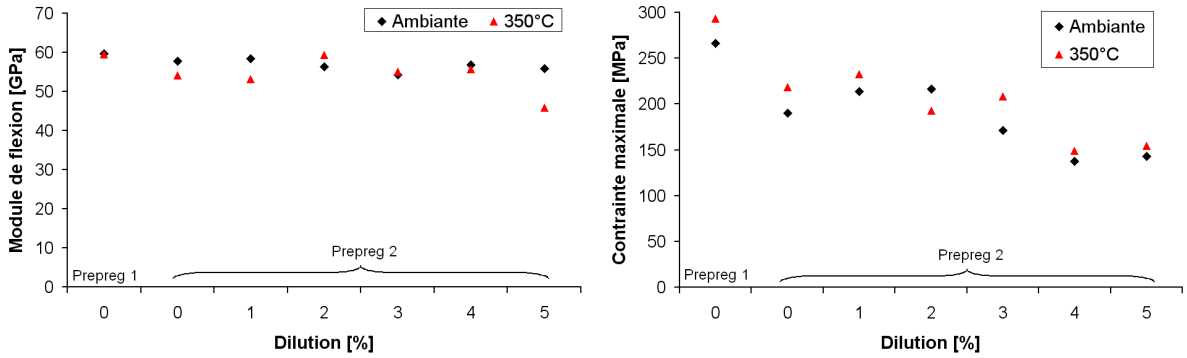
Le module d'élasticité ne semble pas influencé par la température. La zone de rupture des matériaux étant proche des talons et une seule éprouvette ayant été testée, il est difficile de conclure sur la tendance des résultats en terme de contrainte et déformation à la rupture. Enfin, il semble que le comportement non linéaire, observé à 350°C sur les matériaux RD11-572, RD11-573 et RD11-574 s'effectue à une contrainte plus élevée que lors des essais effectués à température ambiante. En effet, le seuil d'endommagement pour la nuance RD11-572 est de 195 MPa contre une valeur moyenne de 172 MPa à température ambiante. Les nuances RD11-573 et RD11-574 ne montrent pas de comportement non linéaire alors qu'elles rompent pour une contrainte de 160 MPa, qui est une contrainte supérieure au seuil d'endommagement identifié à la température ambiante.

L'apparition du comportement non linéaire à une contrainte plus élevée pourrait vraisemblablement être expliquée par la dilatation des fibres et de la matrice du composite. À 350°C, le contact fibre/matrice est rétabli aux niveaux des décohésions et les micro-fissures se referment.

Ceci pourrait permettre de retarder leur propagations et conduirait à l'apparition d'un endommagement à des contraintes plus élevées qu'à température ambiante.

4.1.4.2 Essais de flexion 3-points

Pour les mêmes raisons que lors des essais réalisés à température ambiante, une seule éprouvette a été testée, par nuance de matériaux, en flexion à 350°C. Les valeurs de module de flexion et de la contrainte maximale sont données dans la figure 4.22.



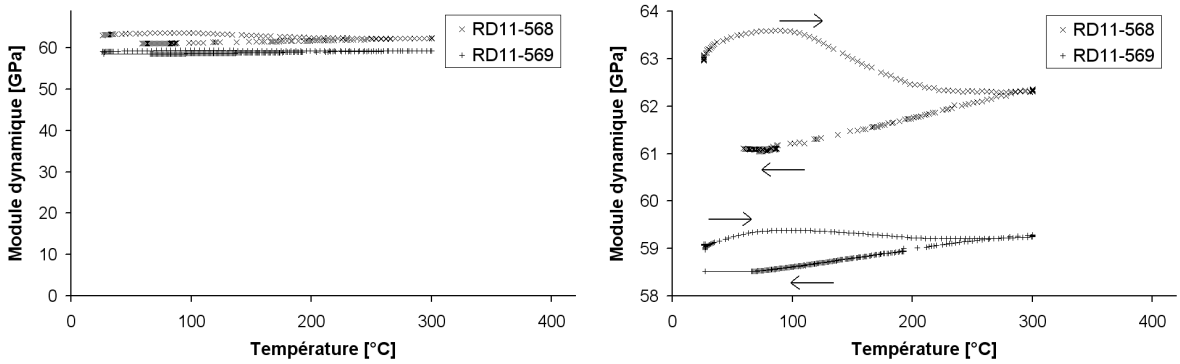
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale atteinte

FIGURE 4.22 – Propriétés mécaniques en flexion 3-points à 350°C pour toutes les nuances de matériaux

Nous n'observons aucun impact de la température sur les propriétés en flexion. De plus, les courbes de comportement ne sont pas impactées non plus.

4.1.4.3 Mesure du module d'élasticité par résonance acoustique

La figure 4.23 présente les mesures du module d'élasticité dynamique pour des échantillons issus des plaques RD11-568 et RD11-569 en fonction de la température pour le chargement thermique n°1 (Cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.4, page 61).



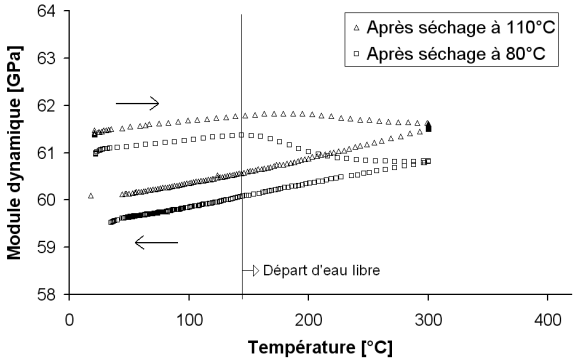
(a) (b)

FIGURE 4.23 – Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 300°C

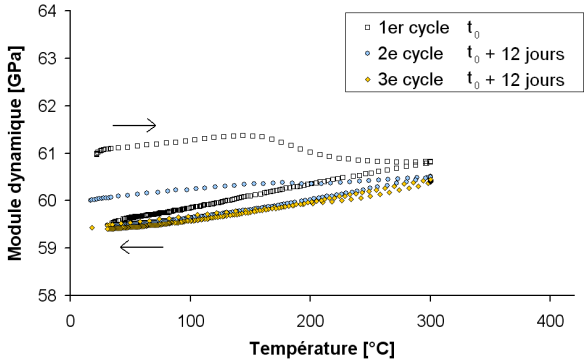
Sur la figure 4.23 (a), nous observons que le module varie très peu entre 20°C et 300°C. Il vaut environ 62 GPa pour la nuance RD11-568 et 59 GPa pour la nuance RD11-569. Ces valeurs sont proches de celles qui ont été mesurées par la même technique par le dispositif de mesure à température ambiante. Sur la plage de température comprise entre 20°C et 300°C, l'influence de la température sur le module d'élasticité dynamique reste faible, comme constaté précédemment au niveau des valeurs de modules obtenues lors des essais de traction et de flexion.

Sur le zoom de la figure 4.23 (a), présenté sur la figure 4.23 (b), nous pouvons observer de légères variations du module. Entre la température ambiante et 100°C environ, le module de la plaque RD11-568, augmente légèrement de 63 GPa à 63,5 GPa. Ensuite, de 100°C à 220°C, le module diminue jusqu'à 62,3 GPa puis reste constant jusqu'à 300°C. Lors de la deuxième partie du cycle, correspondant à la diminution en température de 300°C à la température ambiante, le module décroît continument jusqu'à la valeur de 61 GPa. Les variations sont similaires pour l'éprouvette de la plaque RD11-569 mais avec de plus faibles amplitudes. Diverses questions ont été posées après l'observation de ces courbes. À quoi est due l'allure de la courbe lors de la première montée en température ? Est-ce dû à une perte d'eau libre présente au sein du matériau, car les éprouvettes ont été séchée à 80°C avant l'essai, ou à un effet plus direct de la température ? La descente en température, montrant une diminution du module, est-elle reproductible ? Pour tenter d'y répondre, nous avons fait plusieurs essais supplémentaires sur d'autres éprouvettes.

Deux nouvelles éprouvettes issues de la plaque RD11-568 ont donc été testées, sous un chargement thermique correspondant au chargement thermique n°1, après avoir été humidifiées avec de l'eau puis étuvées 24h à 110°C pour l'une et 80°C pour l'autre. Une douzaine de jours après, l'éprouvette testée après étuvage à 80°C a de nouveau été testée en réalisant deux fois de suite le chargement thermique n°1. Les résultats sont présentés sur la figure 4.24.



(a) Premier cyclage après étuvage



(b) Répétition du cyclage sur l'éprouvette étuvée à 80°C

FIGURE 4.24 – Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 300°C pour des éprouvettes issues de la plaque RD11-568

Nous pouvons observer, sur la figure 4.24 (a) que les modules sont proches en début d'essai, de l'ordre de 61 GPa, et que cette valeur est cohérente avec les mesures faites à la température ambiante. L'augmentation de la température provoque l'augmentation du module pour les deux éprouvettes. Ce phénomène peut être expliqué par l'écart entre les coefficients de dilatation des fibres et de la matrice. L'augmentation de la température provoque la dilatation des fibres et de la matrice. Le contact fibre/matrice est rétabli au niveau des décohésions initiales présentes dans le composites (comme observé sur la figure 4.4 (c), page 103). Ensuite, nous pouvons observer que le module dynamique diminue. La perte est beaucoup plus significative pour l'éprouvette séchée à 80°C que pour celle séchée à 110°C. Les matériaux sont issus de la même plaque et donc supposés identiques. La différence observée proviendrait donc de la sensibilité du matériau à la présence d'eau. Ainsi, la diminution de la valeur des modules est sûrement liée à un départ d'eau libre au sein du matériau. L'évaporation se fait normalement à des températures plus faibles. Mais, la cinétique de diffusion de l'eau dans le réseau poreux est lente et la vitesse de chauffe rapide (4°C/min) ce qui conduit aux températures élevées de départ d'eau constatées. Ensuite, le module décroit lors de la diminution en température comme observé précédemment sur la figure 4.23 (b).

Sur la figure 4.24 (b), le même essai, sur la même éprouvette séchée à 80°C, a été renouvelé 2 fois de suite une douzaine de jours après le premier essai. Nous pouvons dans un premier temps constater que la même valeur de module est atteinte en fin de cycle, 59,5 GPa, quel que soit le

cycle.

Ensuite, nous pouvons observer que le second cycle est toujours ouvert mais moins que le premier, et que le dernier cycle réalisé est complètement fermé. L'ouverture du second cycle pourrait être liée à un premier effet de stabilisation de la matière sous le chargement thermique, par exemple, à la refermeture de micro-fissures matricielles qui se réadaptent les unes aux autres. Dans ce cas, l'ouverture du premier cycle, qui est plus prononcée que celle du deuxième cycle, serait due à la relaxation de contraintes apparues à proximité des bords de l'éprouvette lors de la découpe de celle-ci.

De plus, la montée en température du deuxième cycle montre que le module augmente continument de la température ambiante à 300°C, avec une légère décroissance entre 180°C et 210°C. Cette dernière est probablement liée à un départ d'humidité réintégrée au matériau ou à la poursuite de la relaxation des contraintes.

Enfin, lors de la descente en température, le module décroit quel que soit le cycle. De plus, l'évolution du module lors du troisième cycle suit strictement la courbe de descente en température du deuxième cycle, lors de la montée et de la descente en température. Ceci tend à montrer qu'une fois que les premiers effets de la température sont passés, la matière évolue toujours de la même manière : le module d'élasticité dynamique augmente avec la température. Ce résultat pourrait vraisemblablement être expliqué par le différentiel de dilatation des constituants du composite qui entraîne le rétablissement du contact entre les fibres et la matrice au niveau des décohésions et la refermeture des micro-fissures matricielles.

Le chargement thermique n°2 (Cf. chapitre 2, paragraphe 2.5.4, page 61) a ensuite été réalisé sur les éprouvettes des plaques RD11-568 et RD11-572. Les résultats sont présentés sur la figure 4.25. La courbe donnée par le chargement thermique n°1 sur l'éprouvette du matériau RD11-568 est rappelée sur cette figure.

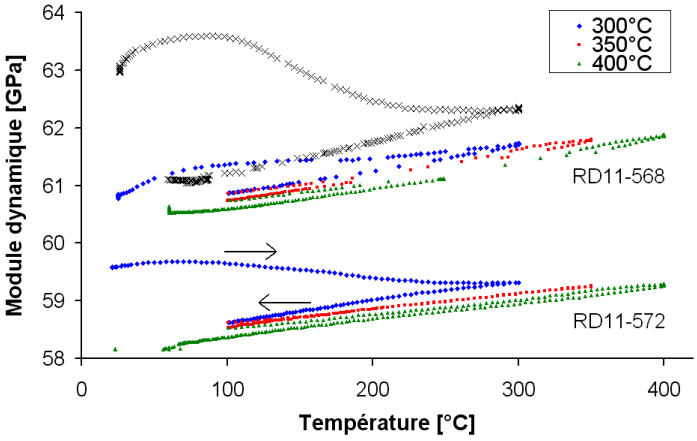


FIGURE 4.25 – Évolutions du module dynamique entre la température ambiante et 400°C

Les valeurs de module sont proches des valeurs obtenues lors des essais effectués à la température ambiante. Une fois la première montée en température réalisée, le module évolue toujours de la même manière : il augmente avec la température. D'un cycle à l'autre, nous observons, pour une température donnée, une faible diminution du module. Le cyclage thermique provoque l'ouverture et la refermeture successives des décohésions fibre/matrice et des micro-fissures. Ceci peut provoquer leur propagation (forme de fatigue thermique). Ainsi, l'augmentation de la densité de décohésions et/ou des microfissures pourrait être à l'origine de la faible diminution du module après chaque cycle.

Un essai supplémentaire a été réalisé en chauffant le matériau jusqu'à 1000°C, sur une éprouvette prélevée sur la plaque RD11-570. Le chargement thermique et les résultats sont présentés respectivement sur les figures 4.26 et 4.27.

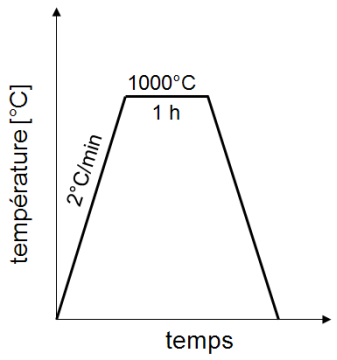
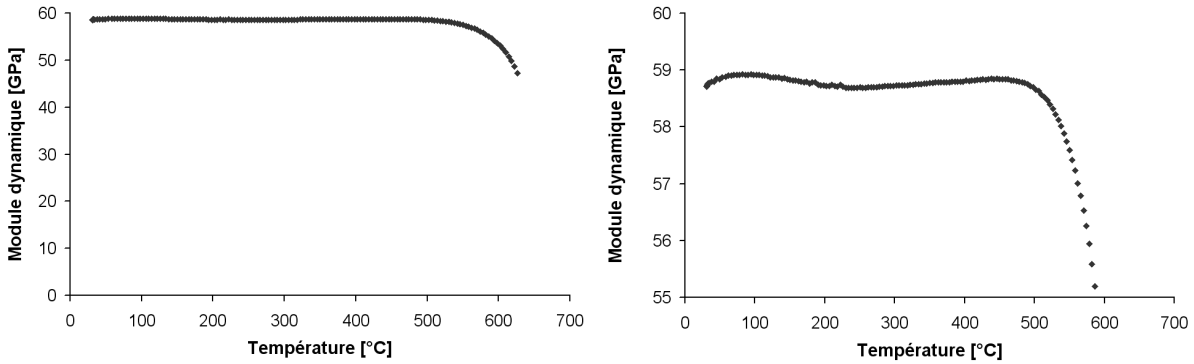


FIGURE 4.26 – Consigne en température



(a) (b)

FIGURE 4.27 – Évolutions du module dynamique en fonction de la température

Le module augmente dans un premier temps, de 58,7 à 58,9 GPa de 30°C à 90°C. Ensuite, il diminue jusqu'à 58,7 GPa de 90°C à 230°C. Ceci pourrait correspondre aux phénomènes de relaxation de contraintes et de départ d'eau libre. Puis, le module reste constant jusqu'à 250°C et augmente progressivement jusqu'à 58,85 GPa à 450°C. L'augmentation résulterait, comme nous l'avons vu précédemment, du différentiel de dilatation des constituants du composite. À partir de 450°C, le module chute. La décroissance devient vraiment brutale à partir de 550°C. À partir de 630°C, aucune mesure n'a pu être effectuée, le composite n'était plus en mesure d'assurer la résistance mécanique.

4.1.4.4 Conclusion sur les essais réalisés en température

Les essais réalisés à 350°C en traction ont montré que le module d'élasticité initial ne semble pas impacté par rapport aux résultats des essais réalisés à température ambiante. Cependant, le comportement des matériaux évolue de la température ambiante à 350°C car le seuil d'endommagement en contrainte des matériaux évolue vers des valeurs de contraintes supérieures.

Les essais en flexion 3-points réalisés à 350°C ne mettent pas en évidence une influence de la température.

Les essais de résonance acoustique montrent aussi que le module dynamique des composites varie faiblement avec les variations de température. Lors de la première montée en température du composite, les variations du modules observées ont été attribuées à l'évaporation de l'humidité du composite, à la refermeture des micro-fissures qui se réadaptent les unes aux autres lors de la dilatation de la matrice et à la relaxation des contraintes internes au matériau. Après cette première chauffe, le module d'élasticité dynamique augmente de façon monotone avec la température. Ceci a été attribué au rétablissement du contact fibre/matrice qui a lieu avec la dilatation des constituants du composites ainsi qu'à la refermeture des micro-fissures.

Les essais réalisés jusqu'à 1000°C montrent que le composite est capable de fournir une résistance mécanique suffisante au moins jusqu'à 400°C, borne supérieure du domaine de températures visé par le projet COMPTINN.

4.1.5 Synthèse des connaissances acquises sur les matériaux mis en œuvre par stratification de plis pré-imprégnés

Cette synthèse est réalisée sous forme de de tableaux. Le tableau 4.3 décrit les connaissances acquises sur le matériau de référence industrielle RD11-568. Le tableau 4.4 concerne le matériau RD11-569 et permet de mettre en évidence l'impact de l'utilisation du procédé prepreg 2 au lieu du procédé prepreg 1. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-568. Le tableau 4.5 concerne les matériaux RD11-572, RD11-573 et RD11-574. Il permet de mettre en évidence l'influence de l'utilisation d'une résine diluée avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-569.

Aucun tableau ne parle spécifiquement des propriétés des plaques RD11-570 et RD11-571 car la dilution de la résine n'a pas montré d'influence significative sur le composite jusqu'à ce que le taux de dilution de la résine atteigne 3%pds. Leurs propriétés sont donc proches de celles de la plaque RD11-569. La plaque RD11-570, dont la matrice est issue d'une résine diluée à 1%pds se distingue des deux autres par ses propriétés mécaniques légèrement supérieures, notamment en traction et en flexion 3-points sur appuis rapprochés.

Pour chaque tableau, la ligne qui concerne l'influence de la température est renseignée par comparaison avec les résultats obtenus à la température ambiante.

Données morphologiques	Porosité ouverte $\approx$ 14% Quantité de porosité fermée inconnue
Microstructure	Matrice nanoporeuse Espaces inter et intra-mèches entièrement occupés par la matrice **Espaces intra-mèches :** micro-porosités aux interfaces fibre/matrice, décohésion interfaciale, micro-fissuration matricielle **Espaces inter-mèches :** micro-porosités et quelques micro-fissures
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement linéaire élastique fragile $E_{c_0} \approx 76\,GPa$ $\sigma_R \approx 290\,MPa \approx \sigma_E$ $\varepsilon_R \approx 0,4\%$ **Flexion 3-points :** $E_{flexion} \approx 60\,GPa$ $\sigma_{flexion}^{max} \approx 266\,MPa$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** $\tau_M \approx 12,5\,MPa$
Influence de la température	**Traction à 350°C :** Pas d'évolution de E_{c_0} **Flexion 3-points à 350°C :** Pas d'évolution de $E_{flexion}$ ni de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Mesure par résonance acoustique entre 20°C et 400°C :** Augmentation de E_A lorsque la température augmente (de l'ordre de $1\,GPa$)
Remarques	Aucune capacité d'endommagement du matériau Les essais réalisés à la température ambiante après que les éprouvettes aient subi un vieillissement thermique de 100 heures à 300°C n'ont pas montré d'impact significatif sur le comportement des composites mis en œuvre par procédé prepreg. Un endommagement supplémentaire a été observé seulement pour les composites présentant un comportement fragile. Il a été attribué au relâchement de contraintes thermiques internes et/ou à des mécanismes de frottements aux interfaces supplémentaires suite à la propagation des décohésions aux interfaces.

Tableau 4.3 – Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence industrielle, élaboré par procédé prepreg 1 et à partir d'une résine non diluée (RD11-568)

Données morphologiques	Augmentation de la porosité ouverte ($\approx 18,4\%$) Augmentation de la porosité fermée
Microstructure	Le diamètre des nanoporosités dans la matrice semble augmenter Espaces inter et intra-mèches toujours entièrement occupés par la matrice **Espaces intra-mèches :** décohésions interfaciales, micro-fissuration matricielle et augmentation de la quantité de micro-porosités aux interfaces fibre/matrice **Espaces inter-mèches :** diminution de la quantité de micro-porosités et augmentation de la quantité de micro-fissures
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement linéaire élastique fragile Diminution de 8% de E_{c_0} Diminution de 8% de σ_R Pas d'évolution de ε_R Diminution de 5% de σ_E qui reste proche de σ_R **Flexion 3-points :** Pas d'évolution de $E_{flexion}$ Diminution de 29% de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** Diminution de 40% de τ_M
Influence de la température	Mêmes constatations que celles formulées pour la plaque RD11-568
Remarques	Aucune capacité d'endommagement du matériau. L'augmentation de la quantité de micro-porosités aux interfaces fibres/matrice diminue la surface d'interface totale du composite et donc le partage des efforts entre les fibres et la matrice. Ceci est sûrement à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques observée.

Tableau 4.4 – Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence, élaboré par procédé prepreg 2 et à partir d'une résine non diluée (RD11-569). Ce tableau permet de mettre en évidence l'impact de l'utilisation du procédé prepreg 2 au lieu du procédé prepreg 1. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-568.

Données morphologiques	Augmentation de la porosité ouverte ($\approx$ 20,3% (RD11-572), 22,9% (RD11-573), 24,3% (RD11-574)) Diminution de la quantité de porosité fermée
Microstructure	Matrice toujours nanoporeuse Espaces inter et intra-mèches toujours entièrement occupés par la matrice **Espaces intra-mèches :** augmentation de la quantité de micro-porosités aux interfaces fibre/matrice avec le taux de dilution, décohésions interfaciales, micro-fissuration matricielle, apparition de micro-porosités au sein même de la matrice dont la quantité diminue avec le taux de dilution car l'augmentation du taux de dilution provoque la coalescence des 2 types de micro-porosités et des groupes de fibres s'isolent de la matrice **Espaces inter-mèches :** pas d'évolution de la microstructure
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement quasi-fragile Pas d'évolution de E_{c_0} pour des taux de dilution de 3%pds et 4%pds puis diminution de 7% E_{c_0} pour un taux de dilution de 5%pds Pas d'évolution de σ_R (pas d'information pour les plaques RD11-573 et RD11-574) Augmentation de 23% de ε_R (pas d'information pour les plaques RD11-573 et RD11-574) $\sigma_E \approx 172\,MPa$ et diminue lorsque le taux de dilution augmente **Flexion 3-points :** Pas d'évolution de $E_{flexion}$ $\sigma_{flexion}^{max}$ diminue lorsque le taux de dilution augmente (mais $\sigma_{flexion}^{max^{4\%pds}} \approx \sigma_{flexion}^{max^{5\%pds}}$) **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** τ_M diminue lorsque le taux de dilution augmente
Influence de la température	**Traction à 350°C :** Pas d'évolution de E_{ini} et augmentation de σ_E **Flexion 3-points à 350°C** : Pas d'évolution de $E_{flexion}$ ni de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Mesure par résonance acoustique entre 20°C et 400°C :** mêmes évolutions de E_A observée
Remarques	Ces matériaux sont capables de s'endommager et ont une capacité de déformation intéressante. L'évolution de la microstructure de la matrice, en particulier l'apparition de micro-porosités dans la matrice elle-même, lui permet de s'endommager. Cependant, cette microstructure favorise le délaminage entre les plis. L'augmentation de la quantité de micro-porosités aux interfaces fibres/matrice diminue la surface d'interface totale du composite et donc le partage des efforts entre les fibres et la matrice. Le taux de dilution de 3%pds semble offrir un bon compromis entre un composite capable de s'endommager tout en gardant des propriétés mécaniques intéressantes.

Tableau 4.5 – Résumé des connaissances acquises sur les composites, élaborés par procédé prepreg 2 et à partir d'une résine diluée à 3%pds (RD11-572), à 4%pds (RD11-573) et à 5%pds (RD11-574). Ce tableau met en évidence l'influence de l'utilisation d'une résine diluée avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés de la plaque RD11-569.

4.2 Matériaux élaborés par Resin Transfer Molding et Liquid Resin Infusion

Cette partie est consacrée à l'étude de matériaux composites fabriqués par **RTM** et **LRI**. Deux nuances de matériaux sont étudiées par procédé : une première dont la matrice provient d'une **résine non diluée** et une seconde dont la matrice est issue d'une **résine diluée à 3%pds**. Ce choix a été fait en se basant sur les résultats concernant les matériaux fabriqués par stratification de plis pré-imprégnés. Ils ont montré un changement de comportement et de microstructure lorsque le précurseur de la matrice était dilué à 3%pds. Un nouveau paramètre qui interviendra sera **la distance au point d'infusion** de l'éprouvette testée. En effet, nous avons vu que la résine est une suspension assez visqueuse. Les procédés RTM et LRI permettent de remplir une préforme fibreuse grâce à un écoulement de la résine dans le renfort.

Les propriétés du composite peuvent donc varier en fonction de la distance au point d'infusion suite à des phénomènes de filtration de particules par le renfort ou à un écoulement de la résine qui ralentit avec la diminution du différentiel de pression le long de la plaque. Le taux et la répartition des porosités peuvent ainsi varier sur la longueur de la plaque.

Le tableau 4.6 recense les matériaux étudiés dans cette partie.

Référence composite	Procédé utilisé	Nombre de plis de renfort	Taux de dilution de la résine	Différentiel de pression
P19	RTM	7 plis	0%pds	3 bars
P20	RTM	7 plis	3%pds	3 bars
P23	LRI	6 plis	0%pds	1,3 bar
P24	LRI	6 plis	3%pds	1,3 bar

Tableau 4.6 – Composites mis en œuvre par RTM et LRI à l'ICA-Albi et considérés dans l'étude

La plaque RTM a été conçue avec 7 plis car l'entrefer du moule RTM était de 2 mm. Les plaques réalisées par stratification de plis pré-imprégnés avaient une épaisseur comprise entre 1,70 mm et 1,80 mm, avec une épaisseur moyenne par pli de $0,29\,mm$. L'ajout d'un pli a permis d'atteindre l'épaisseur nominale de l'entrefer du moule.

4.2.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux

Le tableau 4.7 donne les épaisseurs et taux volumiques de fibres de chaque nuance de composites.

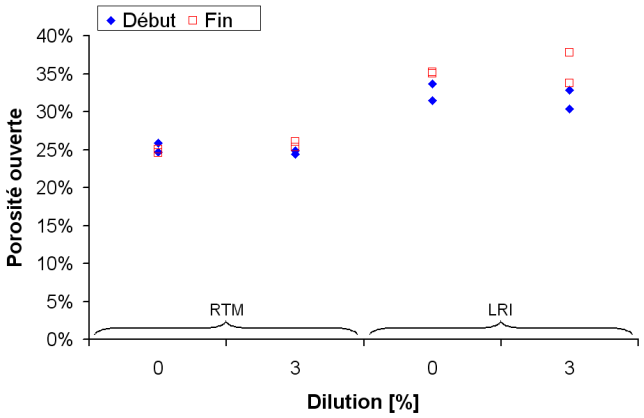
Composite	Épaisseur	V_f	Épaisseur/nombre de plis
P19	2,30 mm	36 %	0,33 mm
P20	2,10 mm	39 %	0,30 mm
P23	1,45 mm	47 %	0,24 mm
P24	1,52 mm	45 %	0,25 mm

Tableau 4.7 – Propriétés physiques moyennes des composites fabriqués par RTM et LRI

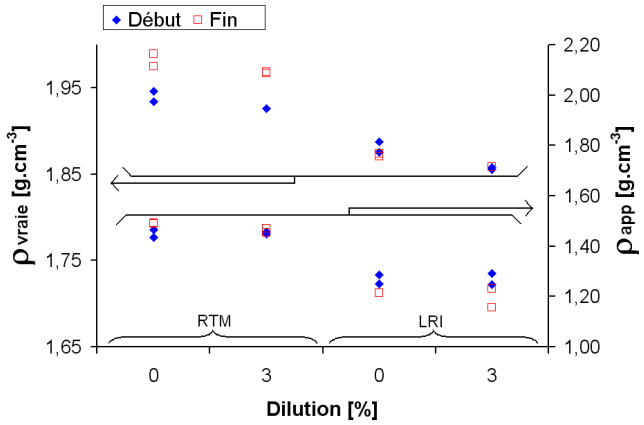
Les plaques fabriquées par LRI ont une **épaisseur** plus faible par rapport à celle des plaques élaborées par RTM. Cette différence provient en partie de la différence du nombre de plis qui constituent le renfort dans la plaque. L'épaisseur moyenne pour un seul pli de la plaque élaborée par RTM est proche de celle pour un seul pli d'une plaque élaborée par procédé prepreg ($0,29\,mm$). Les plaques mises en œuvre par LRI ont une épaisseur moyenne par pli inférieure.

Ceci provient du compactage des renforts qui est plus important dans le moule utilisé en LRI et qui permet à une quantité moins importante de résine de pénétrer dans le renfort. Ceci explique aussi que le **taux volumique de fibres** soit plus important dans les plaques faites par LRI par rapport à celles faites par RTM.

La figure 4.28 présente les **résultats obtenus par triple pesée**. Pour chaque plaque, quatre échantillons ont été testés, deux situés à proximité du point d'infusion, en "début" de plaque, à environ 3 cm de celui-ci et deux situés loin du point d'infusion, en "fin" de plaque c'est-à-dire à environ 35 cm de celui-ci. La plaque P23 fait exception car elle est infusée sur seulement 25 cm et les éprouvettes situées en fin de plaque étaient à environ 20 cm du point d'infusion.



(a) Porosité ouverte



(b) Masses volumiques

FIGURE 4.28 – Porosité ouverte et masse volumique vraie tracées en fonction du taux de dilution pour les procédés RTM et LRI

La **porosité ouverte** des deux plaques faites par RTM est proche de 25%. Les résultats sur les quatre éprouvettes sont peu dispersés. La porosité ouverte pour les plaques faites par LRI est comprise entre 30 et 35% environ. Les résultats des 2 éprouvettes, situées au début ou à la fin des plaques obtenues par LRI, sont beaucoup plus dispersés. Ceci est probablement en partie dû à l'état de surface des plaques LRI, plus rugueux que celui des plaques RTM. L'étape de séchage de l'échantillon imbibé d'eau, pour la pesée à l'air, était plus délicate et l'incertitude de la mesure est ainsi plus grande. De plus, il semble que la distance au point d'infusion ait un impact sur le volume de porosité ouverte uniquement pour les plaques mises en œuvre par LRI.

Les valeurs de porosité ouverte peuvent être comparées avec celles obtenues pour les plaques fabriquées par le procédé prepreg : 18,4% pour la plaque RD11-569 et 20,3% pour la plaque RD11-572. Comme ces résultats ont été obtenus avec deux campagnes de mesures différentes,

leurs valeurs absolues ne peuvent être comparées qu'en ayant à l'esprit qu'il existe une dispersion d'une campagne de mesure à l'autre. Cependant, nous pouvons conclure que la porosité ouverte est plus importante pour les plaques élaborées par LRI ou RTM que pour les plaques réalisées par le procédé prepreg. Cependant, aucune différence n'est observée entre la plaque réalisée à partir d'une résine non diluée et celle réalisée à partir d'une résine diluée à 3%pds lorsque la mise en œuvre est réalisée par LRI ou RTM, contrairement à ce qui est observé pour les plaques élaborées par procédé de stratification de plis pré-imprégnés.

La **masse volumique vraie** moyenne vaut 1,96 $g.cm^{-3}$ pour la plaque P19, 1,97 $g.cm^{-3}$ pour la plaque P20, 1,88 $g.cm^{-3}$ pour P23 la plaque et 1,86 $g.cm^{-3}$ pour la plaque P24. La masse volumique vraie de la matrice sans fibre a été estimée à $2,04\,g.mol^{-3} \pm 0,02\,g.mol^{-3}$ et celle des fibres est voisine de $1,8\,g.mol^{-3}$. Il est donc cohérent que la masse volumique vraie des composites soit comprise entre celle des fibres et celle de la matrice. Les plaques fabriquées par LRI ont un taux de fibres plus important. Il est donc cohérent que la masse volumique vraie soit plus proche de 1,8 pour les plaques fabriquées par LRI par rapport à celles conçues par RTM. Les masses volumiques vraies étaient de 1,89 $g.cm^{-3}$ pour la nuance RD11-569 et de 1,90 $g.cm^{-3}$ pour la nuance RD11-572. Ces valeurs sont relativement proches les unes des autres.

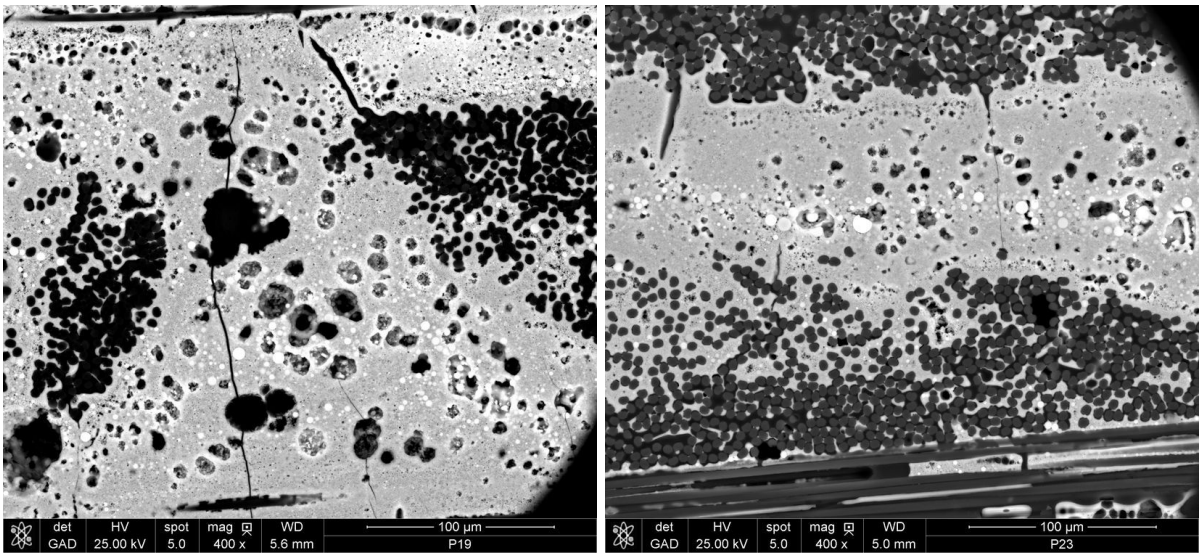
La **masse volumique apparente** montre une variation opposée à celle de la porosité ouverte. Ceci est cohérent car la masse volumique vraie varie dans de faibles proportions par rapport à la quantité de porosité ouverte.

La porosité ouverte des plaques élaborées par LRI est supérieure à celle des plaques mises en œuvre par RTM. De plus, la distance au point d'infusion a un impact sur le volume de la porosité ouverte uniquement pour les plaques élaborées par LRI. Enfin, la porosité ouverte n'est pas modifiée lorsque la résine est diluée.

4.2.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies

Dans cette partie, nous présentons les différentes microstructures des matériaux. Après une description des espaces inter-mèches des composites, nous décrirons la microstructure des matériaux de référence et l'**impact du changement de procédé**. Ensuite, la microstructure des composites dont la **matrice est issue d'une résine diluée** est présentée.

La figure 4.29 présente des micrographies MEB de la matrice localisée dans les espaces inter-mèches.



(a) Plaque P19 (RTM, 0%pds) (b) Plaque P23 (LRI, 0%pds)

FIGURE 4.29 – Micrographies MEB de la microstructure de la matrice située dans les espaces inter-mèches

Nous pouvons observer que, pour les nuances de composites P19 et P23, les **espaces inter-mèches** sont correctement remplis par la matrice. Ils présentent des défauts tels que des micro-porosités ou des micro-fissures. Des observations identiques ont été faites pour l'ensemble des composites. Ceci peut être observé sur différentes micrographies optiques présentées sur les figures C.13 et C.14 dans le paragraphe C.6 de l'annexe C (page 221). Ces micrographies permettent de constater que les espaces inter-mèches sont plus étendus que ceux des plaques élaborées par procédé prepreg. La taille des micro-porosités dans ces espaces est plus importante que celle des micro-porosités observées sur les plaques mises en œuvre par le procédé prepreg. Il semble donc que, dans cette configuration, les micro-porosités coalescent d'autant plus facilement que la quantité de matrice est importante.

Aucune évolution microstructurale des espaces inter-mèches n'est observée en fonction du procédé utilisé (LRI ou RTM) et du taux de dilution (0%pds ou 3%pds).

Les observations à plus fort grandissement témoignent de la présence des nano-porosités au sein de la matrice localisée dans les espaces entre les mèches.

La figure 4.30 présente les microstructures des **espaces intra-mèches** des 4 plaques de l'étude. Ces micrographies ont été réalisées au centre des mèches et pas en périphérie de celles-ci.

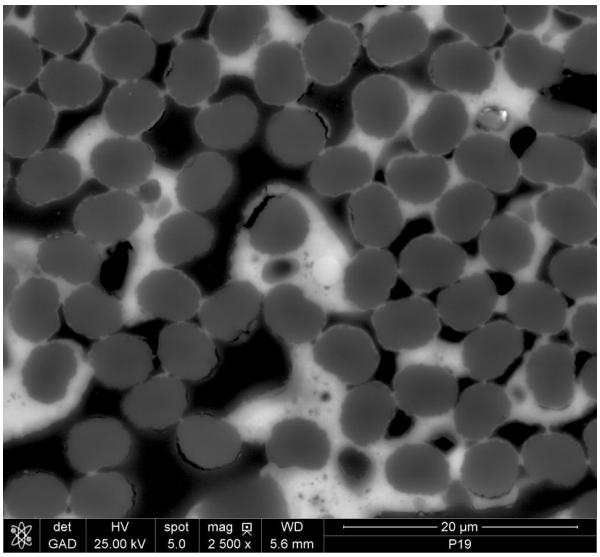
Les figures 4.30 (a) et (b) montrent une imprégnation différente des mèches dans les composites mis en œuvre par RTM et LRI à partir d'une résine non diluée par rapport à ceux obtenus à partir de plis pré-imprégnés. Très peu de résine a pu être introduite à l'intérieur des mèches. La surface totale des interfaces fibre/matrice est extrêmement réduite dans ces composites. D'autre part, la microstructure de la matrice ne présente pas toujours le réseau de nanoporosités observé sur les composites élaborés par procédé prepreg.

Lors de la mise en œuvre, l'écoulement de la résine dans les mèches de fibres a lieu grâce aux phénomènes de capillarité. Seules quelques charges sphériques de la résine, de taille réduite, pénètrent dans les mèches. Des phénomènes de filtration des espaces inter-mèches aux espaces intra-mèches se produisent. Ces sphères sont, a priori, inertes lors de l'étape de durcissement de la résine, une fois l'étape de dissolution achevée. Elles pourraient avoir un rôle mécanique sur la matrice vitrocéramique. Lors de la post-cuisson, elles pourraient diminuer le retrait de la matrice. Leur absence dans la matrice localisée dans les mèches de fibres des composites élaborés par RTM et LRI favoriserait le retrait de la matrice. La migration des nano-porosités serait encouragée vers les interfaces fibre/matrice ou vers les surfaces libres [1] de la résine. Cette hypothèse pourrait expliquer l'absence des nano-porosités dans la matrice localisée dans les mèches.

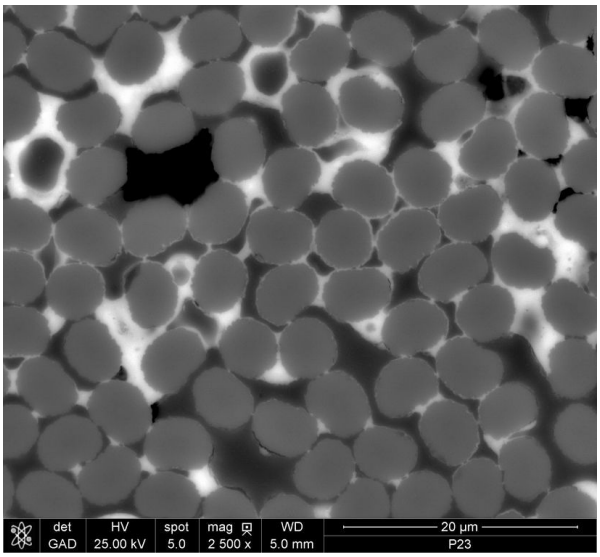
Si d'autres éléments avaient été filtrés lors de la pénétration de la résine par capillarité dans les mèches, la composition chimique de la résine aurait pu être modifiée. Cette altération chimique aurait pu nuire au bon déroulement des mécanismes réactionnels permettant d'obtenir une matrice vitrocéramique. Ceci aurait pu aussi expliquer l'absence de nanoporosités dans la matrice. Cependant, des analyses de compositions chimiques réalisées grâce au mode EDS du MEB n'ont pas montré de différence de composition entre la matrice nanoporeuse et celle dépourvue de nano-porosité.

La micrographie de la plaque P20, présentée sur la figure 4.30 (c), montre que les mèches du composite mis en œuvre par injection RTM sont mieux imprégnées lorsque la résine a été diluée. L'ajout d'eau dans la résine en diminue sa viscosité ce qui favoriserait l'infiltration du renfort et conduirait à un **meilleur remplissage des mèches**. Nous observons la présence plus régulière de nano-porosités dans la matrice issue d'une résine diluée que dans celle de la plaque P19. Ceci est probablement lié à une meilleure incorporation de charges sphériques de petite taille dans les mèches grâce à la viscosité moins élevée de la résine. Nous avons estimé, par triple pesée, que les taux de porosité ouverte sont proches pour les matériaux issus de résines non diluée et diluée. Ces mesures restent macroscopiques et ne sont, a priori, pas sensibles aux modifications

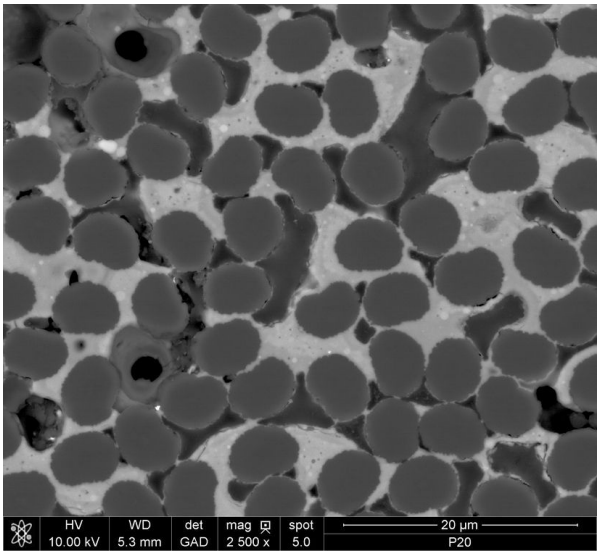
1. La surface libre d'un liquide est la surface qui sépare ce liquide de l'air environnant



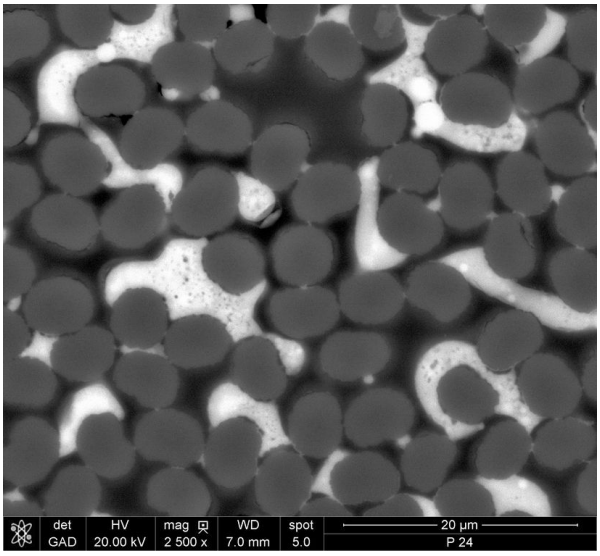
(a) Coupe des fibres longitudinales dans la plaque P19



(b) Coupe des fibres longitudinales dans la plaque P23



(c) Coupe des fibres longitudinales dans la plaque P20



(d) Coupe des fibres longitudinales dans la plaque P24

FIGURE 4.30 – Microstructure d'un espace intra-mèche des quatre nuances de matériaux

de microstructures observées.

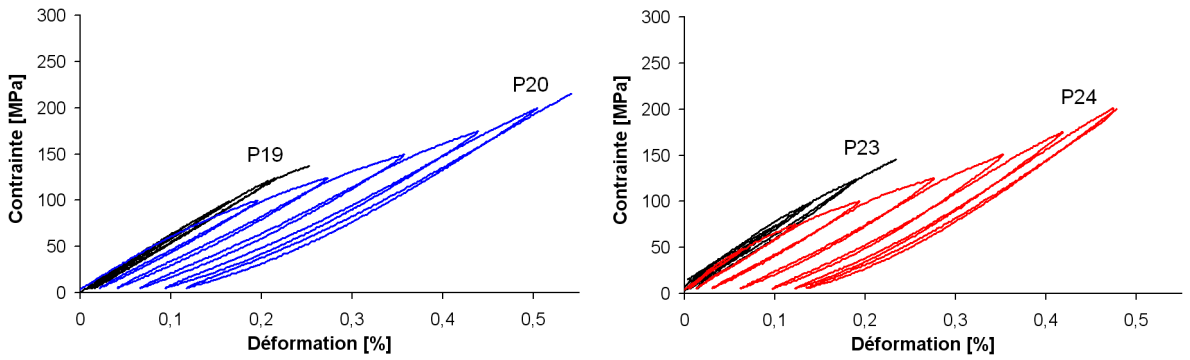
Le meilleur remplissage des mèches de la plaque P24, mise en œuvre par infusion LRI avec une résine diluée, par rapport à la plaque P23, n'a pas été remarqué lors des observations microstructurales du composite.

Les espaces inter-mèches des quatre nuances de composites élaborés par RTM et LRI sont plus étendus que ceux des plaques élaborées par procédé prepreg. La taille des micro-porosités dans ces espaces est plus importante que celle des micro-porosités observées sur les plaques mises en œuvre par le procédé prepreg. Une faible quantité de matrice est présente dans les espaces inter-mèches des matériaux mis en œuvre par voie liquide et un phénomène de filtration des particules a été observé. La dilution de la résine avant sa mise en œuvre permet d'améliorer le remplissage des mèches du renfort de la plaque élaborée par RTM.

4.2.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux à température ambiante

4.2.3.1 Essais de traction

La figure 4.31 présente un exemple de courbe de comportement, obtenu lors d'un essai de traction, pour chaque nuance de matériau étudiée dans cette partie.



(a) RTM (b) LRI

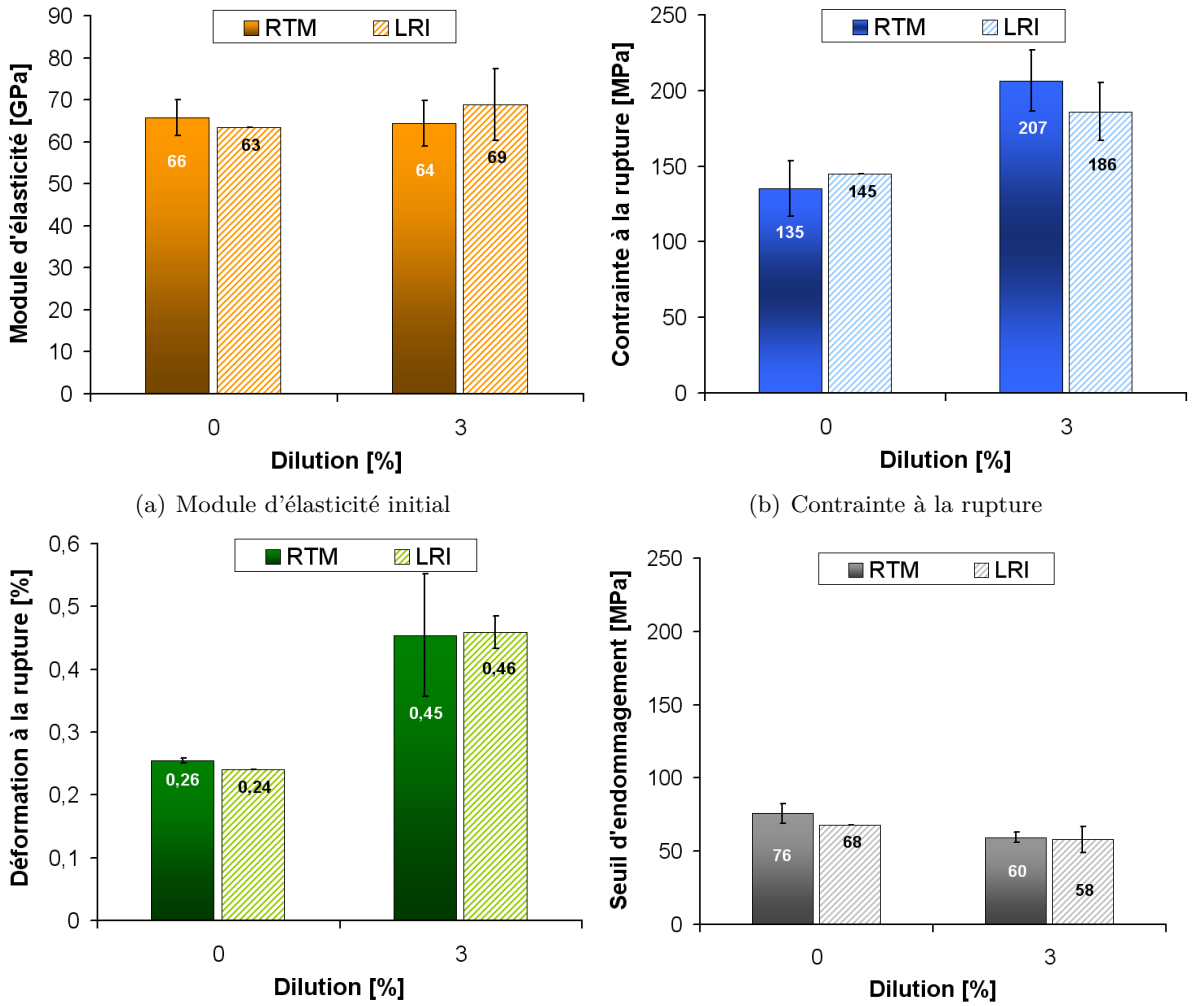
FIGURE 4.31 – Exemples de courbes de comportement en traction : Contrainte en fonction de la déformation

La figure 4.32 donne une synthèse des propriétés mécaniques déterminées à partir des résultats des essais.

Quatre à cinq éprouvettes, dispersées le long de la plaque ont été testées. Nous présentons les moyennes du module d'élasticité initial, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement en contrainte et de la déformation à la rupture. Les barres d'erreur représentent l'écart type entre les essais, englobant l'influence de la distance au point d'infusion. Une seule éprouvette de la plaque P23, fabriquée par LRI avec une résine non diluée, a pu être testée à cause de problèmes survenus lors des autres essais. La rupture des éprouvettes intervenait dans la zone utile des éprouvettes issues de la plaque P19. Pour les autres plaques, la rupture intervenait majoritairement à proximité des talons.

Nous pouvons observer, dans un premier temps, que peu de différences sont visibles entre les comportements des plaques réalisées par RTM et LRI avec une résine diluée ou non, alors que les taux de fibres des plaques conçues par LRI sont supérieurs à ceux des plaques élaborés par RTM. Cependant, il ne faut pas oublier que le taux de porosité ouverte est plus élevé pour les plaques P23 et P24 que celui des plaques P19 et P20.

Les matériaux P19 et P23, élaborés à partir d'une résine non diluée, respectivement par RTM et LRI, présentent un comportement plutôt **linéaire élastique fragile**. Ils présentent



(a) Module d'élasticité initial

(b) Contrainte à la rupture

(c) Déformation à la rupture

(d) Seuil d'endommagement

FIGURE 4.32 – Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux

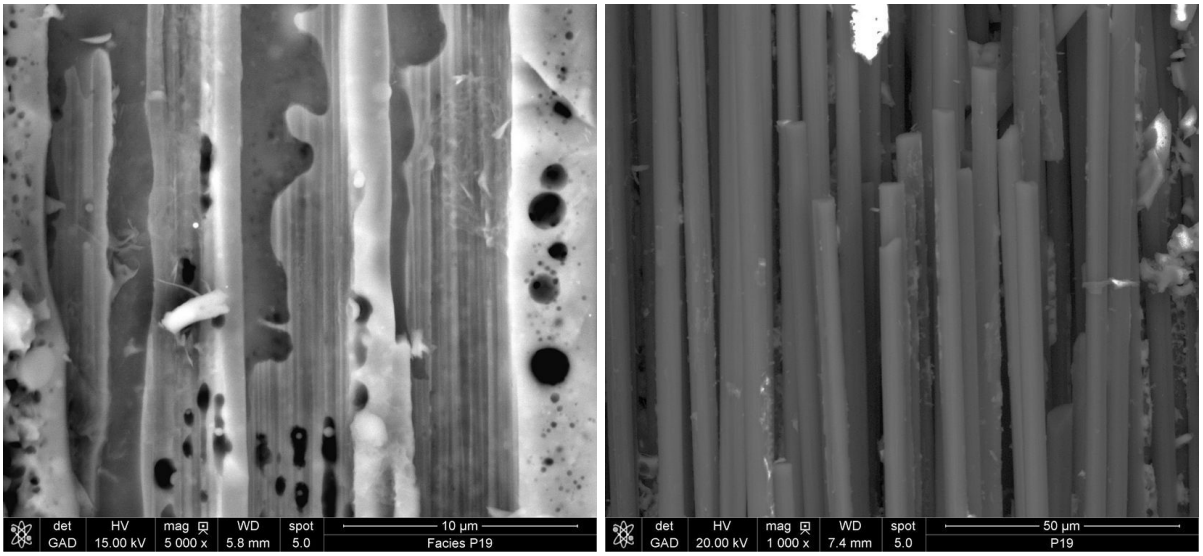
des propriétés mécaniques significativement plus faibles que celles du composite élaboré par le procédé prepreg 2 (RD11-569), avec une contrainte à la rupture diminuée de 50%. La déformation à la rupture diminue de 0,37% pour la plaque RD11-569 à 0,26% et 0,24% respectivement pour les plaques P19 et P23. Seul le module d'élasticité reste proche de celui du composite RD11-569 avec une valeur proche de 65 GPa. Nous pouvons supposer que le transfert de charge des fibres vers la matrice est inexistant à cause de la surface d'interface fibre/matrice très réduite. Ceci est probablement à l'origine de la chute importante des propriétés.

Les deux composites P20 et P24, élaborés avec une résine diluée à 3%pds, présentent un comportement non linéaire, complètement différent que celui qui a été observé pour les plaques P19 et P23. Les contraintes à la rupture et les déformations à la rupture sont améliorées par rapport aux composites élaborés avec une résine non diluée. Les modules d'élasticité ne sont pas affectés. Par rapport au matériau RD11-572, les contraintes à la rupture ne chutent pas de plus que de 20% et les déformations à la rupture et les modules sont du même ordre de grandeur. Le seuil d'endommagement des plaques P20 et P24 est cependant plus faible de 65% par rapport à celui de la plaque RD11-572. Les micro-porosités présentes dans la matrice des espaces inter-mèches sont des sites d'amorçage potentiels de micro-fissures lors de la sollicitation du composite. Les observations microscopiques ont indiqué que les micro-fissures sont plus nombreuses et de plus grande taille dans les composites élaborés par RTM et LRI que dans les composites élaborés à partir de plis pré-imprégnés. Cette différence de microstructure pourrait être à l'origine du seuil d'endommagement plus faible obtenu.

L'épaisseur, le taux de porosité ouverte et la fraction volumique de fibres restent proches pour les composites P19 et P20 ainsi que pour les composites P23 et P24. Les différences de comportement mécanique proviennent donc d'une différence de microstructure. Nous avions observé qu'une quantité de matrice supérieure était présente dans les mèches de la plaque P20, élaborée à partir d'une résine diluée, par rapport aux mèches de la plaque P19, mise en œuvre avec une résine non diluée. La matrice présente dans les mèches de la plaque P20 peut alors jouer un rôle qu'elle ne jouait pas dans la plaque P19, car elle n'était pas présente en quantité suffisante. Elle peut supporter une part des contraintes subies par le matériau pendant son chargement. La micro-fissuration matricielle peut avoir lieu ainsi que les décohésions aux interfaces. L'allure similaire des courbes de comportement des plaques P20 et P24 laisse à penser que les mèches de la plaque P24 sont aussi mieux imprégnées par rapport à celles de la plaque P23, même si les observations microscopiques n'ont pas été concluantes.

La tendance de la courbe à se "redresser" légèrement juste avant la rupture du composite ainsi que les fortes non linéarités observées sur les boucles de déchargement-rechargement laissent supposer que l'endommagement de la matrice est saturé et que le tissu est majoritairement sollicité. Nous pouvons aussi observer que la largeur de la dernière boucle de chargement-déchargement est inférieure à celles des boucles précédentes. Ainsi, lors du dernier cycle de chargement, l'endommagement de la matrice atteint son maximum et ensuite le chargement est entièrement supporté par les fibres du tissu qui s'allongent élastiquement.

Nous présentons sur la figure 4.33 des observations réalisées sur des **faciès de rupture** de la plaque P19. La discontinuité du contact entre les fibres et la matrice, suite au remplissage incomplet des mèches, est bien visible sur la figure 4.33(a). Les longueurs de déchaussement de fibres sont très importantes comme le montre la figure 4.33(b).



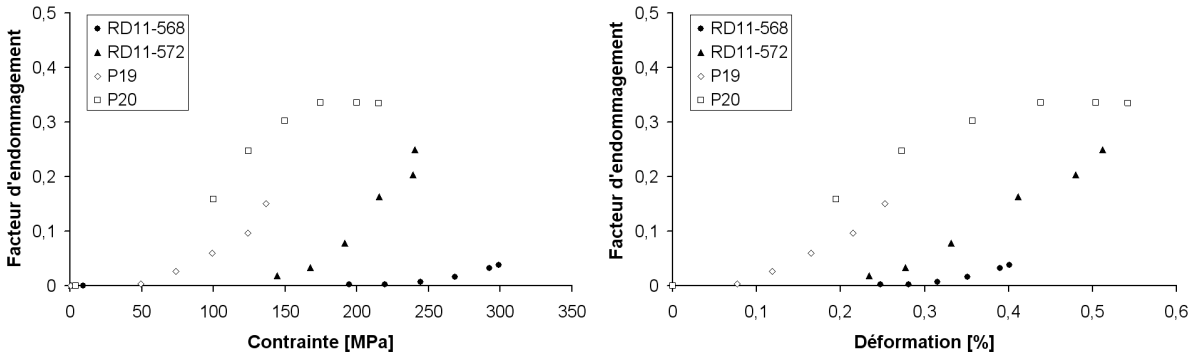
(a) Discontinuité du contact fibre/matrice (b) Fibres déchaussées

Figure 4.33 – Observations MEB réalisées sur des faciès de rupture

Le faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque P19 est présenté à l'échelle macroscopique dans le paragraphe C.7 de l'annexe C (page 222). Nous pouvons observer des déchaussements de mèches entières, ce qui traduit bien l'absence de matrice dans les mèches.

La figure 4.34 présente l'évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les plaques P19 et P20. Sur cette figure, les valeurs du facteur d'endommagement ont été rajoutées pour les plaques RD11-568 et RD11-572. Le facteur d'endommagement des plaques P19, P20, P23 et P24 a été calculé pour les éprouvettes dont les courbes de comportement ont été présentées et qui sont représentatives du comportement des matériaux. Il n'est pas présenté

pour les plaques P23 et P24 car ses valeurs étaient proches de celles des plaques P19 et P20.



(a) (b)

FIGURE 4.34 – Quantification de l'endommagement de différentes plaques

La matrice de la plaque RD11-568 ne s'endommage pas pendant la sollicitation et le facteur d'endommagement est proche de zéro jusqu'à la rupture. Ceci était bien visible sur sa courbe de comportement, qui est fragile.

Pour la plaque P19, la valeur du facteur d'endommagement est plus importante que pour la plaque RD11-568. Comme il y a peu de matrice dans les mèches, la fissuration des blocs de matrice peut avoir lieu. De plus, les déformations du renfort sont plus importantes et peuvent contribuer à augmenter la valeur du facteur d'endommagement.

Pour la plaque P20, la valeur du facteur d'endommagement se stabilise à 175 MPa et traduit la saturation du phénomène d'endommagement. La matrice est donc suffisamment endommagée pour que seules les fibres soient sollicitées avant la rupture. Ceci explique que la courbe de comportement en traction affiche de fortes non linéarités.

Les non linéarités de courbes ont aussi été observées sur le comportement du composite RD11-572, mais elles sont moins marquées. En effet, le facteur d'endommagement plus faible témoigne que la matrice s'est moins endommagée pendant la sollicitation du composite. De plus, la valeur du facteur ne se stabilise pas avant la rupture et montre que le chargement est partagé entre les fibres et la matrice jusqu'à la rupture. Ceci explique que la contrainte à la rupture de la plaque RD11-572 soit plus élevée que celle de la plaque P20.

Les composites élaborés à partir d'une résine non diluée ont des propriétés mécaniques très faibles. Ceci est dû au faible remplissage en matrice des mèches de fibres. Les faciès de rupture montrent des déchaussement de mèches entières. L'impact de la dilution de la résine sur les propriétés est significatif. Il est lié au meilleur remplissage des mèches de fibres dans les composites élaborés avec une résine diluée. Les composites sont alors capables de tolérer un endommagement. Cependant, la capacité d'endommagement des composites est rapidement saturée par rapport à celle du composite RD11-572, mis en œuvre par le procédé prepreg.

L'influence de la **distance au point d'infusion** sur les propriétés mécaniques est présentée en annexe dans le paragraphe C.8 (page 223). Il ne se dégage pas de tendance et ces résultats ne seront pas discutés davantage. Nous pouvons observer que la dispersion entre les résultats est parfois importante.

4.2.3.2 Essais de flexion 3-points

La figure 4.35 présente un exemple de courbe obtenue lors d'un essai sur une éprouvette issue de la plaque P19. Quatre à cinq éprouvettes, dispersées le long de la plaque, ont été testées.

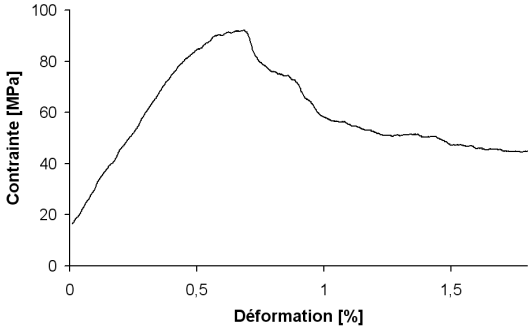
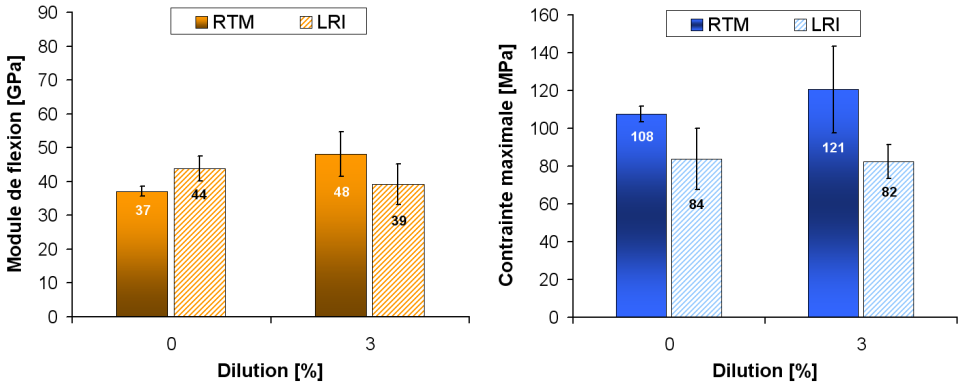


FIGURE 4.35 – Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points obtenue lors d'un essai réalisé à température ambiante sur une éprouvette prélevée dans la plaque P19, élaborée par RTM avec une résine non diluée

L'allure de la courbe est similaire à celle qui a été observée pour les composites élaborés par stratification de plis pré-imprégnés.

La figure 4.36 présente les valeurs des modules de flexion et des contraintes maximales atteintes en flexion pour les quatre matériaux étudiés ici. Elles ont été moyennées sur toutes les éprouvettes, en tenant compte de la dispersion des résultats à travers les écarts types.



(a) Modules de fexion (b) Contraintes maximales en flexion

FIGURE 4.36 – Propriétés mécaniques en flexion pour toutes les nuances de matériaux : (a) module de flexion, (b) contraintes maximales en flexion

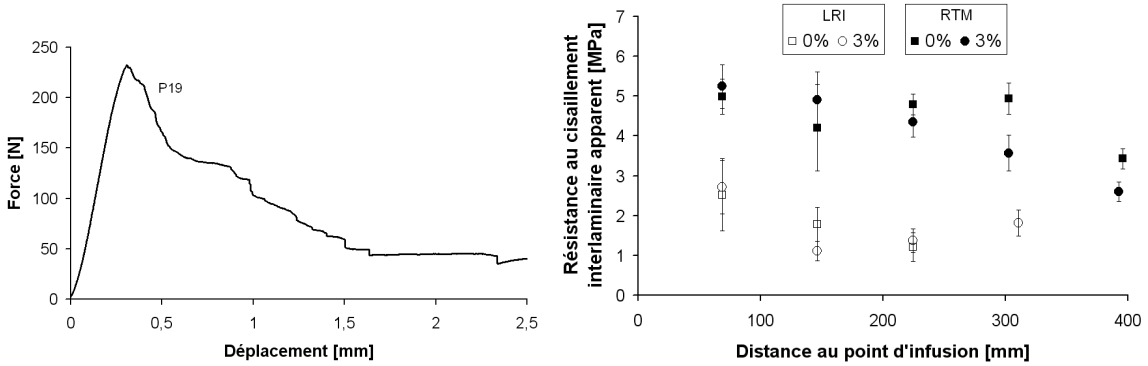
Nous pouvons observer que le **module de flexion** est plutôt constant pour les 4 nuances de matériaux. Il reste proche de 40-45 GPa. La **contrainte maximale atteinte** est plus élevée pour le composite élaboré par RTM comparé à celui élaboré par LRI, qu'il soit réalisé à partir d'une résine diluée ou non. En effet, la **dilution du précurseur de la matrice** ne semble pas modifier significativement la contrainte maximale atteinte en flexion. Les meilleures propriétés obtenues pour les plaques élaborées par RTM pourraient être attribuées au pli supplémentaire qui constitue le renfort par rapport au renfort des plaques mises en œuvre par LRI, c'est-à-dire à l'épaisseur plus importante des plaques P19 et P20 par rapport à celle des plaques P23 et P24. Les meilleures propriétés obtenues pour les plaques élaborées par RTM pourraient aussi être liées au taux de porosité ouverte inférieur à celui des plaques élaborées par LRI.

Pour les éprouvettes obtenues par plis pré-imprégnés, le module et la contrainte maximale étaient respectivement de 58 GPa et 190 MPa pour la nuance RD11-569 et 54 GPa et 170 MPa pour le matériau RD11-572. Les propriétés obtenues en flexion 3-points pour les plaques élaborées par RTM et LRI sont donc inférieures à celles obtenues pour les plaques mise en œuvre par procédé prepreg. La surface d'interface est très réduite lorsque le composite est mis en œuvre par LRI ou RTM et ne permet pas un partage aussi efficace du chargement entre les fibres et la matrice dans ces composites par rapport aux composites élaborés à partir de plis pré-imprégnés.

La figure C.24 du paragraphe C.9 en annexe (page 227) présente les résultats pour chaque éprouvette des quatre matériaux étudiés en fonction de leur position dans la plaque, par rapport au point d'infusion. Les résultats sont assez dispersés d'une éprouvette à l'autre, pour une même nuance de matériau. Cette dispersion peut être due à l'influence de la distance au point d'infusion de l'éprouvette ou à une simple dispersion entre les différentes éprouvettes. L'influence de la **distance au point d'infusion** sur les propriétés mécaniques déterminées n'est pas clairement mise en évidence.

4.2.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés

La figure 4.37 présente (a) un exemple de courbe force/déplacement et (b) les valeurs de résistance au cisaillement interlaminaire apparent en fonction de la distance au point d'infusion. Les éprouvettes ont toutes rompu par délaminage.



(a) Courbe force/déplacement

(b) Valeurs de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour toutes les nuances de matériaux en fonction de la distance au point d'infusion

FIGURE 4.37 – Résultats des essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés réalisés sur les plaques élaborées par LRI et RTM

Les évolutions de la force en fonction du déplacement sont similaires à celles qui ont été observées pour les composites élaborés par stratification de plis pré-imprégnés.

Les valeurs de la **résistance au cisaillement interlaminaire apparent** n'excèdent pas 5,5 MPa. Elles étaient supérieures pour les nuances RD11-569 et RD11-572 et respectivement de 7,5 MPa et de 5,9 MPa. L'observation de la microstructure des plaques P19, P20, P23 et P24 a montré que les espaces inter-mèches sont plus étendus que ceux des plaques élaborées par procédé prepreg et possèdent de nombreuses micro-porosités de grande taille, ce qui favorise les délaminages entre plis (cf. micrographies optiques des figures C.13 et C.14 dans le paragraphe C.6 de l'annexe C en page 221).

Les plaques fabriquées par RTM affichent des propriétés meilleures que les plaques mises en œuvre par LRI. Ceci pourrait être dû au pli supplémentaire du renfort des plaques élaborées par RTM, c'est-à-dire à l'épaisseur plus importante des plaques P19 et P20 par rapport à celle des plaques P23 et P24. Les meilleures propriétés obtenues pour les plaques élaborées par RTM pourraient aussi être liées au taux de porosité ouverte inférieur à celui des plaques élaborées par LRI.

De plus, il semble que la valeur de la résistance au cisaillement interlaminaire a tendance à diminuer avec l'augmentation de la distance au point d'infusion.

Enfin, la dilution de la résine ne montre pas d'influence significative sur les propriétés.

4.2.3.4 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante

Les composites mis en œuvre par RTM et LRI avec une résine non diluée ont un comportement fragile en traction et des propriétés mécaniques assez faibles. La dilution de la résine

avant mise en œuvre permet d'obtenir un comportement quasi-fragile avec une contrainte et une déformation à la rupture améliorées.

Les composites fabriqués par LRI ou RTM ont des propriétés mécaniques en flexion 3-points et en flexion 3-points sur appuis rapprochés qui ne semblent pas influencées par la dilution de la matrice à un taux de 3%pds. Les plaques élaborées par RTM affichent de meilleures propriétés par rapport à celles élaborées par LRI. Ceci est sûrement dû au fait que ces plaques sont plus épaisses à cause du pli supplémentaire du renfort. De plus, la porosité ouverte estimée est plus faible en RTM. Les essais en flexion 3-points sur appuis rapprochés montrent que plus la distance au point d'infusion augmente, moins la résistance à l'effort appliqué est forte. Cette tendance n'est pas clairement mise en évidence en flexion 3-points conventionnelle.

4.2.4 Synthèse des connaissances acquises sur les matériaux mis en œuvre par Resin Transfer Molding et Liquid Resin Infusion

Cette synthèse est de nouveau réalisée sous la forme de tableaux. Le tableau 4.8 décrit les connaissances acquises sur les matériaux P19 et P23. Le tableau 4.9 concerne les matériaux P20 et P24 et met en évidence l'influence de l'utilisation d'une résine diluée avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés des plaques P19 et P23.

	RTM	LRI
Données morphologiques	$e \simeq 2,30\,mm$ et $V_f \simeq 36\%$ PO $\approx$ 25%	$e \approx 1,45\,mm$ et $V_f \simeq 47\%$ PO $\approx$ 30% − 35% (augmente avec distance au point d'infusion)
Microstructure	**Espaces inter-mèches :** étendus, remplis par la matrice, présence de nano et micro-porosités et de micro-fissures matricielles **Espaces intra-mèches :** Remplissage incomplet, peu de nano-porosités développées dans la matrice localisée dans les mèches, décohésions interfaciales	
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement linéaire élastique fragile et faibles propriétés mécaniques $E_{c_0} \approx 65\,GPa$ $\sigma_R \approx 140\,MPa$ $\varepsilon_R \approx 0,25\%$ **Flexion 3-points :** $E_{flexion} \approx 40\,GPa$ $\sigma^{max}_{flexion} \approx 108\,MPa$	$\sigma^{max}_{flexion} \approx 84\,MPa$
	Flexion 3-points sur appuis rapprochés : τ_M varie entre $2,6\,MPa$ et $5,3\,MPa$	τ_M varie entre $1,1\,MPa$ et $2,7\,MPa$
	τ_M diminue lorsque la distance au point d'infusion augmente	
Remarques	Aucune capacité d'endommagement du matériau n'est observée en traction Les propriétés mécaniques sont globalement faibles et reflètent probablement la surface totale d'interface fibre/matrice réduite. Il faudrait plutôt parler d'interfaces mèche/matrice Les valeurs de $\sigma^{max}_{flexion}$ et de τ_M sont plus élevées pour la plaque P19 que pour la plaque P23. Cette différence est liée aux différences d'épaisseur et de taux de porosité ouverte entre les matériaux.	

Tableau 4.8 – Résumé des connaissances acquises sur les composites P19 et P23, élaborés par le procédé RTM et à partir d'une résine non diluée

	RTM	LRI
Données morphologiques	$e \simeq 2,10\,mm$ et $V_f \simeq 39\%$ PO $\approx$ 25%	$e \approx 1,52\,mm$ et $V_f \simeq 45\%$ PO $\approx$ 30% − 35% (augmente avec distance au point d'infusion)
Microstructure	**Espaces inter-mèches :** pas d'évolution observée **Espaces intra-mèches :** Remplissage toujours incomplet, peu de nano-porosités développées dans la matrice localisée dans les mèches, décohésions interfaciales, plus grande quantité de matrice présente à l'intérieur des mèches ou en périphérie	
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement quasi-fragile et propriétés mécaniques supérieures Pas d'évolution de E_{c_0} Augmentation de $\sigma_R(\approx 200\,MPa)$ Augmentation de $\varepsilon_R(\approx 0,45\%)$ $\sigma_E \approx 60\,MPa$ **Flexion 3-points :** Pas d'évolution de $E_{flexion}$ $\sigma^{max}_{flexion} \approx 121\,MPa$	$\sigma^{max}_{flexion} \approx 82\,MPa$
	Flexion 3-points sur appuis rapprochés : Pas d'évolution des propriétés avec la dilution de la résine	
Remarques	Les matériaux montrent une capacité à s'endommager en traction mais qui est rapidement saturée Les meilleures propriétés par rapport aux composites P19 et P23 sont dues à la quantité plus importante de matrice dans les mèches qui améliore le partage des efforts entre les fibres et la matrice. Les valeurs de $\sigma^{max}_{flexion}$ et de τ_M sont plus élevées pour la plaque P20 que pour la plaque P24. Cette différence est liée aux différences d'épaisseur et de taux de porosité ouverte entre les matériaux.	

Tableau 4.9 – Résumé des connaissances acquises sur les composites P20 et P24, respectivement élaborés par les procédés RTM et LRI à partir d'une résine diluée à 3%pds. Ce tableau met en évidence l'impact de la dilution de la résine avant la mise en œuvre. Toutes les comparaisons sont faites par rapport aux propriétés des plaques P19 et P23.

4.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de caractériser les composites renforcés par des plis de tissus 2D. Des synthèses ont été réalisées dans les paragraphes 4.1.5 (page 4.1.5) et 4.2.4 (page 4.2.4).

Les plaques élaborées par stratification de plis pré-imprégnés avec une résine non diluée, et diluée à 2%pds ou moins, affichent un comportement fragile avec un module voisin de 70 GPa et une contrainte à la rupture comprise entre 235 MPa et 290 MPa. Les plaques élaborées avec une résine diluée à 3%pds ou plus affichent un comportement quasi-fragile traduisant une capacité d'endommagement du matériau tout en conservant des propriétés mécaniques voisines de celles des composites précédemment cités.

Les observations de la microstructure des composites témoignent de mèches et d'espaces inter-mèches entièrement occupés par la matrice. L'augmentation de la porosité et l'évolution de la répartition des pores ont permis d'expliquer les évolutions du comportement mécanique en traction observées.

Les essais réalisés à **350°C** ont mis en évidence la bonne tenue mécanique des composites. Le seuil d'endommagement en contrainte, lors des essais de traction, était supérieur à celui obtenu à température ambiante. De plus, une légère augmentation du module a pu être constatée grâce aux essais de résonance en fréquence. Ces évolutions sont été attribuées à la différence de dilatation des fibres et de la matrice qui conduit à la refermeture des micro-fissures et au rétablissement des contacts fibre/matrice. Les contraintes thermiques engendrées pourraient limiter la propagation des fissures et expliquer l'augmentation de la valeur du seuil d'endommagement en contrainte lors des essais de traction.

Les essais réalisés à la température ambiante, après que les éprouvettes aient subi un **vieillissement thermique** de 100 heures à 300°C, n'ont pas montré d'impact significatif sur le comportement des composites. Un endommagement supplémentaire a été observé seulement pour les composites présentant un comportement fragile. Il a été attribué au relâchement de contraintes thermiques internes et/ou à des mécanismes de frottements aux interfaces supplémentaires, suite à la propagation des décohésions aux interfaces.

Les matériaux élaborés par RTM ont une microstructure et des propriétés mécaniques voisines de celles des composites mis en œuvre par LRI, pour un même taux de dilution.

Les matériaux réalisés à partir d'une résine non diluée par RTM ou LRI ne semblent pas intéressants pour des applications structurales. Par exemple, le comportement mécanique en traction est fragile et la contrainte à la rupture en traction est de 140 MPa. Ces faibles propriétés ont été attribuées au remplissage incomplet des mèches en matrice. L'ajout d'eau dans la résine modifie fortement le comportement des composites qui devient non linéaire et traduit une capacité d'endommagement des matériaux. Une amélioration de certaines propriétés peut être observée. Par exemple, la contrainte à la rupture en traction est proche de 200 MPa. Cette augmentation a été attribuée à un meilleur remplissage des mèches au sein des composites.

Le calcul du facteur d'endommagement a permis de confirmer que les fortes non linéarités des courbes de comportement des plaques mises en œuvre par LRI ou RTM avec une résine diluée peuvent être attribuée à la saturation de l'endommagement avant rupture. Ceci explique que les propriétés mécaniques des plaques composites soient plus faibles par rapport aux composites élaborés par le procédé prepreg.

Finalement, les matériaux témoignent de la faisabilité de la mise en œuvre par voie liquide de composites avec la résine RD10-603. Les propriétés mécaniques des composites pourraient être améliorées en cherchant à mieux remplir les mèches de fibres.

Chapitre 5

Étude des composites à renfort 3D

Sommaire

5.1 Matériaux mis en œuvre par Resin Transfer Molding 146

5.1.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux 146

5.1.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies . . . 148

5.1.2.1 Matériau de référence 148

5.1.2.2 Influence de la direction d'imprégnation du renfort 150

5.1.2.3 Influence du taux de dilution du précurseur de la matrice . . . 151

5.1.2.4 Influence du différentiel de pression appliqué pendant la mise en œuvre 152

5.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des composites à température ambiante 154

5.1.3.1 Essais de traction 154

5.1.3.2 Essais de flexion 3-points 158

5.1.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés 159

5.1.3.4 Conclusion sur les essais mécaniques réalisés à température ambiante 160

5.1.4 Caractérisation des propriétés mécaniques des composites en température : essais de résonance acoustique 162

5.1.5 Synthèse des connaissances acquises sur les composites élaborés par RTM163

5.2 Matériaux mis en œuvre par Liquid Resin Infusion 166

5.2.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux 166

5.2.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies . . . 168

5.2.2.1 Matériau de référence 168

5.2.2.2 Influence de la direction d'imprégnation du renfort 170

5.2.2.3 Influence du taux de dilution du précurseur de la matrice . . . 170

5.2.3 Caractérisation de propriétés mécaniques des composites à température ambiante 173

5.2.3.1 Essais de traction 173

5.2.3.2 Essais de flexion 3-points 176

5.2.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés 178

5.2.3.4 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante . . . 178

5.2.4 Synthèse des connaissances acquises sur les composites élaborés par LRI 178

5.3 Impact de la mise en œuvre sur les composites à renfort 3D 182

5.4 Conclusion du chapitre 184

Ce dernier chapitre s'intéresse à l'étude de plaques composites renforcées par une **préforme 3D** et fabriquées par les procédés d'**infusion LRI** et d'**injection RTM**.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'**impact du changement de procédé** sur les propriétés des composites à **renfort 2D**. Nous avons montré qu'une mise en œuvre par LRI ou RTM, à la place du procédé de stratification de plis pré-imprégnés, conduit à une microstructure différente et à de faibles propriétés mécaniques. Cependant, l'étude, menée en parallèle, de composites élaborés à partir d'une résine diluée a permis d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques plus élevées. Nous nous sommes familiarisés avec les matériaux, leurs propriétés et leur mise en œuvre et nous avons étudié l'impact que peut avoir la dilution de la résine sur les propriétés des composites. Cependant, un objectif important du projet COMPTINN consiste en l'élaboration par voie liquide de composites renforcés par une préforme 3D.

L'**objectif** de ce chapitre est donc de présenter les résultats des travaux menés sur des composites élaborés par LRI et RTM avec un renfort 3D. L'étude de composites à renfort 3D élaborés par pré-imprégnation n'a pas été intégrée aux travaux de thèse en cohérence avec l'objectif du projet COMPTINN rappelé ci-dessus. Comme dans le chapitre 4, les caractéristiques physiques, microstructurales et thermo-mécaniques des composites sont présentées. Cependant, les matériaux fabriqués par chacun des procédés RTM et LRI seront présentés dans deux parties différentes puis comparés dans une dernière partie. Cette structure de chapitre a été choisie car chaque procédé a été étudié en faisant varier un plus grand nombre de paramètres que dans le chapitre précédent.

Les paramètres que nous avons fait varier lors de la mise en œuvre par **RTM** sont :

- **La pression** : elle a initialement été fixée à 3 bars qui est une valeur classiquement utilisée lors de la mise en œuvre de composites. Nous avons aussi choisi de mettre en œuvre ce procédé avec un différentiel de pression comparable à l'infusion LRI, c'est-à-dire de 1 bar.
- **La direction d'infusion** : le long des fils de chaîne ou des fils de trame. La figure 5.1 précise la manière dont ont été prélevés les renforts des composites dans la préforme 3D.
- **Le taux de dilution du précurseur de la matrice** : la résine a été utilisée sans dilution ou avec un taux de dilution de 3%pds. Le choix de ce taux de dilution a été préalablement justifié dans le chapitre 4.

Les paramètres que nous avons fait varier lors de la mise en œuvre par **LRI** sont :

- **La direction d'infusion** : le long des fils de chaîne ou des fils de trame.
- **Le taux de dilution du précurseur de la matrice** : la résine a été utilisée sans dilution ou avec un taux de dilution de 1%pds, 2%pds, 3%pds, 4%pds et 5%pds. Nous avons ici voulu approfondir de nouveau l'étude de l'influence du taux de dilution de la résine RD10-603 sur le procédé. Nous avons réalisé cette étude sur des plaques fabriquées par LRI car ce procédé est plus facile à mettre en œuvre que l'injection RTM.

La figure 5.2 donne une description schématique des plaques réalisées et des paramètres que nous avons choisi de faire varier. L'**influence de la distance au point d'infusion** sur les propriétés des composites est un autre paramètre qui a été considéré.

Davantage centrée sur l'étude de l'influence des paramètres procédés, l'étude des mécanismes d'endommagement dans les matériaux renforcés par préforme 3D est moins développée par rapport à celles des composites à renfort 2D. Enfin, la comparaison entre les composites à renfort 2D et ceux à renfort 3D ne sera pas réalisée car les fibres, en plus de l'armure, ne sont pas de même nature. Ce choix est lié aux décisions prises dans le cadre du projet COMPTINN.

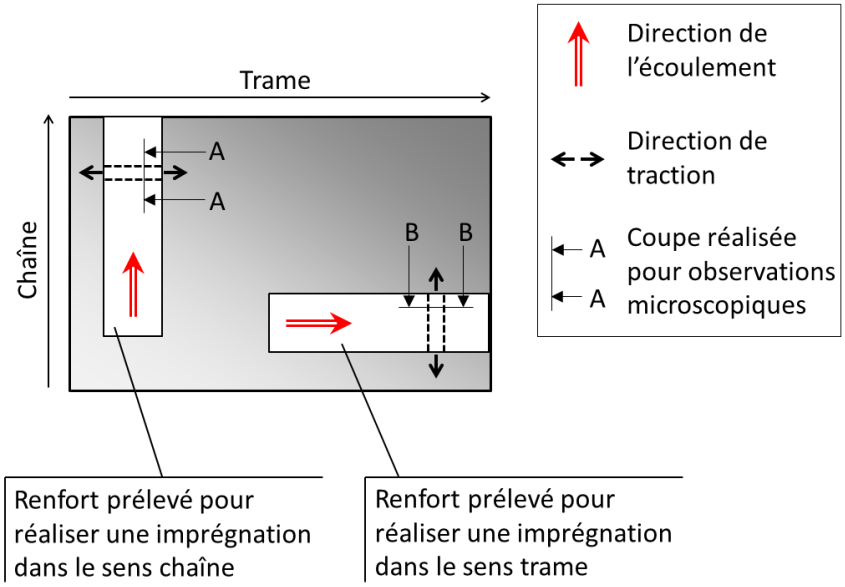
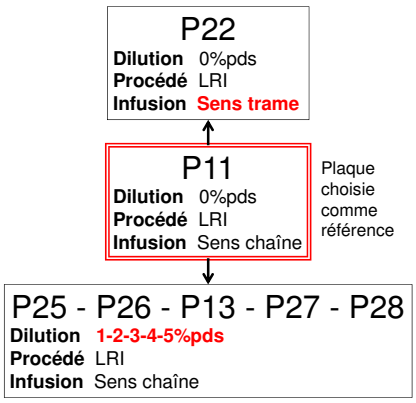
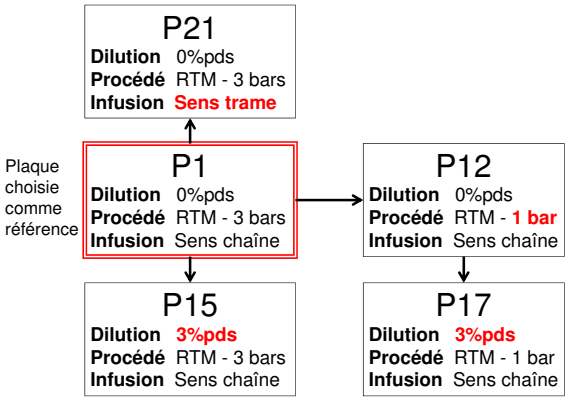


FIGURE 5.1 – Présentation des renforts issus de la préforme 3D



(a) Procédé LRI



(b) Procédé RTM

FIGURE 5.2 – Plaques de l'étude

5.1 Matériaux mis en œuvre par Resin Transfer Molding

Cette première partie concerne l'étude de composites renforcés par une préforme 3D et élaborés par **injection RTM**. L'influence de différents paramètres a été étudiée. Ont été pris en compte, le différentiel de pression, le taux de dilution de la résine et la direction d'infusion du renfort. Le tableau 5.1 recense les matériaux étudiés dans cette partie.

Référence composite	Différentiel de pression	Direction d'imprégnation	Taux de dilution de la résine
P1	3 bars	Chaîne	0%pds
P21	3 bars	Trame	0%pds
P15	3 bars	Chaîne	3%pds
P12	1 bar	Chaîne	0%pds
P17	1 bar	Chaîne	3%pds

Tableau 5.1 – Composites mis en œuvre par RTM et considérés dans l'étude

5.1.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux

Le tableau 5.2 donne l'épaisseur et le taux volumique de fibres V_f moyens pour chaque nuance de composite.

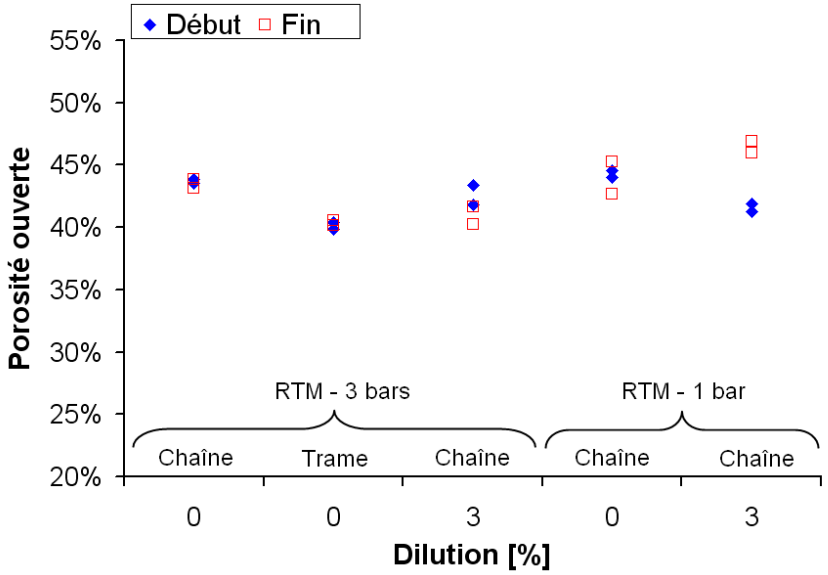
Composite	Épaisseur	V_f
P1	2,36 mm	38%
P21	2,68 mm	33%
P15	2,74 mm	33%
P12	2,50 mm	36%
P17	2,80 mm	31%

Tableau 5.2 – Propriétés physiques moyennes des composites à renfort 3D fabriqués par RTM

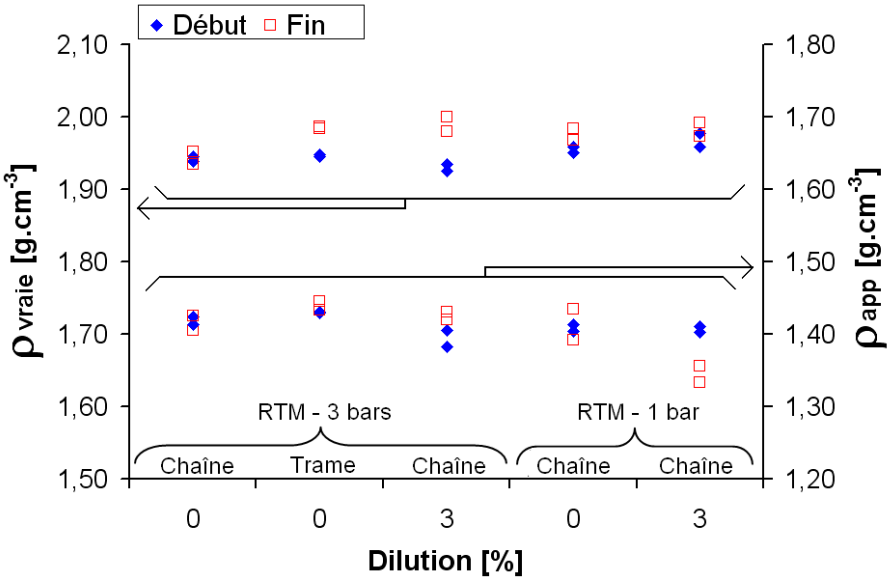
La variation d'**épaisseur** entre les plaques est liée à la mise en œuvre. Fréquemment, lors de l'injection, le front de résine avançait de seulement quelques centimètres avant de s'arrêter. Il fallait alors augmenter l'entrefer, en desserrant les parties du moule, pour permettre au front de résine d'avancer de nouveau. La variation de la **fraction volumique de fibres** d'une plaque à l'autre est une conséquence directe des variations d'épaisseur.

La figure 5.3 présente les résultats de mesures de triple pesée. La quantité de porosité ouverte estimée dans les composites ne met pas en évidence de différence entre les plaques et varie autour de 27% (figure présentée en annexe (pragraphe D.1, page 229). Les comparaisons sont délicates notamment à cause des taux volumiques de fibres qui sont différents d'une plaque à l'autre. En supposant que la porosité est présente uniquement dans les espaces qui devraient être occupés par la matrice, les comparaisons portent ici sur la porosité ouverte de la matrice, c'est-à-dire sur le rapport du volume de la porosité ouverte sur la différence entre le volume total du composite et celui des fibres. En effet, les fibres ne sont pas poreuses. La figure 5.3 (a) présente donc la quantité de porosité ouverte de l'espace disponible dans le renfort pour la matrice que nous qualifierons de **porosité ouverte de la matrice**. Nous rappelons que les mesures de triple pesée ont été réalisées sur quatre échantillons. Deux sont situés à 3 cm du point d'infusion, en "début" de plaque, et deux sont situés plus proches de l'évent, c'est-à-dire en "fin" de plaque, soit à une distance comprise entre 30 et 35 cm du point d'infusion.

La plaque P21, imprégnée dans la direction des fils de trame, affiche une valeur de porosité ouverte de la matrice la plus faible à 40%. Ceci signifie que la matrice est plus dense ou que le renfort est mieux imprégné que les autres plaques.



(a) Porosité ouverte de la matrice



(b) Masses volumiques

FIGURE 5.3 – Porosité ouverte de la matrice et masses volumiques vraie et apparente en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par RTM

Seule la plaque P17, élaborée par RTM - 1 bar avec une résine diluée, montre un taux de porosité ouverte de la matrice sensible à la distance au point d'infusion. Il varie de 41% en début de plaque à 46% en fin de celle-ci.

Les plaques P1 et P12 ont un taux de porosité ouverte de la matrice proche de 44% et la plaque P15 de 42%. Les valeurs du taux de porosité ouverte de la matrice des plaques P1 et P12, élaborées à partir d'une résine non diluée, sont supérieures à celles des plaques P15 et P17 (en début de plaque), élaborées à partir d'une résine diluée à 3%pds. Ceci pourrait être attribué soit à une matrice, issue d'une résine diluée, plus dense, soit à une plus grande quantité de matrice qui aurait pénétré dans le renfort.

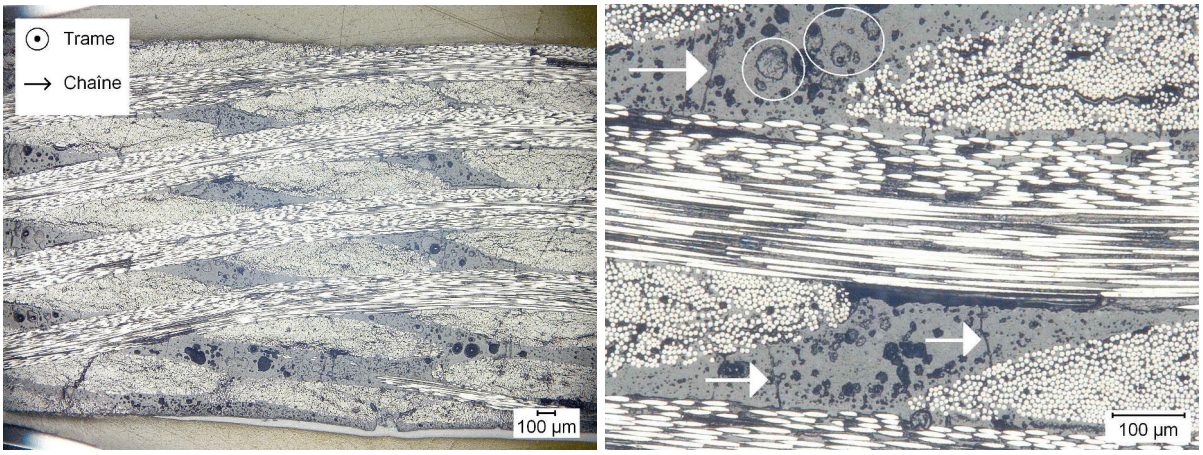
Les **masses volumiques apparente** ρ_{app} et **vraie** ρ_{vraie} varient peu d'un matériau à l'autre et valent respectivement $1,41\,g.cm^{-3}$ et $1,96\,g.cm^{-3}$.

5.1.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies

Cette partie présente les microstructures des différents matériaux. Nous caractérisons le matériau de référence (P1) dans un premier temps puis nous estimerons l'impact de la variation des paramètres (taux de dilution, direction d'imprégnation et pression d'injection) sur la microstructure. Toutes les observations ont été réalisées sur un échantillon situé à proximité du point d'infusion, à environ 10 mm de celui-ci.

5.1.2.1 Matériau de référence

La plaque P1 a été conçue par RTM - 3 bars avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans une direction parallèle aux fils de chaîne. Les figures 5.4 et 5.5 présentent des micrographies optiques et MEB d'un échantillon de la plaque P1.

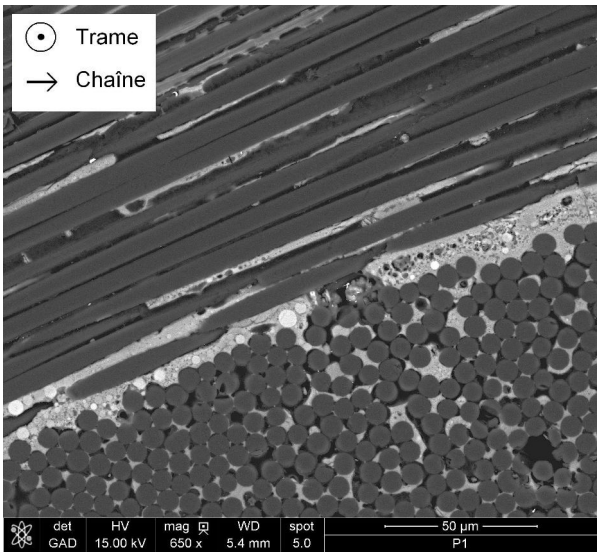


(a) (b)

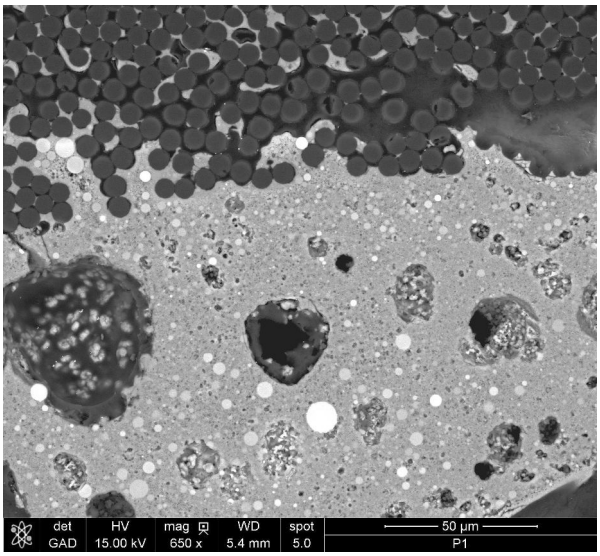
FIGURE 5.4 – Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P1, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D. Sont entourés, des exemples de porosités comblées par de la résine d'enrobage. Des exemples de micro-fissures matricielles sont indiqués par des flèches.

Nous pouvons observer sur la figure 5.4 (a) que le remplissage des espaces inter-mèches est complet. Des défauts sont observables comme de nombreuses micro-porosités de différentes tailles et quelques micro-fissures, comme présentées dans la figure 5.4 (b). La nano-porosité de la matrice présente dans les espaces inter-mèches a été systématiquement observée.

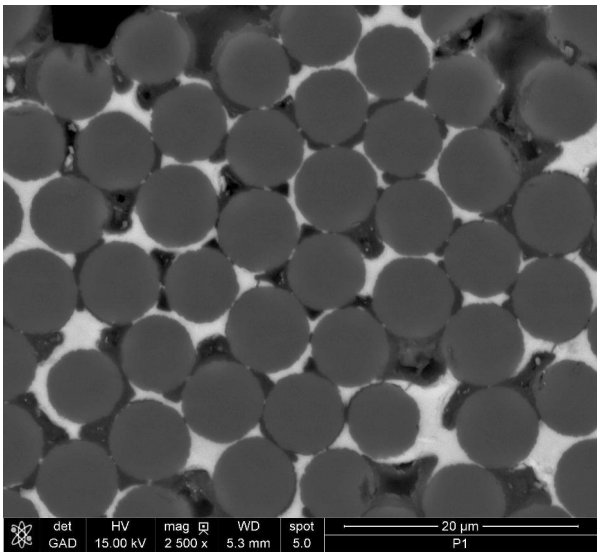
La figure 5.5 (a) montre que le remplissage des mèches est incomplet et induit un contact fibre/matrice discontinu. La figure 5.5 (b) montre un espace inter-mèches complètement rempli par la résine, où des micro-porosités sont plus facilement observables.



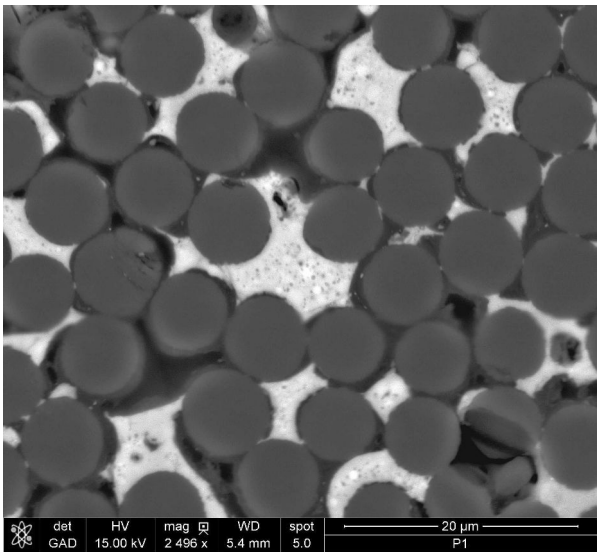
(a) Vue en coupe de fils de trame et de chaîne



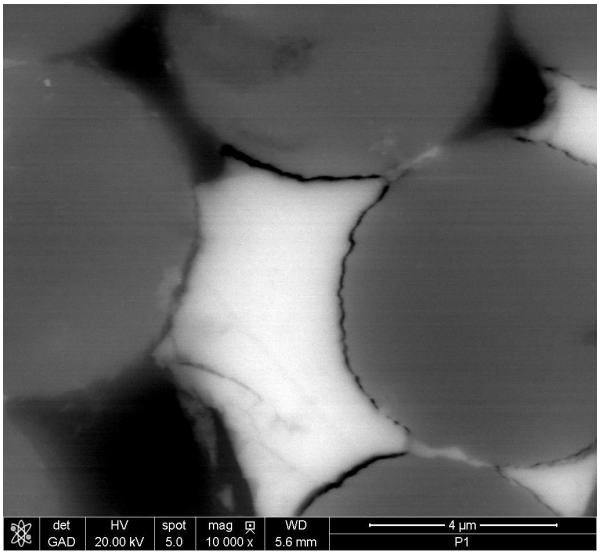
(b) Matrice dans les espaces inter-mèches



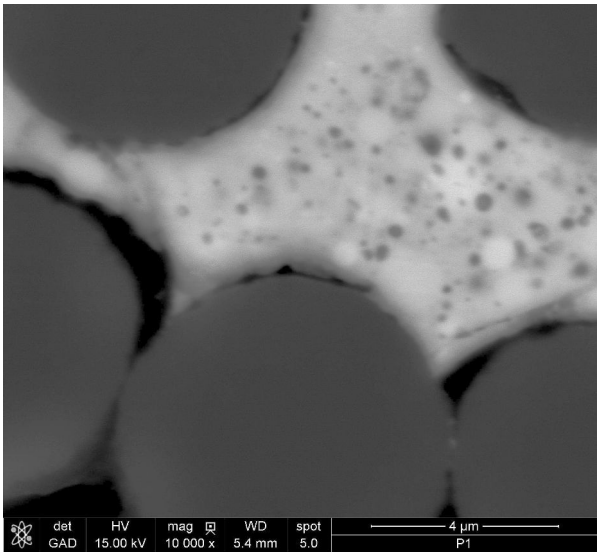
(c) Vue en coupe de fils de trame



(d) Vue en coupe de fils de trame



(e) Matrice présente entre des fils de trame



(f) Matrice présente entre des fils de trame

FIGURE 5.5 – Observations MEB de la microstructure de la plaque P1, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D

Les micrographies des figures 5.5 (c), (d), (e) et (f), réalisées à différentes échelles, présentent la microstructure du matériau dans les espaces intra-mèches.

Les nano-pores ont été observés dans la matrice localisée dans les mèches comme le montre la figure 5.5 (f). Cette microstructure a déjà été constatée lors des observations MEB des matériaux élaborés par la technique prepreg. Cependant, la nano-porosité n'est pas observée dans toute la matrice située dans les mèches (figure 5.5 (e)). Cette différence au niveau de la microstructure a déjà été constatée lors de l'imprégnation par RTM ou LRI des renforts 2D. Une hypothèse a été proposée : l'absence de charges sphériques dans les mèches, à cause d'un phénomène de filtration, générerait un retrait supplémentaire de la matrice durant la post-cuisson. Il encouragerait la migration des nano-porosités vers les interfaces fibre/matrice ou vers les surfaces libres.

De plus, des décohésions fibre/matrice sont observables. Ces décohésions et les micro-fissures de la matrice présentes dans les espaces inter-mèches sont sûrement générées lors du refroidissement du cycle thermique de stabilisation de la matrice et dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les fibres et la matrice.

Une plus grande quantité de résine semble présente dans les mèches par rapport aux composites renforcés par du tissu 2D et réalisés par RTM. Des essais ont permis d'évaluer la tension de surface des fibres de nuances 1 et 2 ainsi que la tension superficielle de la résine. Les résultats sont présentés dans l'annexe D, dans le paragraphe D.2 (page 230). Ils montrent que la résine présente une meilleure mouillabilité sur les fibres de nuance 2 qui constituent le renfort 3D. L'infiltration de la résine a donc des raisons d'être plus efficace avec les fibres de nuance 2.

La microstructure du composite de référence présente un remplissage complet des espaces inter-mèches avec présence de défauts tels que des micro-porosités et des micro-fissures. Les espaces intra-mèches ne sont pas complètement remplis et le contact fibre/matrice est discontinu. Nous pouvons observer aussi des décohésions fibre/matrice.

5.1.2.2 Influence de la direction d'imprégnation du renfort

La plaque P21 est élaborée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans une direction parallèle aux fils de trame. La figure 5.6 présente une micrographie de la plaque P21.

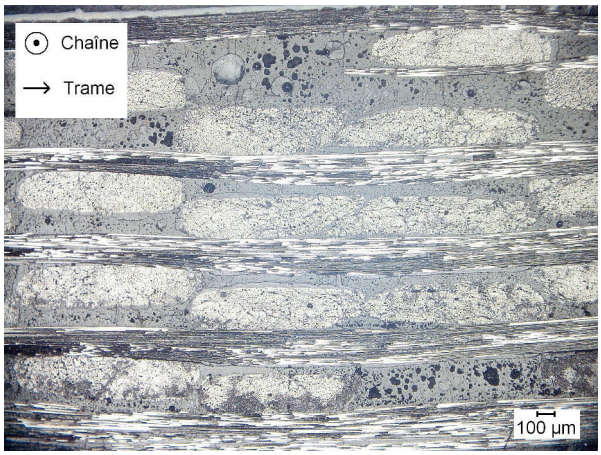


FIGURE 5.6 – Observation au microscope optique de la microstructure de la plaque P21 (coupe B-B), réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans une direction parallèle aux fils de trame

Nous pouvons constater dans un premier temps que le retrait des fils de trame est inférieur à l'embuvage des fils de chaîne (cf. figures 5.4 (a) et 5.6).

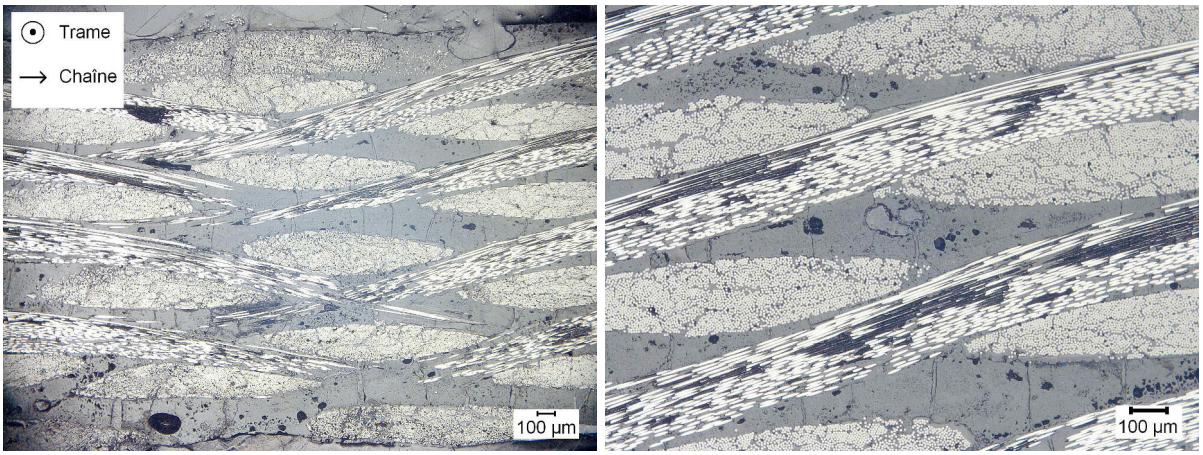
La microstructure du composite est similaire à celle du composite de référence. Les espaces inter-mèches sont remplis de matrice et c'est dans ces espaces que se localisent quelques micro-fissures et des micro-porosités de tailles différentes. Les observations MEB, que nous avons choisi de ne pas présenter, montrent que la matrice a toujours une structure nanoporeuse, que les mèches sont partiellement remplies et que des décohésions fibre/matrice sont observables. Il semble cependant que le remplissage des mèches de fibres de chaîne de la plaque P21 soit légèrement meilleur que celui des mèches de fibres de trame, lorsque l'imprégnation était réalisée dans la direction parallèle aux fibres de chaîne (plaque P1). Le taux de porosité ouverte de la matrice laissait supposer que, dans le cas d'une imprégnation dans la direction trame (P21), la matrice était plus dense ou que le remplissage du renfort était meilleur par rapport à une imprégnation dans la direction chaîne (notamment P1). Les observations sont en accord avec la seconde hypothèse formulée.

Des mesures de perméabilité de la préforme 3D ont été réalisées par R. Gantois dans le cadre du projet COMPTINN. Elles ont montré que le renfort est faiblement anisotrope, avec une perméabilité dans la direction chaîne légèrement supérieure à celle dans la direction trame (rapport d'anisotropie compris entre 1,06 et 1,42). Ainsi, un remplissage plus lent du renfort lorsqu'il est imprégné dans la direction des fils de trame permet aux écoulements capillaires qui ont lieu dans les mèches de mieux progresser. De plus, les écoulements microscopiques sont différents à cause des différences de tissage qu'il existe dans les deux directions. Ils peuvent aussi être à l'origine du meilleur remplissage des mèches de fibres observé dans la plaque P21, par rapport à la plaque P1.

La microstructure du composite est peu influencée par la direction d'imprégnation du renfort.

5.1.2.3 Influence du taux de dilution du précurseur de la matrice

La plaque P15 a été élaborée par RTM - 3 bars, avec une résine diluée à 3%pds et une préforme 3D imprégnée dans une direction parallèle aux fils de chaîne. La figure 5.7 présente deux micrographies de la plaque P15.



(a) (b)

FIGURE 5.7 – Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P15, réalisée par RTM - 3 bars, avec une résine diluée à 3%pds et une préforme 3D

Le remplissage des espaces inter-mèches et intra-mèches du renfort est similaire à ce qui a été observé pour la plaque P1. Il semble cependant que la matrice présente dans les espaces inter-mèches soit plus dense, c'est-à-dire qu'elle contient des micro-porosités moins nombreuses et de plus petites tailles, comme le montre la figure 5.7. De plus, il semble qu'il y ait plus de micro-fissures dans la matrice des espaces inter-mèches de la plaque P15, par rapport à celle de

la plaque P1. Dans le cas de la plaque P1, les micro-porosités permettaient sûrement de limiter l'endommagement que pourrait subir la matrice lors du refroidissement, après le traitement de post-cuisson. Leur moins grand nombre et volume dans le composite P15 aurait donc entraîné un endommagement initial plus important que dans la plaque P1.

L'augmentation du taux de dilution de la résine ne permet pas un meilleur remplissage de la préforme contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre 4 (plaques P19 et P20). La matrice présente dans les espaces inter-mèches semble cependant plus dense que celle de la plaque de référence. L'endommagement initial du composite avant sollicitation mécanique paraît plus important que pour une plaque réalisée à partir d'une résine non diluée.

5.1.2.4 Influence du différentiel de pression appliqué pendant la mise en œuvre

La microstructure de la plaque P12, élaborée par RTM - 1 bar avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne, est présentée sur les figures 5.8 et 5.9. La plaque P12 n'a pas pu être imprégnée dans toute sa longueur. Une diminution de la pression n'est donc a priori pas intéressante pour des fabrications de pièces composites. La réalisation de cette plaque a été faite pour avoir un différentiel de pression plus proche de celui utilisé pour la mise en œuvre des plaques par LRI afin de faciliter les comparaisons.

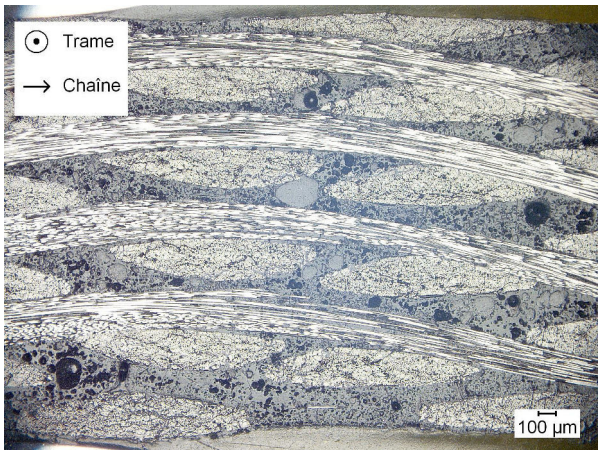
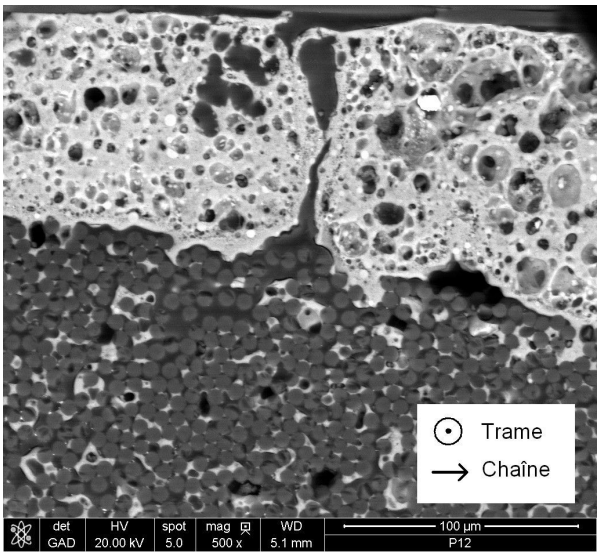


FIGURE 5.8 – Observations au microscope optique de la microstructure de la plaque P12 (coupe A-A), réalisée par RTM - 1 bar, avec une résine non diluée et une préforme 3D

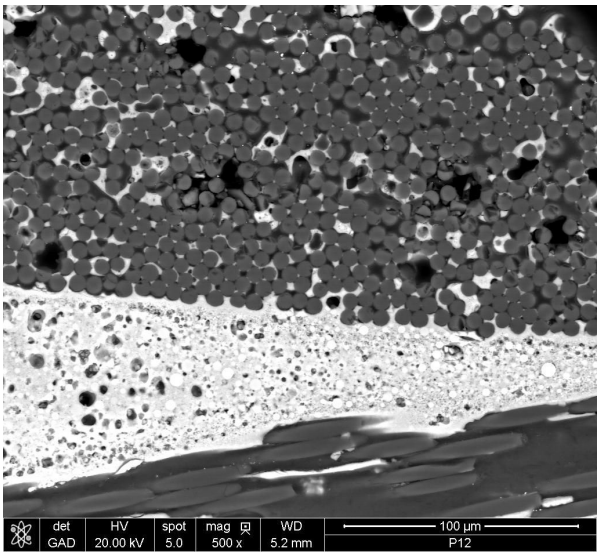
La matrice occupe complètement les espaces inter-mèches et est peu présente à l'intérieur des mèches (cf. figures 5.8 et 5.9 (a,) (b) et (d)). Nous pouvons cependant observer que la microstructure de la matrice est très différente de celle qui a été observée précédemment sur les plaques P1, P21 et P15, élaborées par RTM - 3 bars. Les micro-porosités, présentes dans la matrice, sont très nombreuses et montrent une morphologie très différente de celle observée dans la plaque P1 (cf. figures 5.8 et 5.9). Enfin, nous observons peu de micro-fissures matricielles. Ceci est probablement dû à la présence des micro-porosités.

La diminution du différentiel de pression lors de l'infusion semble défavoriser le remplissage de la préforme. La plaque P12 n'a pas été infusée sur toute sa longueur et la plaque P17, élaborée par RTM-1bar avec une résine diluée à 3%pds, montre un taux de porosité ouverte de la matrice supérieur en fin de plaque par rapport à celui en début de plaque.

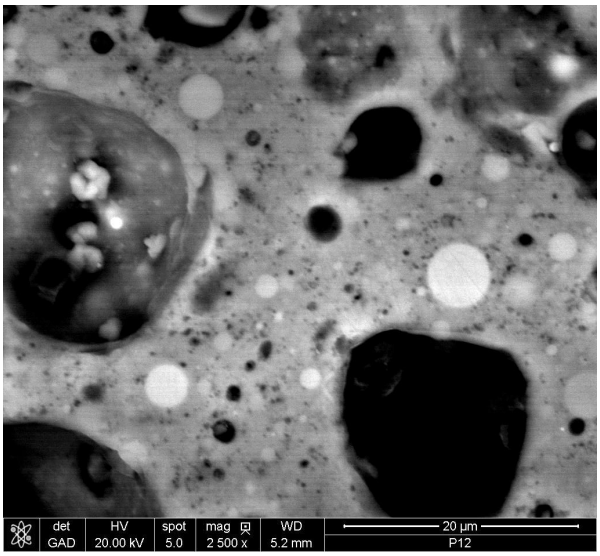
La microstructure de la matrice du composite obtenu par le procédé RTM - 1 bar est différente de celle du composite obtenu par RTM - 3 bars. Le réseau de micro-porosités est différent. L'endommagement initial du matériau semble peu développé. De plus, la diminution du différentiel de pression lors de l'infusion semble défavoriser le remplissage du renfort.



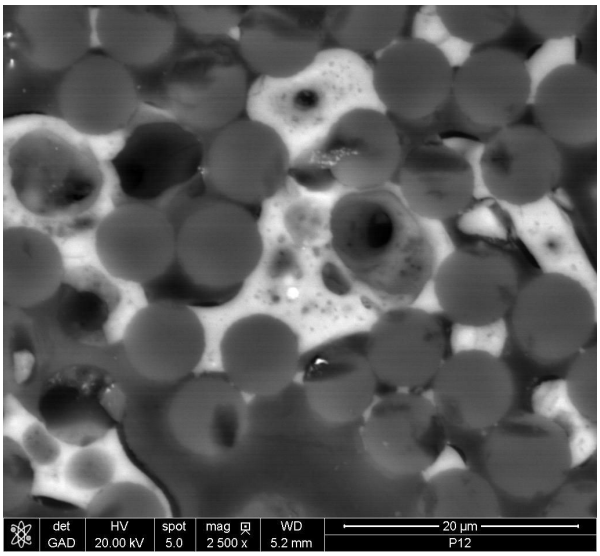
(a) Vue en coupe de fils de trame et de la matrice localisée dans les espaces inter-mèches



(b) Vue en coupe de fils de trame et de chaîne



(c) Matrice dans les espaces inter-mèches



(d) Vue en coupe de fils de trame

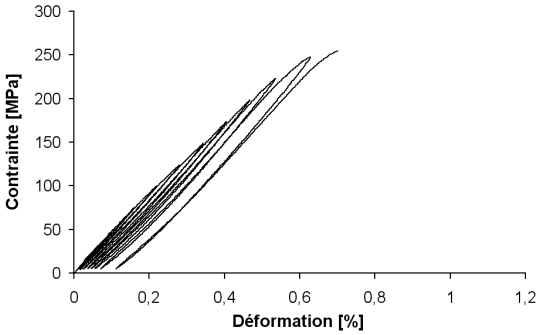
FIGURE 5.9 – Microstructure de la plaque P12 (coupe A-A), réalisée par RTM - 1 bar, avec une résine non diluée et une préforme 3D

5.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques des composites à température ambiante

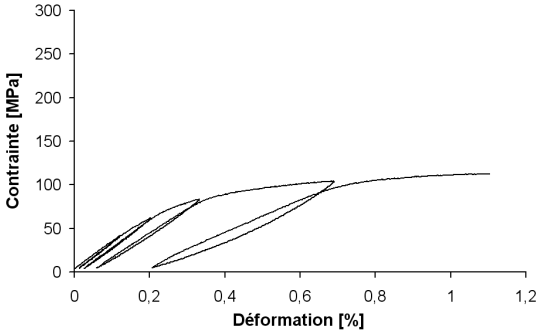
Ce paragraphe présente les résultats des différents essais mécaniques réalisés à température ambiante. Nous présentons d'abord les résultats des essais de traction puis des essais de flexion 3-points et ceux de flexion 3-points sur appuis rapprochés.

5.1.3.1 Essais de traction

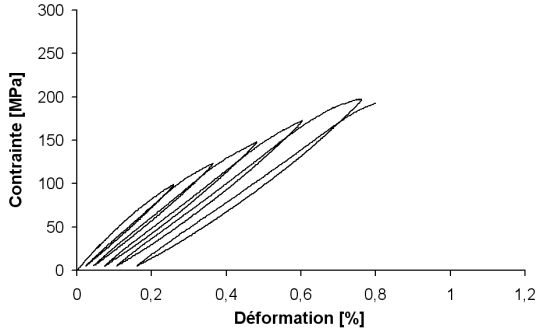
La figure 5.10 présente un exemple de courbe de comportement en traction, pour chaque nuance de matériaux. Jusqu'à 5 éprouvettes, prélevées sur toute la longueur de la plaque, ont été testées pour chaque nuance de composite. Les courbes de toutes les éprouvettes testées sont données dans l'annexe D dans le paragraphe D.5 (page 236).



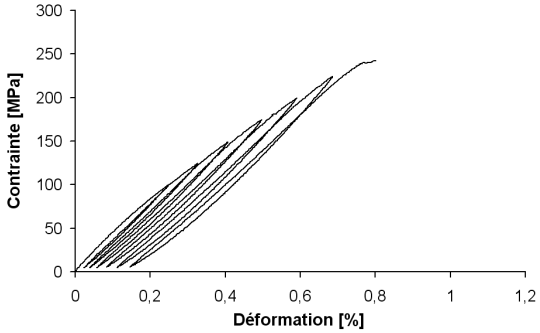
(a) P1 (RTM-3bars, 0%pds, imprégnation chaîne)



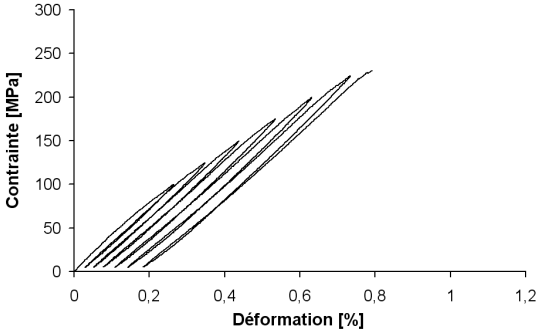
(b) P21 (RTM-3bars, 0%pds, imprégnation trame)



(c) P15 (RTM-3bars, 3%pds, imprégnation chaîne)



(d) P12 (RTM-1bar, 0%pds, imprégnation chaîne)



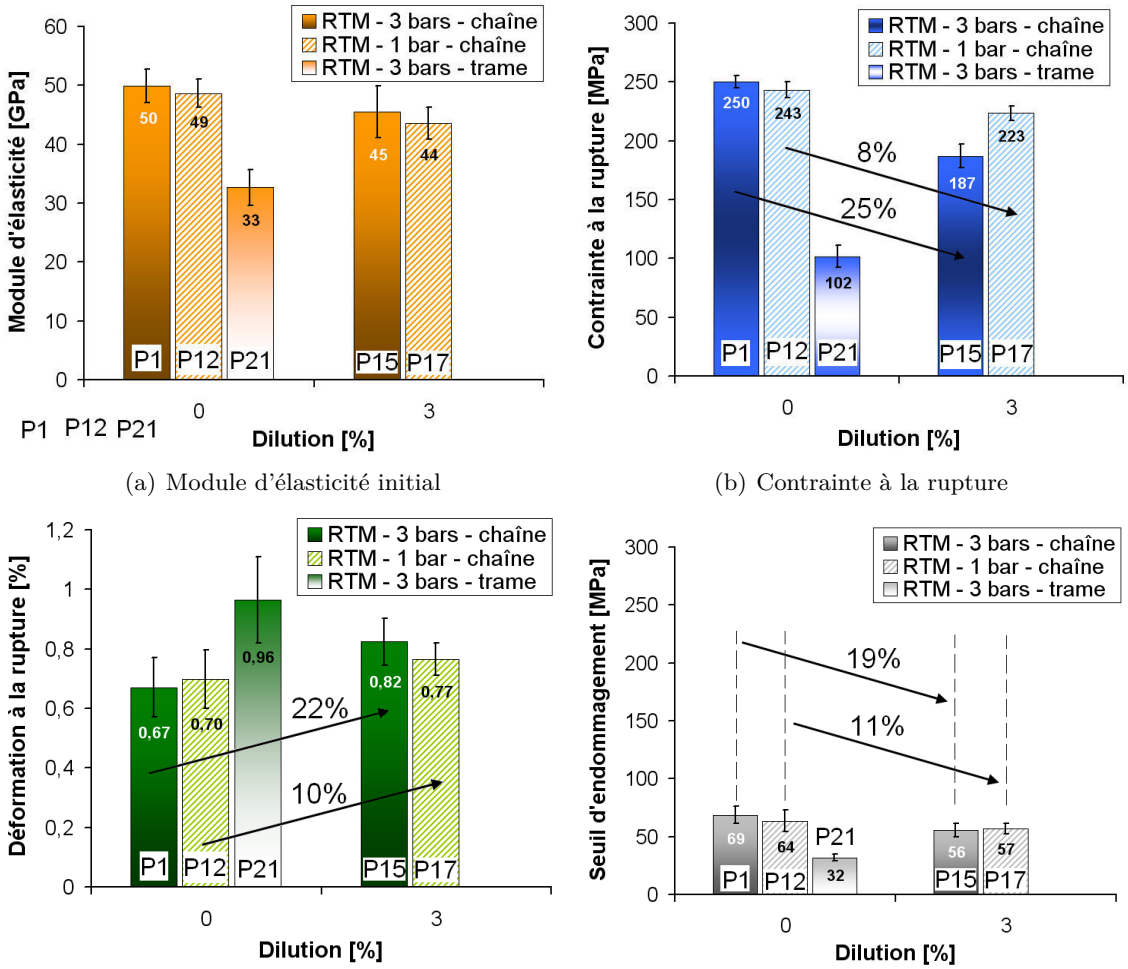
(e) P17 (RTM-1bar, 3%pds, imprégnation chaîne)

FIGURE 5.10 – Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante des composites élaborés par RTM avec un renfort 3D

Il est possible de constater, en observant toutes les courbes de comportement, que l'extensomètre a parfois glissé. Ces glissements ont aussi été observés par Hatta et al. lors d'essai de traction sur des composites C/C à renfort 3D [Hatta *et al.*, 2005]. Ils ont été attribués à des

ruptures prématurées du composite à proximité de la surface d'éprouvette. Les courbes présentées dans la figure 5.10 ont été choisies pour des essais pour lesquels le problème de glissement n'a pas eu lieu.

La figure 5.11 donne la valeur du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement et de la déformation à la rupture moyennées à partir des essais réalisés sur les éprouvettes de chaque plaque. Les barres d'erreur représentent l'écart type entre les essais, englobant l'influence de la distance au point d'infusion. Les valeurs de chaque éprouvette sont données dans le paragraphe D.5 de l'annexe D (page 236). Lorsque le glissement de l'extensomètre a eu lieu, la valeur de la déformation à la rupture n'a pas été exploitée dans les calculs de la moyenne et de l'écart type.



(a) Module d'élasticité initial

(b) Contrainte à la rupture

(c) Déformation à la rupture

(d) Seuil d'endommagement

FIGURE 5.11 – Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux

Notons que, lorsque l'imprégnation du renfort a été réalisée dans une direction parallèle aux fibres de chaîne, ce sont les fibres de trame qui sont sollicitées en traction et réciproquement.

Tous les matériaux de l'étude présentent un **comportement essentiellement non linéaire**, quels que soient la direction de chargement, le taux de dilution du précurseur de la matrice et la pression d'injection de la résine. Le domaine linéaire est restreint pour tous les matériaux.

Lorsque l'injection est réalisée dans une **direction** parallèle aux fibres de trame, donc la traction supportée par les fils de chaîne, les boucles lors des chargements et déchargements successifs sont très ouvertes et les déformations à une contrainte donnée sont supérieures à celles

de la plaque de référence P1. Ceci peut être expliqué par le fait que l'embuvage des fils de chaîne est important et que le retrait des fils de trame est faible, ce qui amène des capacités de déformation dans la direction des fibres de chaîne plus importantes que celles dans la direction des fibres de trame. De même, la matrice subit un endommagement plus important suite aux amplitudes de mouvement plus grandes des fibres pour une même contrainte appliquée. Ceci pourrait expliquer que le seuil d'endommagement soit plus faible d'environ 54% par rapport à celui de la plaque P1. La valeur de la contrainte à la rupture de 102 MPa et celle du module d'élasticité de 33 GPa, relativement faibles, s'expliquent aussi par l'embuvage important des fils de chaîne.

Un comportement similaire en traction est rapporté par Siron et Lamon pour un composite C/C à renfort 3D, mais avec des propriétés globalement plus faibles [Siron et Lamon, 1998]. Ils observent bien, dans une direction X donnée, un module plus faible et des déformations plus importantes par rapport à une autre direction Y. Ils attribuent ces différences à l'embuvage plus prononcé des fils de la première direction X.

Les plaques, élaborées par imprégnation le long des fils de chaîne, ont une allure de courbe de comportement similaire, quels que soient la **pression d'injection** et le **taux de dilution de la résine**. Les boucles lors des chargements et rechargements successifs sont peu ouvertes et des déformations permanentes de l'ordre de $0,1\%$ à $0,2\%$ sont obtenues après déchargement.

L'influence de la pression d'injection sur les valeurs des propriétés mécaniques en traction est limitée. En effet, les évolutions des propriétés mécaniques entre les plaques P1 et P12 ne sont pas significatives par rapport à l'amplitude des barres d'erreur.

Les variations des propriétés des plaques issues d'une résine diluée par rapport à celles des plaques élaborées à partir d'une résine non diluée sont plus significatives. Les composites P15 et P17 , élaborés avec une résine diluée à 3%pds, ont un module d'élasticité légèrement plus faible (de 5 GPa) que les composites P1 et P12. La contrainte à la rupture et le seuil d'endommagement des plaques P15 et P17 sont inférieurs à ceux des plaques P1 et P12 et la capacité de déformation est supérieure. Les pourcentages de variations sont mis en évidence sur la figure 5.11. Comme peu de différences microstructurales ont été observées entre les composites, ces variations de propriétés, lorsque le matériau est élaboré à partir d'une résine diluée ou non, pourraient provenir des taux volumiques de fibres. En effet, ils sont plus faibles pour les plaques P15 et P17 par rapport à ceux des plaques P1 et P12. Nous pouvons constater qu'entre une plaque élaborée à partir d'une résine non diluée et une autre avec une résine diluée, les variations de propriétés sont inférieures lorsque la pression d'injection est de 1 bar.

Les évolutions du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement et de la déformation à la rupture en fonction de la distance au point d'infusion sont présentées en annexe (paragraphe D.5, page 236). La **distance au point d'infusion** des éprouvettes semble peu impacter les propriétés en traction des composites, excepté pour la plaque P21 imprégnée dans la direction des fils de trame. Des interprétations restent difficiles à formuler étant donné qu'une valeur correspond au résultat obtenu sur une seule éprouvette.

L'observation des **faciès de rupture** à l'échelle macroscopique montre plusieurs zones de rupture à proximité des talons et/ou sur toute la longueur de l'éprouvette. L'architecture du renfort ne permet pas d'avoir une rupture franche. Nous avons constaté de longs déchaussements de mèches. Ce résultat était prévisible à cause de la faible quantité de matrice présente dans les mèches.

La figure 5.12 présente des observations microstructurales réalisées au MEB sur le **faciès de rupture** d'une éprouvette issue de la plaque P1. Nous pouvons observer des fissurations matricielles qui témoignent de l'endommagement de la matrice pendant le chargement du composite.

Les propriétés mécaniques des composites résultent en partie des caractéristiques géométriques du renfort 3D. Cependant, l'imprégnation du renfort est suffisante pour que la matrice assure un rôle mécanique dans le comportement des composites.

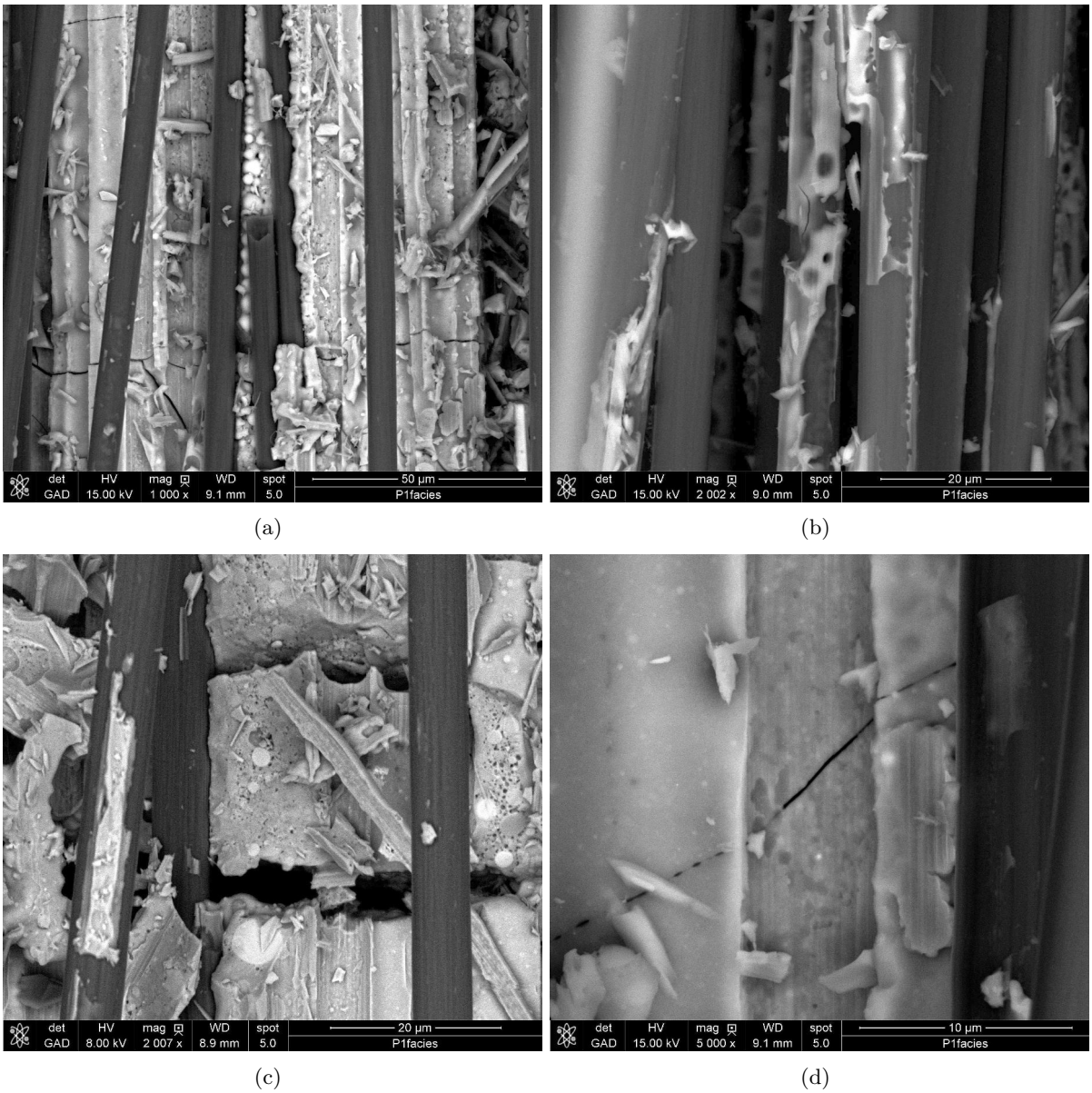


FIGURE 5.12 – Observations au niveau d'un faciès de rupture d'une éprouvette issue de la plaque P1. La direction de traction est parallèle à l'axe des fibres observées.

La figure 5.13 représente le facteur d'endommagement en fonction de la contrainte. Le calcul du facteur d'endommagement a été décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.10, page 58).

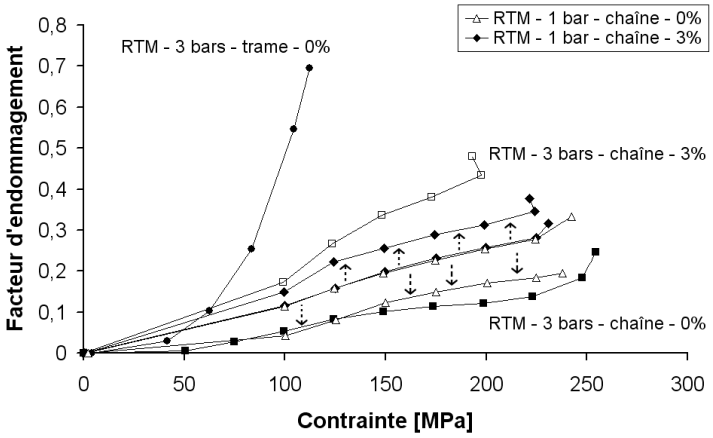


FIGURE 5.13 – Évolutions du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites fabriqués par RTM avec un renfort 3D

La variation de ce facteur en fonction de la distance au point d'infusion a été étudiée dans un premier temps. Le facteur d'endommagement a été tracé pour deux éprouvettes : une positionnée à 13 cm du point d'infusion et une autre à 21 cm. Les seules différences entre les valeurs du facteur d'endommagement concernent les plaques élaborées par RTM-1bar. Dans le cas de la plaque P17 élaborée à partir d'une résine diluée, la valeur du facteur d'endommagement augmente lorsque la distance au point d'infusion augmente alors qu'elle diminue pour la plaque P12, élaborée à partir d'une résine non diluée. Ces variations sont indiquées par des flèches sur le graphique. Leurs évolutions contraires indiquent qu'elles ne sont pas liées à une influence de la distance au point d'infusion des éprouvettes mais plutôt à la dispersion des résultats.

Nous pouvons remarquer que le niveau d'endommagement de la plaque P21, imprégnée dans la direction trame, est plus important que celui des autres plaques, pour un même niveau de contrainte. La capacité de déformation dans la direction chaîne est supérieure à celle dans la direction trame et contribue à l'écart observé. Rappelons que la méthode de calcul du facteur d'endommagement prend en compte les déformations du renfort et explique ces évolutions importantes.

La différence entre les courbes des plaques imprégnées dans la direction chaîne est moins importante. Une tendance semble se dégager. Le niveau d'endommagement, à contrainte fixe, est supérieur pour un composite dont la résine a été diluée à 3%pds. Cette tendance est observée aussi lorsque le procédé RTM - 1bar a été utilisé mais est moins significative.

5.1.3.2 Essais de flexion 3-points

La figure 5.14 présente un exemple de courbe de comportement obtenue lors d'un essai de flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P1.

Nous observons un comportement linéaire élastique en début de courbe. Ensuite, après que le chargement maximum ait été atteint, la contrainte décroît progressivement. Nous observons une rupture plus progressive par rapport à celle qui avait été observée dans le chapitre précédent. La structure 3D du renfort ne permet pas de rupture par délaminage de plis et la diminution de la contrainte peut être attribuée à la rupture progressive des fibres du renfort. Toutes les courbes des autres éprouvettes et autres plaques présentent la même allure.

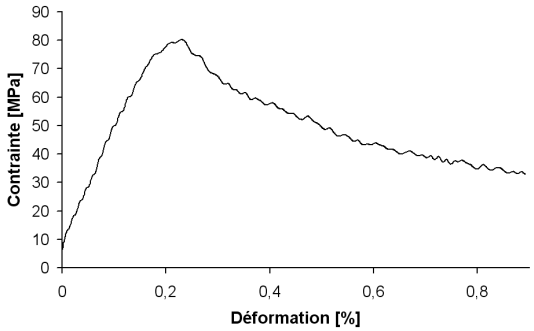
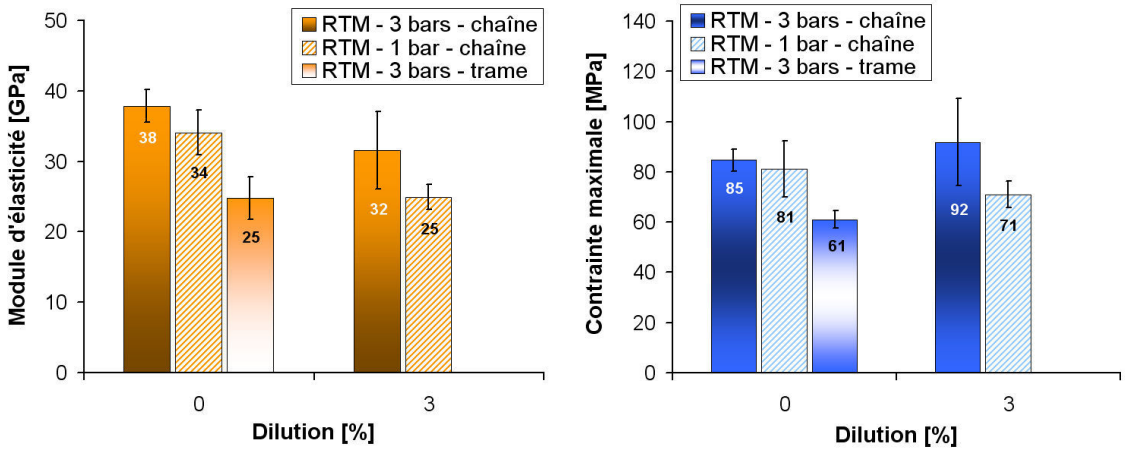


FIGURE 5.14 – Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P1

La figure 5.15 présente les modules de flexion et les contraintes maximales atteintes en flexion pour toutes les nuances de matériaux, moyennées sur toutes les éprouvettes. Les écarts types donnent une estimation de l'influence de la distance au point d'infusion de l'éprouvette. Quatre à cinq éprouvettes ont été testées par plaque.



(a) Module de flexion

(b) Contrainte maximale en flexion

FIGURE 5.15 – Module de flexion et contrainte maximale en flexion, en fonction du taux de dilution pour les plaques fabriquées par RTM

L'embuvage élevé des fibres de chaîne pourrait expliquer que les propriétés en flexion soient moins élevées pour la plaque P21, imprégnée dans la direction des fils de trame, par rapport aux autres nuances de plaques.

Les variations de propriétés en fonction du différentiel de pression et du taux de dilution restent délicates à interpréter et sont probablement impactées par les fractions volumiques de fibres.

Nous pouvons observer, en annexe (paragraphe D.7, page 250), les évolutions des modules de flexion et des contraintes maximales pour toutes les éprouvettes prélevées le long de chaque plaque. L'influence de la **distance au point d'infusion** semble faible, excepté pour la plaque P15.

5.1.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés

Dans le cas des préformes 3D, la rupture d'une éprouvette soumise à un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés ne résulte pas d'un cisaillement interlaminaire. Ce mode de sollicitation pourrait être qualifié de cisaillement hors plan. La valeur de τ_M sera calculée mais ne pourra être utilisée que comme moyen de comparaison entre les éprouvettes.

La figure 5.16 donne un exemple de courbe obtenue pendant un essai sur une éprouvette de la plaque P1. Nous observons qu'en début d'essai le chargement du composite est linéaire. Après le chargement maximum, la rupture du composite intervient et la force supportée par le composite diminue. Puis, elle finit par augmenter de nouveau. Ceci pourrait être dû au fort enchevêtrement des fibres de la préforme 3D qui permet de supporter de nouveau l'effort.

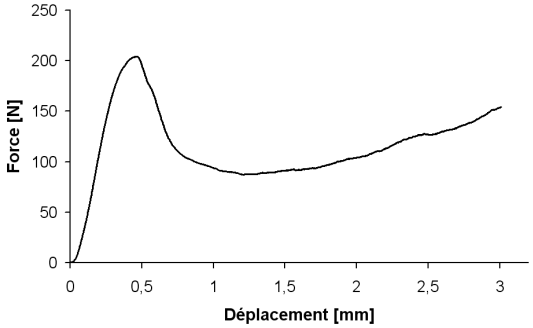


FIGURE 5.16 – Courbe Force/Déplacement pour un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés réalisé sur une éprouvette issue de la plaque P1

La figure 5.17 présente les résultats obtenus pour toutes les éprouvettes de toutes les plaques en fonction de la distance au point d'infusion.

Les propriétés sont meilleures pour la plaque imprégnée dans la direction trame. Ceci peut être lié aux propriétés anisotropes du renfort ou au meilleur remplissage de celui-ci, qui offre une quantité d'interfaces fibre/matrice plus importante.

Les propriétés de toutes les nuances de matériaux diminuent lorsque la distance au point d'infusion de l'éprouvette augmente. Le phénomène est beaucoup plus marqué pour l'imprégnation RTM - 3 bars (plaques P1 et P15).

L'augmentation du taux de dilution semble provoquer la diminution des propriétés mécaniques, tout comme la diminution de la pression d'injection, mais l'interprétation reste délicate.

5.1.3.4 Conclusion sur les essais mécaniques réalisés à température ambiante

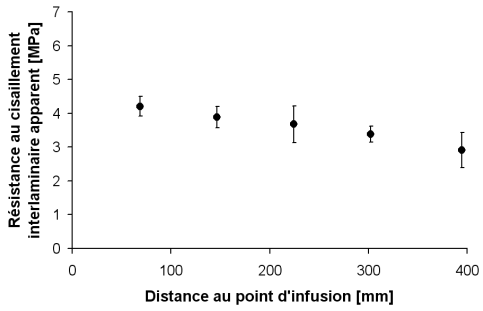
Le comportement en **traction** des composites est majoritairement non linéaire. Ces non-linéarités sont dans un premier temps créées par l'endommagement de la matrice du composite sous l'effet de la sollicitation mécanique. Les micro-fissures matricielles s'amorcent et se propagent. Ensuite, la déformation du renfort intervient : les mèches de fibres faiblement remplies par la résine ont la liberté de s'étirer et de s'aligner avec l'axe de traction.

La pression d'injection et le taux de dilution sont des paramètres qui semblent peu impacter le comportement en traction et qui ne modifient pas le comportement global du matériau, sur l'intervalle de variation considéré.

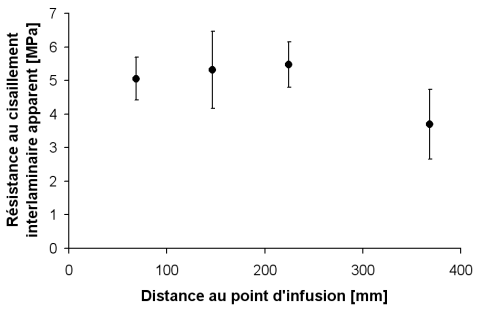
Le comportement dépend principalement du type de fibres sollicitées. Ceci est lié à l'embuvage des fils de chaîne plus important que le retrait des fils de trame.

Les variations des taux volumiques de fibres rendent les interprétations des résultats de flexion 3-points et de flexion 3-points sur appuis rapprochés difficiles.

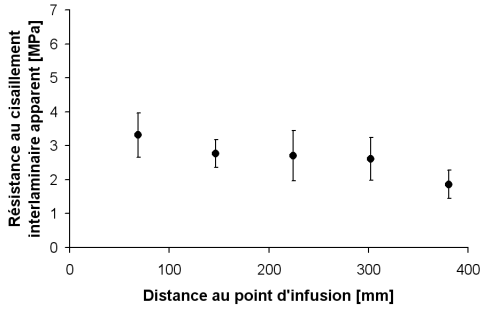
Globalement, la plaque de référence P1 présente les meilleures propriétés en traction et en flexion 3-points et la plaque P21, imprégnée dans la direction des fils de trame, les moins bonnes. Cependant, cette dernière présente une meilleure résistance lorsqu'elle est sollicitée en flexion 3-points sur appuis rapprochés.



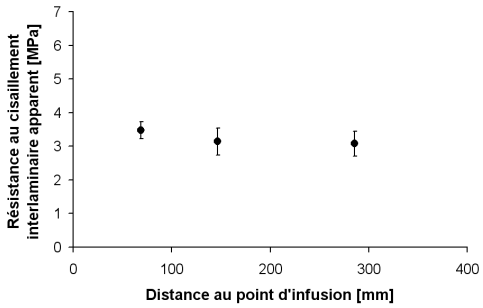
(a) Plaque P1



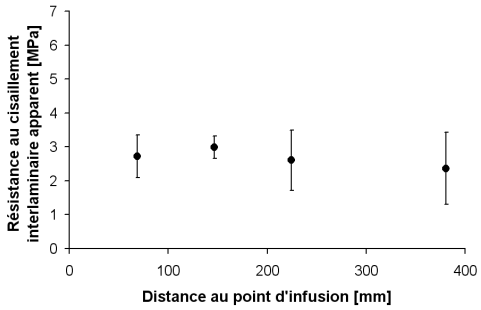
(b) Plaque P21



(c) Plaque P15



(d) Plaque P12



(e) Plaque P17

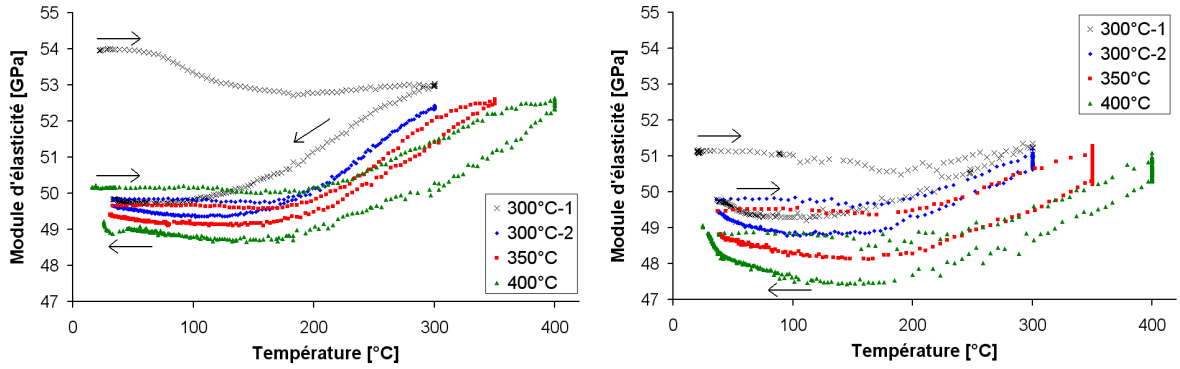
FIGURE 5.17 – Valeurs de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour toutes les nuances de matériaux en fonction de la distance au point d'infusion

5.1.4 Caractérisation des propriétés mécaniques des composites en température : essais de résonance acoustique

Ce paragraphe présente les résultats des essais réalisés en température. Nous avons expliqué dans le chapitre 4 que nous avons choisi de limiter l'étude de l'impact de la température sur les matériaux aux essais de résonance acoustique.

Une éprouvette, issue de la plaque P1 et prélevée à environ 11 cm du point d'infusion, a été testée. Deux essais ont été réalisés. Un premier avec le cycle n°3 correspondant à des maintiens en température de quelques minutes (cf. paragraphe 2.5.4, page 61) pour voir l'évolution simple du module d'élasticité avec la température. Un second avec le cycle n°4 correspondant à des maintiens en température de 5 heures (cf. paragraphe 2.5.4, page 61) pour voir l'influence d'un maintien en température sur le matériau. Les essais ont été réalisés à deux mois d'intervalle. La figure 5.18 présente les résultats.

Sur la figure 5.18 (a), nous observons une discontinuité de la courbe entre la fin du cycle à 350°C et le début du cycle à 400°C. Ceci est dû à une interruption de 5 à 6 heures de l'essai entre les premiers cycles et le cycle à 400°C.



(a) Test 1 (b) Test 2

FIGURE 5.18 – Résultats d'essais de résonance acoustique réalisés sur une éprouvette de la plaque P1

Les allures globales des courbes ont déjà été observées et commentées dans le chapitre 4. La courbe qui correspond à la première montée en température a une allure particulière similaire à celle qui a été analysée dans le chapitre 4 (cf. paragraphe 4.1.4.3, 121). Ensuite, le module évolue toujours de la même manière. Il est tout d'abord constant, voire diminue légèrement et augmente ensuite à partir de 175°C.

L'augmentation du module dans le chapitre 4 a été attribuée au différentiel de dilatation des constituants du composite avec la température qui entraîne le rétablissement du contact entre les fibres et la matrice au niveau des décohésions et la refermeture des micro-fissures matricielles. Une trop faible quantité de matrice est présente dans les mèches pour que la différence de dilatation des constituants conduise à une évolution du module. Cette dernière serait donc uniquement liée à la refermeture des micro-fissures matricielles qui se produit à 175°C et explique que le module n'évolue pas au-dessous de cette température.

Sur la figure 5.18 (b), le maintien en température pendant plusieurs heures de l'éprouvette conduit à la diminution du module dynamique. Cependant, la fin du deuxième essai montre un module de 49 GPa égal à celui obtenu à la fin du test 1 présenté en figure 5.18 (a). La diminution du module durant le palier isotherme pourrait être lié à un retrait de la matrice. Un essai de dilatométrie réalisé sur un échantillon de matrice sans fibre montre qu'un retrait se produit lorsque l'échantillon est maintenu à 400°C pendant 5 heures (cf. annexe D, paragraphe D.4, page 235).

Sur les deux figures 5.18 (a) et (b), les boucles sont de plus en plus ouvertes lorsque le plateau est réalisé à une température supérieure. Ceci n'avait pas été observé sur les composites élaborés

par le procédé de stratification de plis pré-imprégnés.

5.1.5 Synthèse des connaissances acquises sur les composites élaborés par RTM

Cette synthèse est de nouveau réalisée sous forme de tableaux. Le tableau 5.3 décrit les connaissances acquises sur le matériau de référence P1. Le tableau 5.4 concerne le matériau P21 et permet de mettre en évidence quel est l'impact de la direction d'infiltration du renfort. Le tableau 5.5 concerne le matériau P12 et permet de mettre en évidence l'impact du différentiel de pression sur le composite. Les comparaisons, dans ces deux tableaux, sont faites par rapport aux propriétés de la plaque P1. Le tableau 5.6 vise à mettre en évidence l'influence de la dilution de la résine sur les composites. Les propriétés des matériaux P15 et P17 seront données en étant comparées, respectivement, aux plaques P1 et P12.

Données morphologiques	$e \simeq 2,36\,mm$ et $V_f \simeq 38\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 44%
Microstructure	**Espaces inter-mèches :** remplis par la matrice, présence de nano et micro-porosités et de micro-fissures matricielles **Espaces intra-mèches :** Remplissage incomplet, peu de nano-porosités développées dans la matrice localisée dans les mèches, décohésions interfaciales
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire $E_{c_0} \approx 50\,GPa$, $\sigma_R \approx 250\,MPa$, $\varepsilon_R \approx 0,67\%$ et $\sigma_E \approx 69\,MPa$ **Flexion 3-points :** $E_{flexion} \approx 38\,GPa$ et $\sigma_{flexion}^{max} \approx 85\,MPa$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** τ_M varie entre $2,9\,MPa$ et $4,2\,MPa$, τ_M diminue lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	Les non linéarités proviennent de l'endommagement de la matrice et de la déformation du renfort

Tableau 5.3 – Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence P1, élaboré par procédé RTM - 3 bars et à partir d'une résine non diluée

Données morphologiques	$e \simeq 2,68\,mm$ et $V_f \simeq 33\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 40%
Microstructure	Pas d'évolution par rapport à la plaque P1
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire Diminution de 34% de E_{c_0}, diminution de 59% de σ_R, augmentation de 43% de ε_R et diminution de 54% de σ_E **Flexion 3-points :** Diminution de 34% de $E_{flexion}$ et diminution de 28% de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** Augmentation de τ_M (varie entre $3,7\,MPa$ et $5,5\,MPa$) ; pas d'évolution de τ_M puis diminution lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	La direction d'infiltration n'influence pas la microstructure du composite. Les différences de propriétés mécaniques proviennent de l'architecture du renfort et notamment du fort embuvage des fibres de chaîne.

Tableau 5.4 – Résumé des connaissances acquises sur le composite P21, élaboré par procédé RTM - 3 bars à partir d'une résine non diluée et imprégnée dans la direction des fils de trame. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1.

Données morphologiques	$e \simeq 2,5\,mm$ et $V_f \simeq 36\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 44%
Microstructure	Mêmes caractéristiques que la plaque P1. Micro-porosités très nombreuses dans la matrice avec une morphologie particulière.
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire Diminution de 2% de E_{c_0}, diminution de 3% de σ_R, augmentation de 4% de ε_R et diminution de 7% de σ_E **Flexion 3-points :** Diminution de 10% de $E_{flexion}$ et diminution de 5% de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** Diminution de τ_M (varie entre $3\,MPa$ et $3,5\,MPa$), pas d'évolution de τ_M lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	La variation des propriétés mécaniques est faible et n'est pas significative par rapport aux barres d'erreur. La microstructure et les propriétés mécaniques du composite ne semblent donc pas impactées lorsque le différentiel de pression vaut 1 bar, par rapport à un différentiel de 3 bars.

Tableau 5.5 – Résumé des connaissances acquises sur le composite P12, élaboré par procédé RTM - 1 bar à partir d'une résine non diluée. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1.

	P15 : RTM-3bars	P17 : RTM-1bar
Données morphologiques	$e \simeq 2,74\,mm$ et $V_f \simeq 33\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 42%	$e \approx 2,80\,mm$ et $V_f \simeq 31\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 41% $\rightarrow$ 46% (augmente avec distance au point d'infusion)
Microstructure	Diminution de la quantité totale de micro-porosités et micro-fissures matricielles plus nombreuses	
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire	
	Diminution de 10% de E_{c_0}	Diminution de 10% de E_{c_0}
	Diminution de 25% de σ_R	Diminution de 8% de σ_R
	Augmentation de 22% de ε_R	Augmentation de 10% de ε_R
	Diminution de 19% de σ_E	Diminution de 11% de σ_E
	Flexion 3-points :	
	Diminution de 16% de $E_{flexion}$	Diminution de 26% de $E_{flexion}$
	Augmentation de 8% de $\sigma^{max}_{flexion}$	Diminution de 12% de $\sigma^{max}_{flexion}$
	Flexion 3-points sur appuis rapprochés :	
	Diminution de τ_M (varie entre $1,9\,MPa$ et $3,3\,MPa$), τ_M diminue lorsque la distance au point d'infusion augmente	Diminution de τ_M (varie entre $2,3\,MPa$ et $3\,MPa$), pas d'évolution de τ_M lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	La variation des propriétés est difficile à commenter à cause des fractions volumiques de fibres très différentes	

Tableau 5.6 – Résumé des connaissances acquises sur les composites P15 et P17, élaborés à partir d'une résine diluée à 3%pds. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P1 pour P15, et par rapport à la plaque P12 pour P17.

5.2 Matériaux mis en œuvre par Liquid Resin Infusion

Cette deuxième partie concerne l'étude de composites dont le renfort est une préforme 3D et qui ont été élaborés par **infusion LRI**. L'effet de deux paramètres est étudié : celui du taux de dilution du précurseur de la matrice et celui de la direction d'infusion. Différents taux de dilution de la résine ont été considérés. Ils varient entre 0%pds et 5%pds. Ceci a été fait dans le but d'estimer l'influence que peut avoir le taux de dilution de la résine sur les propriétés des composites, le procédé LRI étant très sensible à la viscosité de la résine du fait du différentiel de pression imposé et de la compaction des renforts. Le tableau 5.7 recense les matériaux étudiés dans cette partie.

Référence composite	Différentiel de pression	Direction d'imprégnation	Taux de dilution de la résine
P11	1,3 bars	Chaîne	0%pds
P22	1,3 bars	Trame	0%pds
P25	1,3 bars	Chaîne	1%pds
P26	1,3 bars	Chaîne	2%pds
P13	1,3 bars	Chaîne	3%pds
P27	1,3 bars	Chaîne	4%pds
P28	1,3 bars	Chaîne	5%pds

Tableau 5.7 – Composites mis en œuvre par LRI et considérés dans l'étude

5.2.1 Caractérisation de propriétés physiques des différentes nuances de matériaux

Le tableau 5.8 donne l'épaisseur et le taux volumique de fibres V_f de chaque nuance de composite.

Composite	Épaisseur	V_f
P11	2,13 mm	41%
P22	2,02 mm	43%
P25	2,24 mm	39%
P26	2,20 mm	40%
P13	2,33 mm	37%
P27	2,64 mm	33%
P28	2,24 mm	40%

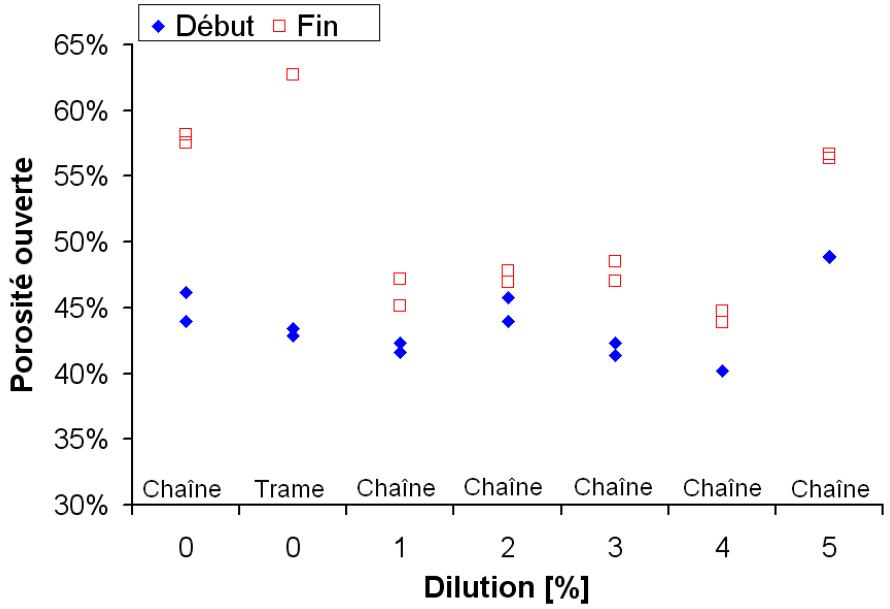
Tableau 5.8 – Propriétés physiques moyennes des composites à renfort 3D élaborés par LRI

Les **épaisseurs** sont relativement constantes excepté pour la plaque P27, dont l'épaisseur mesurée est plus importante. Ceci provient d'un défaut d'étanchéité du moule confectionné pour cette plaque pour sa mise en œuvre. Pendant l'étuvage du composite, la bâche ne comprimait plus le renfort et une légère couche de résine est restée en surface du matériau. Les mesures de l'épaisseur sont donc surestimées et **la fraction volumique de fibres** plus faible. Les autres fractions volumiques sont proches de 40%.

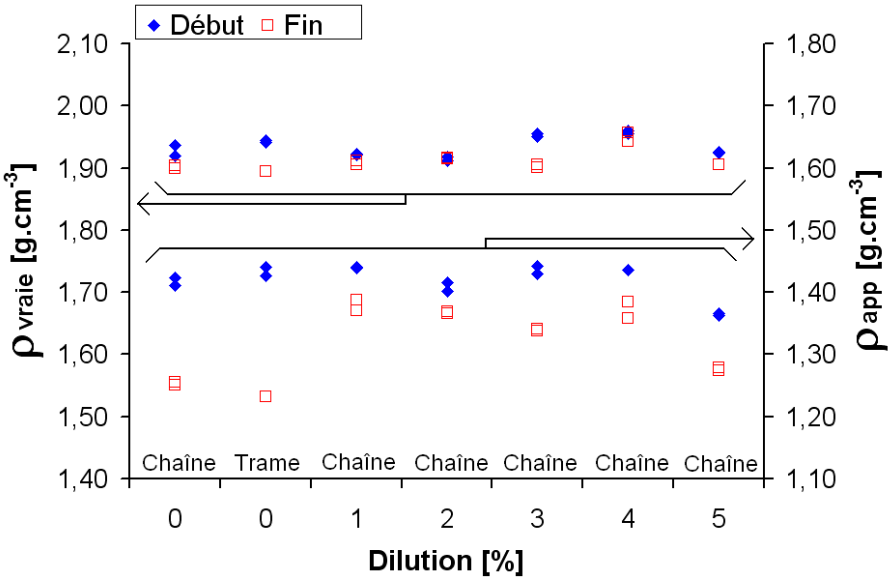
La figure 5.19 présente les résultats des essais de triple pesée. La quantité de porosité ouverte estimée ne mettait pas en évidence de différence entre les plaques et variait autour de 27%, pour les éprouvettes prélevées en début de plaque (figure présentée en annexe (paragraphe D.1, page 229). La quantité de porosité ouverte a été re-calculée pour représenter la porosité ouverte du volume du composite qui n'est pas occupé par les fibres. La figure 5.19 (a) présente donc la porosité ouverte de la matrice, en fonction du taux de dilution. Nous rappelons que la porosité ouverte et les masses volumiques apparente ρ_{app} et vraie ρ_{vraie} ont été calculées grâce aux

mesures de triple pesée réalisées sur quatre échantillons. Deux échantillons sont situés à 3 cm du point d'infusion, en "début" de plaque, et deux sont situés à une distance comprise entre 30 et 35 cm du point d'infusion, c'est-à-dire en "fin" de plaque.

Nous pouvons constater que la dispersion des résultats, entre les 2 éprouvettes de chaque plaque située à la même distance du point d'infusion, est plus grande que lorsque les mesures sont réalisées sur des éprouvettes élaborées par RTM. Ceci a déjà été constaté dans le chapitre précédent, et est probablement lié à l'état de surface plus rugueux des éprouvettes, qui induit une erreur supplémentaire sur la mesure de la masse dans l'air de l'échantillon imbibé.



(a) Porosité ouverte de la matrice



(b) Masses volumiques

FIGURE 5.19 – Porosité ouverte de la matrice et masses volumiques vraie et apparente, en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par LRI

La **porosité ouverte de la matrice** au début de la plaque P11, élaborée avec une résine non diluée, est d'environ 45%. Elle diminue légèrement lorsque la plaque est imprégnée dans

la direction trame et atteint 43%. Cette valeur suggère que la résine pénètrerait mieux dans le renfort 3D lorsque l'imprégnation est réalisée dans la direction trame. Les plaques élaborées avec une résine diluée à 1%pds, 2%pds, 3%pds et 4% ont un taux de porosité ouverte de la matrice moyen de respectivement 42%, 44%, 42% et 40%. Ces valeurs sont inférieures à celle de la plaque P11 et indiquent que le renfort est mieux imprégné ou que la matrice est plus dense lorsqu'une résine diluée a été utilisée. La plaque dont la résine a été diluée à 5%pds montre une porosité ouverte de la matrice de 49%, qui est supérieure à celle des autres plaques.

La porosité ouverte de la matrice augmente significativement avec l'augmentation de la distance au point d'infusion. Cette augmentation est moins importante lorsque la résine est diluée avant imprégnation du renfort. La diminution de la viscosité permet donc un meilleur écoulement de la résine sur toute la longueur du renfort. De plus, nous avons vu dans le chapitre 3 que diluer la résine relançait la dissolution et par conséquent diminue la taille et le nombre de particules en suspension dans la résine. Mais cet effet n'est probablement pas prépondérant sur l'effet de la diminution de viscosité.

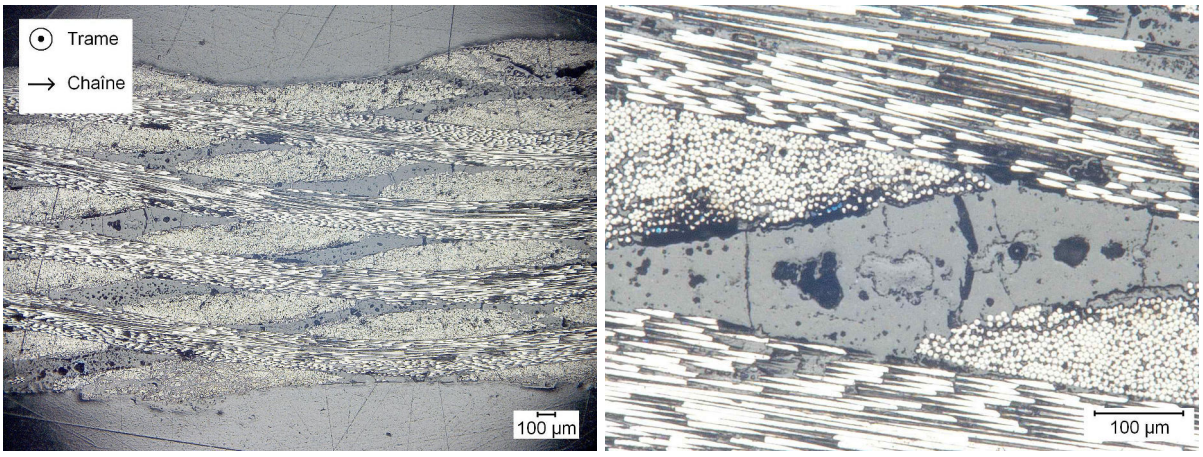
La **masse volumique vraie** varie peu et est voisine de $1,92\,g.cm^{-3}$ pour les sept nuances de matériaux. La **masse volumique apparente** est proche de $1,42\,g.cm^{-3}$ en début de plaque pour toutes les nuances de matériaux. Elle diminue avec l'augmentation de la distance au point d'infusion, jusqu'à $1,25\,g.cm^{-3}$ pour les plaques réalisées à partir d'une résine non diluée, et elle diminue dans de moins grandes proportions pour les autres plaques. Cette variation provient de la variation des quantités de porosité ouverte.

5.2.2 Caractérisation microstructurale par observations en microscopies

Cette partie présente les microstructures des différents matériaux. Nous commençons par présenter celle du matériau de référence (P11). Ensuite, la microstructure de la plaque P22, imprégnée dans la direction des fils de trame est décrite. Enfin, nous observerons l'influence du taux de dilution de la résine sur les propriétés microstructurales des composites. Nous rappelons que toutes les observations ont été réalisées sur un échantillon situé à proximité du point d'infusion, à environ 10 mm de celui-ci.

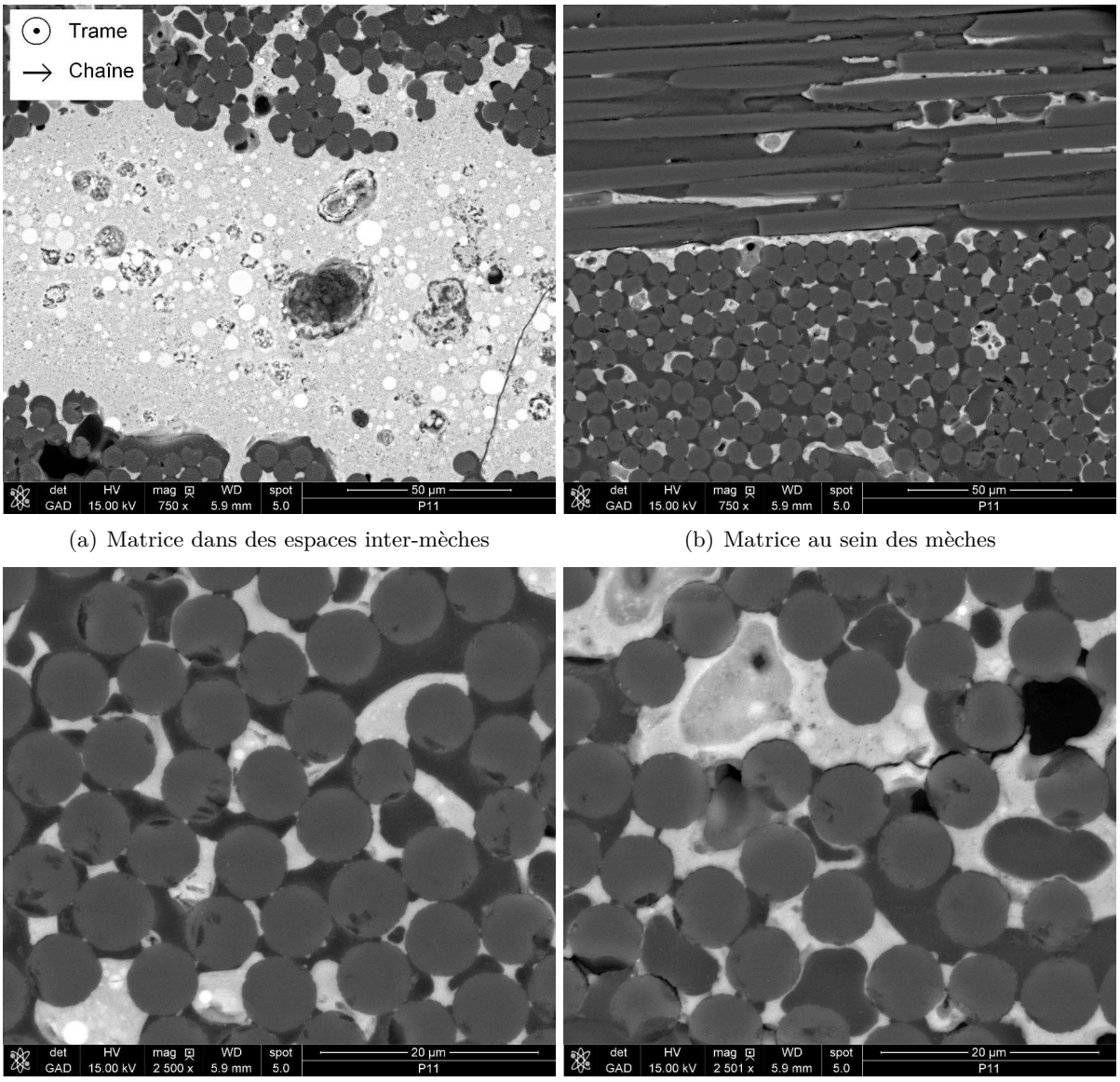
5.2.2.1 Matériau de référence

La plaque P11 est le matériau de référence. Elle a été fabriquée par LRI avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne. Les figures 5.20 et 5.21 présentent des micrographies d'un échantillon de la plaque P11.



(a) (b)

FIGURE 5.20 – Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P11, réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D



(a) Matrice dans des espaces inter-mèches

(b) Matrice au sein des mèches

(c) Vue en coupe de fils de trame

(d) Vue en coupe de fils de trame

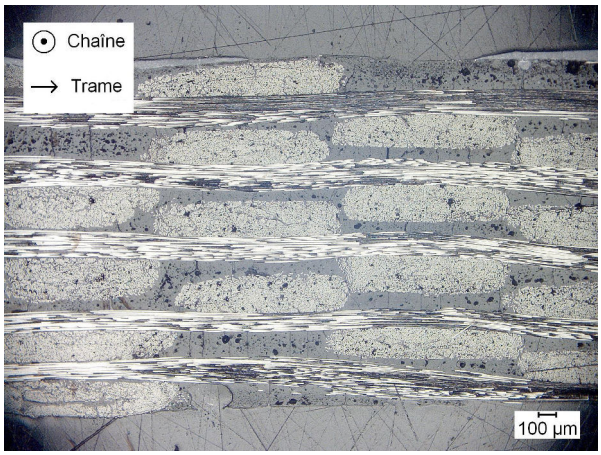
FIGURE 5.21 – Microstructure de la plaque P11 (coupe A-A), réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne

Comme le montrent les figures 5.20 et 5.21 (a), la microstructure de la résine dans les espaces inter-mèches est similaire à celle qui a pu être observée dans les matériaux fabriqués par RTM. Elle est constituée d'un réseau de nanoporosités (observé à plus fort grandissement au MEB), de micro-porosités de tailles variées et en quantité assez importante et de micro-fissures matricielles.

Sur les figures 5.21 (b), (c) et (d), nous observons que peu de résine est présente dans les espaces intra-mèches. Nous constatons aussi la présence de décohésions fibre/matrice. Le réseau de nanoporosités de la résine se développe rarement.

5.2.2.2 Influence de la direction d'imprégnation du renfort

La plaque P22 a été fabriquée par LRI avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée dans la direction trame. La figure 5.22 présente une micrographie représentative de cette plaque.



(a)

FIGURE 5.22 – Observation au microscope optique (coupe B-B) de la microstructure de la plaque P22, réalisée par LRI, avec une résine non diluée et une préforme 3D imprégnée le long des fils de trame

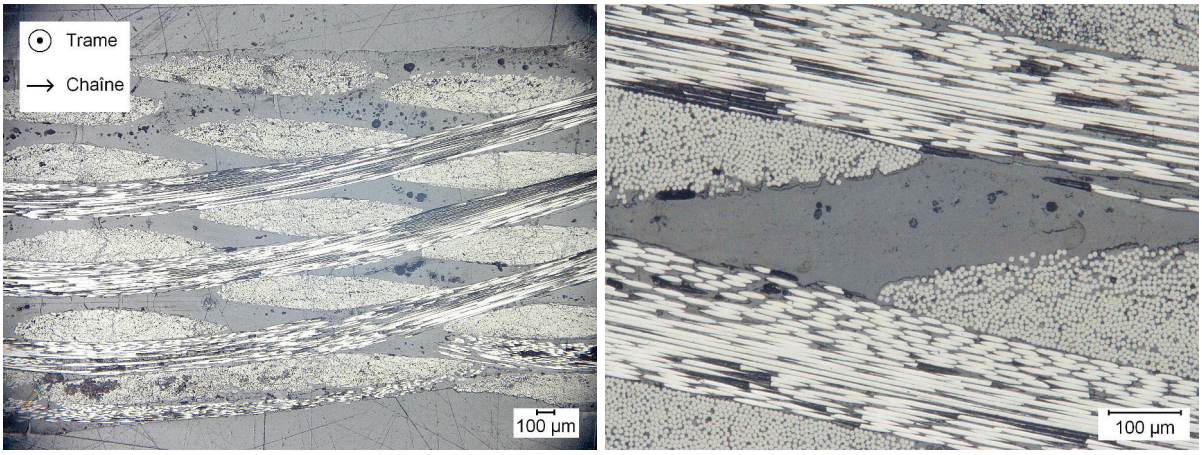
La microstructure de la plaque est proche de celle de la plaque P11. Les mêmes observations peuvent donc être faites. Une meilleure imprégnation du renfort par rapport à la plaque P11, comme le suggéraient les mesures de triple pesée, n'a pas été constatée.

5.2.2.3 Influence du taux de dilution du précurseur de la matrice

Les plaques P13 et P28 ont été fabriquées par LRI avec une résine diluée respectivement à 3%pds et 5%pds et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne. Les figures 5.23, 5.24 et 5.25 présentent des micrographies réalisées sur ces plaques.

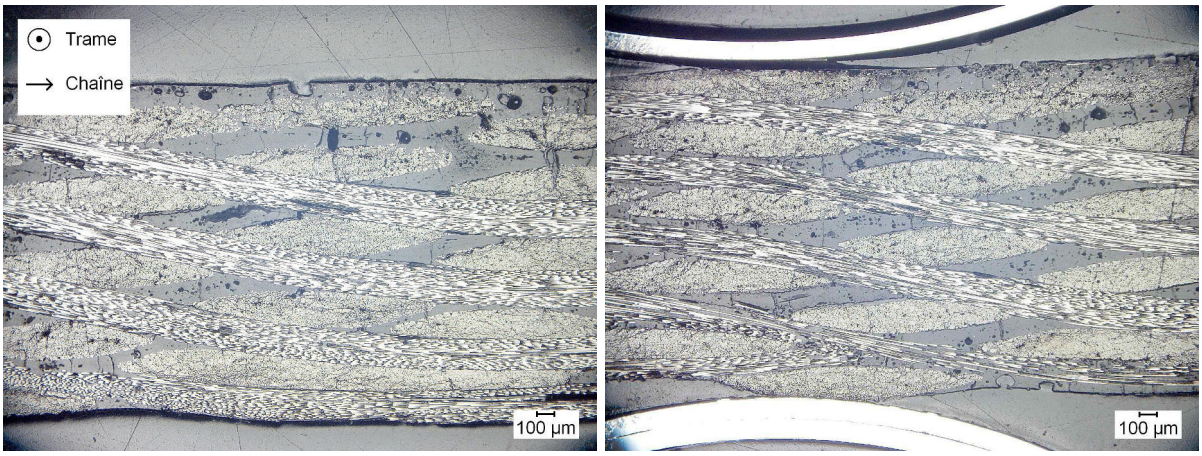
Les micrographies optiques des plaques P13 et P28 (figures 5.23 et 5.24) présentent des microstructures similaires à celle de la plaque P11. Les micro-porosités semblent moins nombreuses.

Les images MEB de la figure 5.25 montrent que la matrice est présente en faible quantité dans les mèches de trame. Cependant, il semble qu'une quantité plus importante de matrice soit présente dans les mèches de chaîne de la plaque P28 par rapport à celles de la plaque P11 (figure 5.21). L'ajout d'eau diminue la viscosité de la résine et pourrait lui permettre de mieux imprégner les mèches de chaîne, orientées dans la direction de l'écoulement. Cependant, ce meilleur remplissage n'est pas observé dans les mèches de trame.



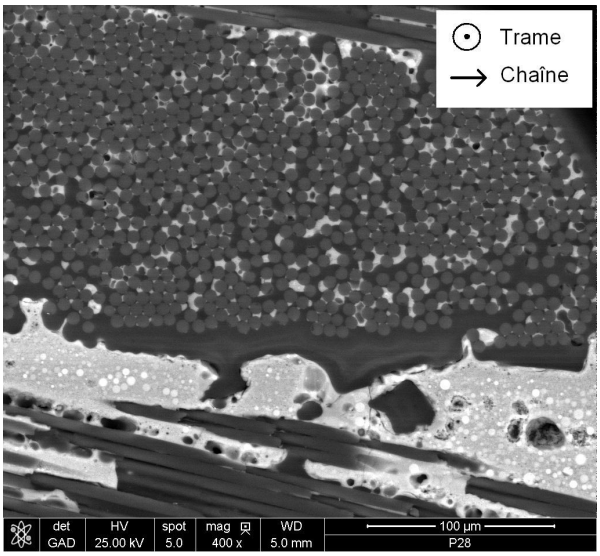
(a) (b)

FIGURE 5.23 – Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P13, réalisée par LRI, avec une résine diluée à 3%pds et une préforme 3D

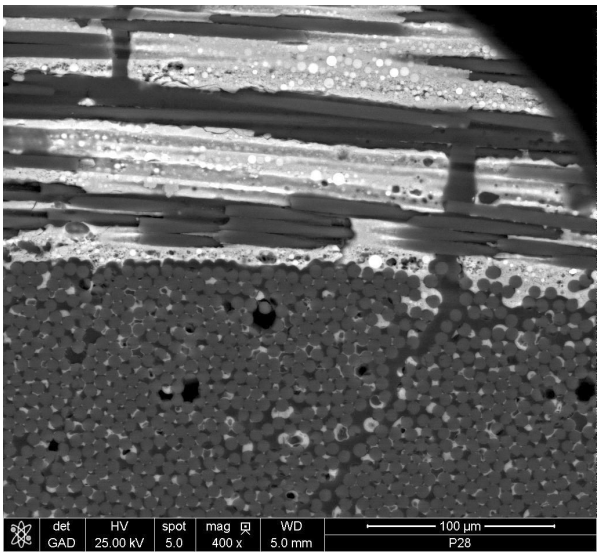


(a) (b)

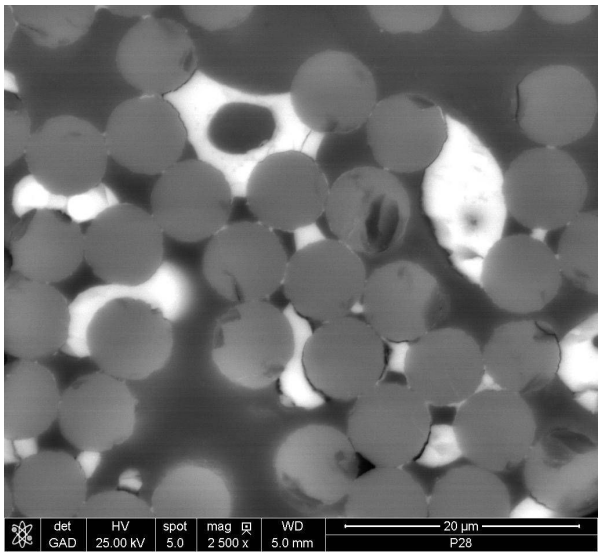
FIGURE 5.24 – Observations au microscope optique (coupe A-A) de la microstructure de la plaque P28, réalisée par LRI, avec une résine diluée à 5%pds et une préforme 3D



(a) Matrice dans des espaces inter-mèches



(b) Matrice dans les mèches



(c) Vue en coupe de fils de trame

FIGURE 5.25 – Microstructure de la plaque P28 (coupe A-A), réalisée par LRI, avec une résine diluée à 5%pds et une préforme 3D imprégnée dans la direction chaîne

5.2.3 Caractérisation de propriétés mécaniques des composites à température ambiante

Ce paragraphe présente les résultats des différents essais réalisés à température ambiante. Nous présentons d'abord les résultats des essais de traction puis ceux des essais de flexion 3-points et de flexion 3-points sur appuis rapprochés.

5.2.3.1 Essais de traction

La figure 5.26 présente un exemple de courbes de comportement en traction, pour chaque nuance de matériaux. Les courbes de toutes les éprouvettes testées par plaques sont données en annexe D dans le paragraphe D.6 (page 241). Nous rappelons que lorsque l'imprégnation du renfort a été réalisée dans la direction chaîne, ce sont les fibres de la direction trame qui sont sollicitées en traction et réciproquement.

La figure 5.27 donne la valeur du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement en contrainte et de la déformation à la rupture moyennées à partir des résultats d'essais réalisés sur quatre à cinq éprouvettes, qui ont été prélevées sur toute la longueur de la plaque. Les barres d'erreur représentent l'écart type entre les essais, en incluant l'influence de la distance au point d'infusion.

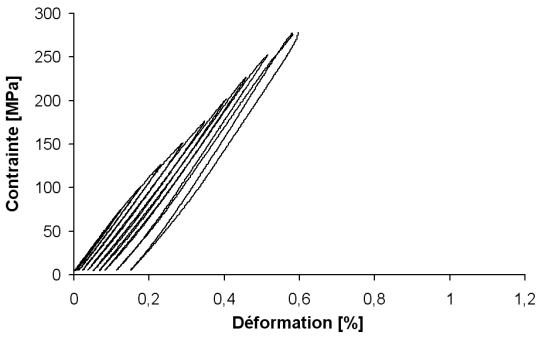
Les exploitations réalisées sur la plaque P27 (taux de dilution de 4%pds) sont limitées à cause du glissement systématique de l'extensomètre. Ce glissement provient du mauvais état de surface de la plaque, généré par le défaut d'étanchéité du moule de mise en œuvre. Les déformations à rupture et seuils d'endommagement n'ont, par conséquent, pas pu être estimés.

Comme pour les composites réalisés par RTM, tous les composites étudiés présentent un **comportement essentiellement non linéaire**, à partir de niveaux de contraintes faibles, quels que soient la direction de chargement et le taux de dilution du précurseur de la matrice. Les boucles d'hystérésis lors des déchargements et rechargements successifs sont peu ouvertes, sauf pour la plaque P22, et des déformations permanentes sont obtenues après déchargement.

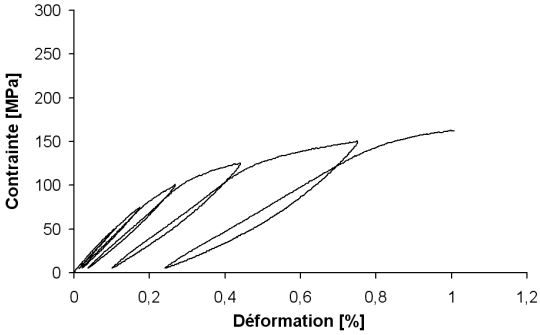
Le composite P22, élaboré avec une résine non diluée et dont les fibres de chaîne sont parallèles à la **direction** de traction, montre des propriétés mécaniques faibles avec une déformation à la rupture élevée, en comparaison avec celles des autres nuances de matériaux. L'écart type de la déformation à la rupture pour la plaque P22 est important car les 4 éprouvettes testées ont rompu à des déformations très différentes. Celle localisée à proximité du point d'infusion a un allongement à rupture de 0,6%, les deux éprouvettes suivantes de 1% et la dernière, la plus éloignée du point d'infusion a un allongement de 1,2%.

Comme vu pour les plaques fabriquées par RTM, les différences de comportement mécanique en traction observées entre la plaque P22 et la plaque P11 proviennent principalement de l'anisotropie du renfort 3D.

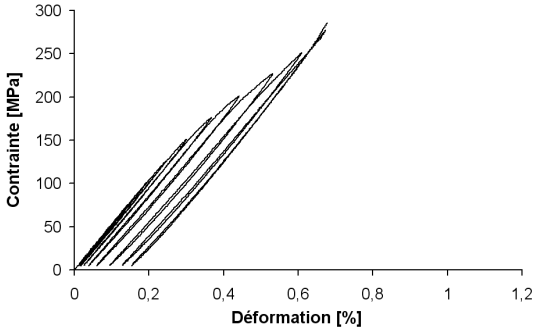
Les taux de fibres des plaques peuvent être considérés comme constants. Le **taux de dilution** ne semble pas impacter le module d'élasticité. La contrainte à la rupture affiche une légère tendance décroissante avec l'augmentation de la quantité d'eau ajoutée dans la résine avant la mise en œuvre. La déformation à la rupture ne varie pas significativement avec l'augmentation du taux de dilution. Seule la plaque P28, issue d'une résine diluée à 5%pds, possède une déformation à rupture significativement supérieure à celle de la plaque de référence P11 d'environ 30%. Le seuil d'endommagement est faible pour tous les composites et varie entre 64 MPa et 102 MPa. La plaque P25, réalisée avec une résine diluée à 1%pds présente le seuil d'endommagement moyen le plus élevé. Comme précisé ci-dessus, le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture sont proches de ceux de la plaque P11. Cette plaque P25 a donc des propriétés intéressantes, d'autant plus que nous avons vu, grâce aux mesures de triple pesée, que diluer la résine, dès 1%pds, permet d'obtenir des plaques plus homogènes dans la longueur. Nous avions déjà remarqué qu'une dilution de 1%pds pouvait améliorer certaines des propriétés mécaniques par rapport à la résine non diluée dans le chapitre 4 sur l'étude des composites



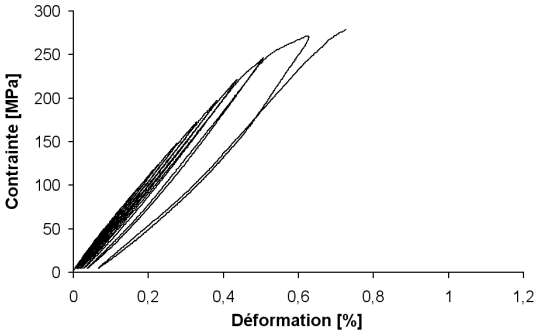
(a) P11 (LRI, 0%pds, imprégnation chaîne)



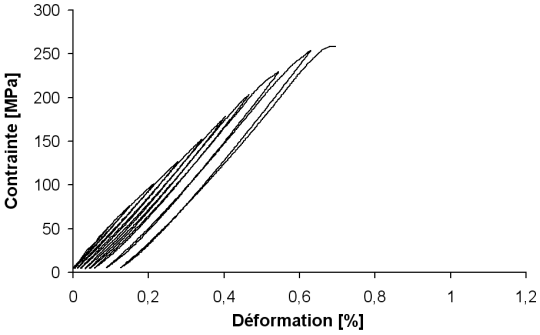
(b) P22 (LRI, 0%pds, imprégnation trame)



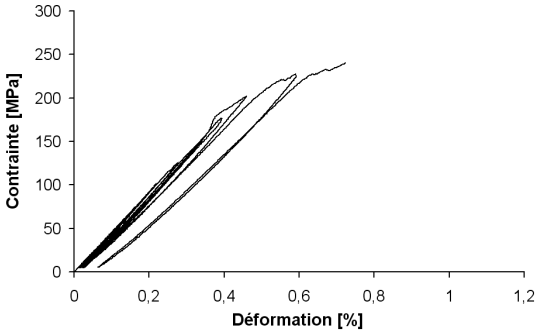
(c) P25 (LRI, 1%pds, imprégnation chaîne)



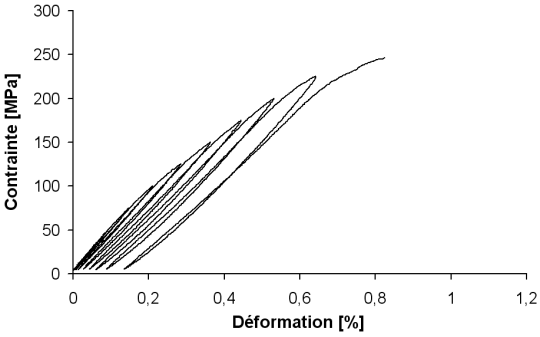
(d) P26 (LRI, 2%pds, imprégnation chaîne)



(e) P13 (LRI, 3%pds, imprégnation chaîne)

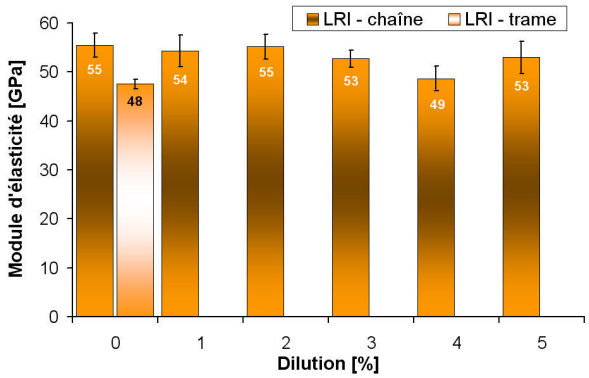


(f) P27 (LRI, 4%pds, imprégnation chaîne)

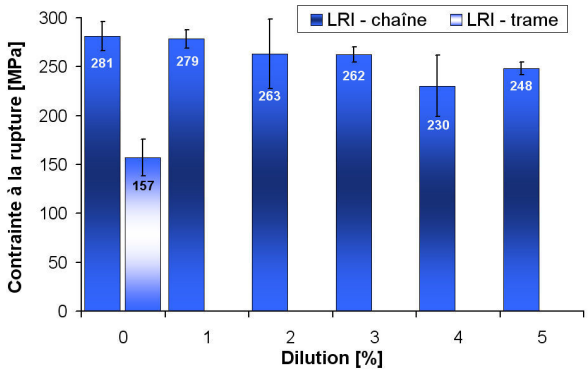


(g) P28 (LRI, 5%pds, imprégnation chaîne)

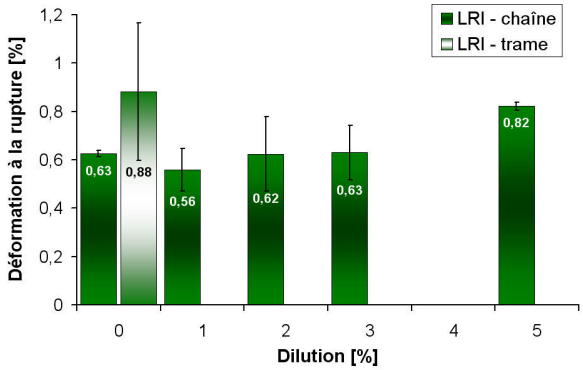
FIGURE 5.26 – Exemples de courbes de comportement en traction à température ambiante



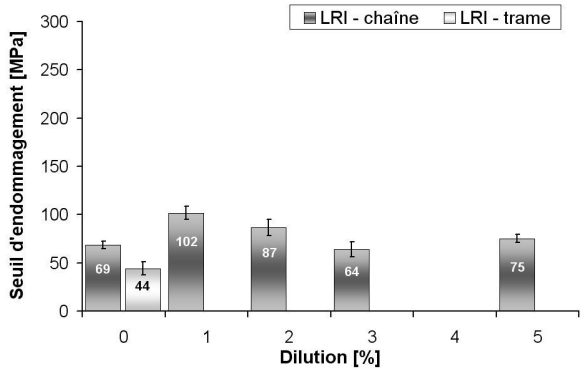
(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à la rupture



(c) Déformation à la rupture



(d) Seuil d'endommagement

FIGURE 5.27 – Propriétés mécaniques en traction pour toutes les nuances de matériaux élaborées par LRI avec un renfort 3D

élaborés par méthode prepreg. Le composite RD11-570 affichait un taux de porosité ouverte inférieur à celui de la plaque RD11-569 et des propriétés mécaniques supérieures.

Les **faciès de rupture** des éprouvettes, observés à l'échelle macroscopique, sont identiques à ceux des éprouvettes fabriquées par RTM.

Les évolutions du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, du seuil d'endommagement et de la déformation à la rupture en fonction de la distance au point d'infusion sont présentées dans l'annexe D (paragraphe D.6, page 241). L'impact de la **distance au point d'infusion** sur les propriétés mécaniques semble relativement peu important bien qu'il semble un peu plus significatif qu'en RTM.

La figure 5.28 représente le facteur d'endommagement en fonction de la contrainte.

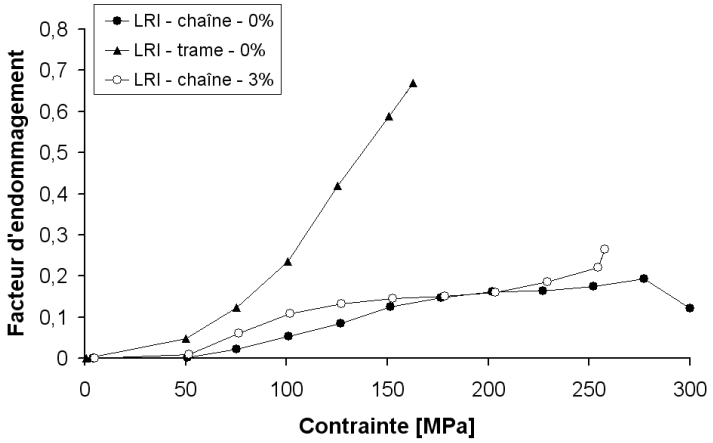


FIGURE 5.28 – Évolutions du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites élaborés par LRI avec un renfort 3D

Les mêmes constatations que pour les plaques imprégnées par RTM peuvent être faites : le niveau d'endommagement de la plaque P22, imprégnée dans la direction trame, est plus important que celui des autres plaques, pour un même niveau de contrainte. Il est possible de remarquer que ce composite s'endommage à partir d'un niveau de contraintes plus faibles que pour les autres composites. Le facteur d'endommagement atteint la valeur de 0,6 juste avant la rupture du composite alors qu'elle ne dépasse pas 0,3 pour les autres matériaux. Ces différences sont principalement dues à l'anisotropie du renfort.

La distinction entre les courbes du facteur d'endommagement des plaques imprégnées dans la direction chaîne est peu visible. C'est pour cette raison que seules les courbes pour les plaques P11 et P13 sont présentées.

5.2.3.2 Essais de flexion 3-points

La figure 5.29 présente un exemple de courbe de comportement obtenue lors d'un essai de flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P11. L'allure de la courbe est représentative de ce qui a été observé pour toutes les plaques. Nous pouvons remarquer que cette allure est similaire à celle de la plaque de référence P1 élaborée par RTM.

La figure 5.30 présente les modules de flexion 3-points et les contraintes maximales atteintes en flexion pour toutes les nuances de matériaux, moyennées sur toutes les éprouvettes. Les écarts types donnent une estimation de l'influence de la distance au point d'infusion de l'éprouvette. Quatre à cinq éprouvettes par plaques ont été testées. Les résultats pour toutes les éprouvettes sont présentés en annexe (paragraphe D.8, page 250). La **distance au point d'infusion** semble avoir une légère influence sur les propriétés des matériaux en flexion. Il est toutefois difficile de

formuler des interprétations car chaque valeur n'est représentée que par le résultat d'un essai sur une seule éprouvette.

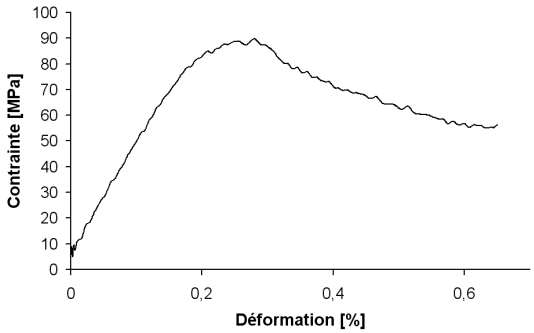
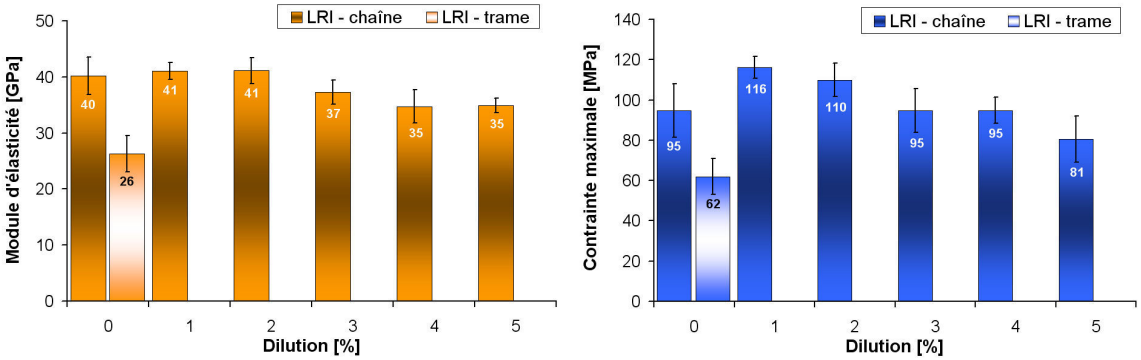


FIGURE 5.29 – Exemple de courbe de comportement en flexion 3-points d'une éprouvette issue de la plaque P11



(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale en flexion

FIGURE 5.30 – Module de flexion et contrainte maximale en flexion 3-points en fonction du taux de dilution pour les plaques fabriquées par LRI

Les propriétés de la plaque P22, infusée en direction trame, sont plus faibles, ce qui est cohérent avec les interprétations précédentes.

Le module d'élasticité en flexion diminue légèrement lorsque le taux de dilution atteint 3%pds. La contrainte maximale en flexion est augmentée de plus de 20% par rapport à celle de la plaque P11 lorsqu'une résine diluée à un taux de 1%pds est utilisée. Pour un taux de dilution de 2%pds, elle décroit légèrement de 5% par rapport à le contrainte maximale de la plaque P25 mais reste supérieure de 15% par rapport à celle de la plaque P11. La valeur de la contrainte n'évolue pas par rapport à celle de la plaque P11 pour des taux de dilution de 3%pds et 4%pds puis décroît de 15% pour la plaque élaborée à partir d'une résine diluée à 5%pds.

La contrainte à la rupture augmente de plus de 20% entre la plaque P11, élaborée à partir d'une résine non diluée et la plaque P25, élaborée à partir d'une résine diluée à 1%pds. Ensuite, elle décroît continûment.

Les meilleures propriétés de la plaque P25, concernant la contrainte maximale en flexion 3-points ou le seuil d'endommagement en traction, pourraient être liées à une quantité de matrice plus importante dans les mèches. La diminution de la viscosité de la résine, grâce à l'ajout de 1%pds d'eau pourrait favoriser son étalement sur la fibre et ainsi augmenter la surface totale des interfaces fibre/matrice. Ainsi, le transfert des efforts serait mieux réalisé et améliorerait les propriétés du matériau.

5.2.3.3 Essais de flexion 3-points sur appuis rapprochés

Dans le cas des préformes 3D, la rupture d'une éprouvette soumise à un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés ne peut pas résulter d'un cisaillement interlaminaire. La valeur de τ_M est calculée pour être utilisée comme moyen de comparaison entre les éprouvettes. La figure 5.31 donne un exemple de courbe force/déplacement obtenue pendant un essai sur une éprouvette de la plaque P11. Les allures observées sont les mêmes pour toutes les plaques et les mêmes commentaires peuvent être faits que pour la plaque P1, réalisée par RTM.

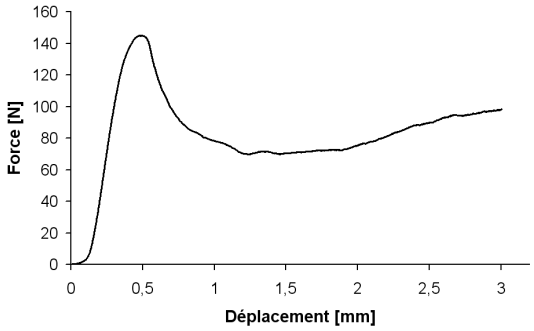


FIGURE 5.31 – Exemple de courbe Force/Déplacement pour un essai de flexion 3-points sur appuis rapprochés pour une éprouvette issue de la plaque P11

La figure 5.32 présente les résultats obtenus pour toutes les éprouvettes de toutes les plaques en fonction de la distance au point d'infusion. Les résultats de la plaque P27 sont à prendre en compte en gardant à l'esprit qu'une couche de résine est présente à la surface du matériau.

La distance au point d'infusion semble provoquer la diminution des propriétés de résistance au cisaillement interlaminaire. Cette évolution est beaucoup plus marquée pour les plaques dont la résine n'a pas été diluée.

L'augmentation du taux de dilution semble diminuer légèrement la valeur de la résistance au cisaillement apparent des matériaux, pour une distance au point d'infusion donnée.

5.2.3.4 Conclusion sur les essais réalisés à température ambiante

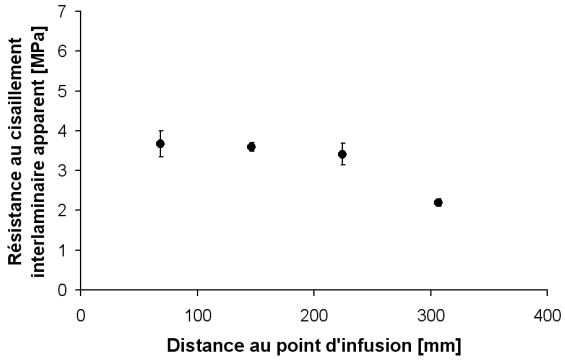
Le comportement du composite en traction est majoritairement non linéaire. L'augmentation du taux de dilution de la résine semble peu impacter le comportement en traction. Ceci est probablement dû au fait que le remplissage des mèches reste le même quelque soit le taux de dilution de la résine. L'anisotropie du renfort est le facteur qui a le plus d'impact sur les propriétés du matériau.

La diminution du module en flexion ne se produit qu'à partir d'un taux de dilution de 3%pds. La contrainte maximale en flexion de la plaque P25, élaborée à partir d'une résine diluée à 1%pds, augmente de plus de 20% par rapport à celle de la plaque P11, élaborée à partir d'une résine non diluée. Ensuite, elle décroît continument avec l'augmentation du taux de dilution.

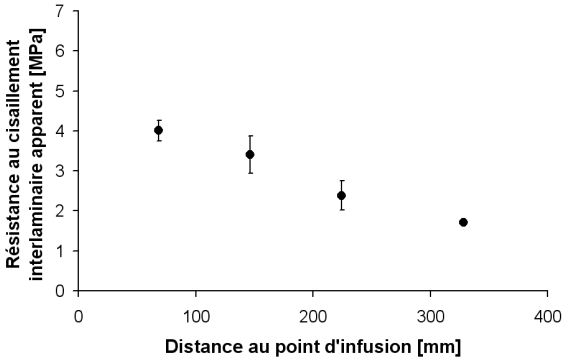
Les essais de flexion 3-points mettent en évidence l'influence de la distance au point d'infusion sur les propriétés des plaques. De plus, pour une distance donnée, la résistance au cisaillement semble diminuer avec l'augmentation du taux de dilution de la résine.

5.2.4 Synthèse des connaissances acquises sur les composites élaborés par LRI

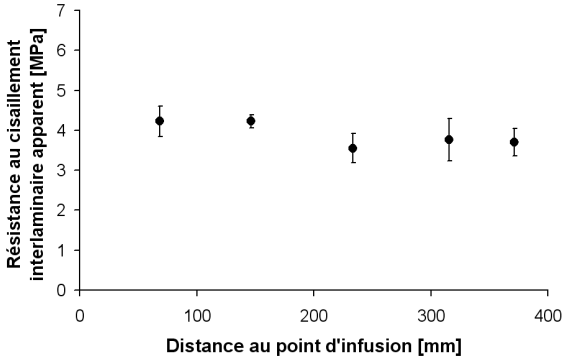
Cette synthèse est de nouveau réalisée sous forme de tableaux. Le tableau 5.9 décrit les connaissances acquises sur le matériau de référence P11. Le tableau 5.10 concerne le matériau P22 et permet de mettre en évidence l'impact de la direction d'infiltration du renfort. Le tableau 5.11 concerne les matériaux P25, P26, P13, P27, et P28 et a pour objectif de mettre en



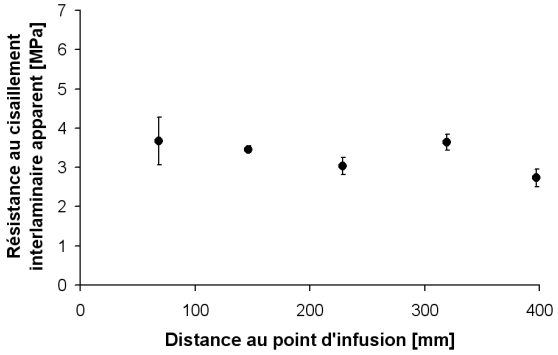
(a) Plaque P11



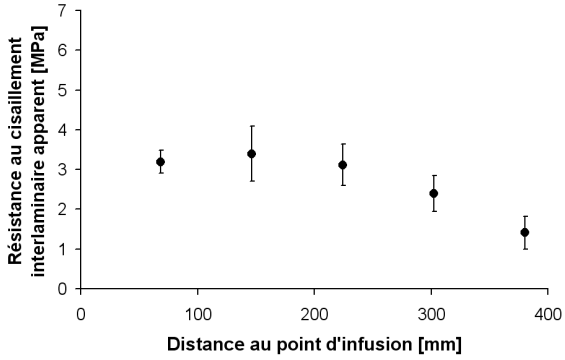
(b) Plaque P22



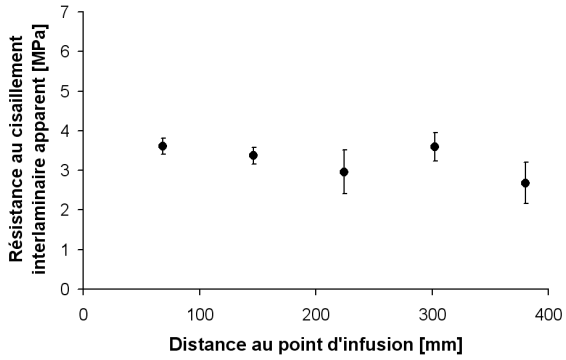
(c) Plaque P25



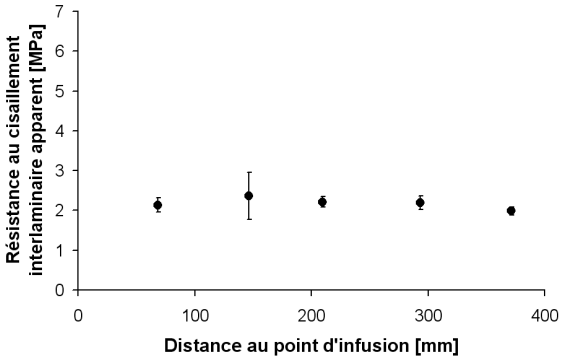
(d) Plaque P26



(e) Plaque P13



(f) Plaque P27



(g) Plaque P28

FIGURE 5.32 – Valeur de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent pour toutes les nuances de matériaux, en fonction de la distance au point d'infusion

évidence l'influence de la dilution de la résine sur les composites. Les comparaisons, dans ces deux tableaux, sont faites par rapport aux propriétés de la plaque P11.

Données morphologiques	$e \simeq 2,13\,mm$ et $V_f \simeq 41\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 45% et augmente de 30% lorsque la distance au point d'infusion augmente
Microstructure	**Espaces inter-mèches :** remplis par la matrice, présence de nano et micro-porosités et de micro-fissures matricielles **Espaces intra-mèches :** Remplissage incomplet, peu de nano-porosités développées dans la matrice localisée dans les mèches, décohésions interfaciales
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire $E_{c_0} \approx 55\,GPa$, $\sigma_R \approx 281\,MPa$, $\varepsilon_R \approx 0,63\%$ et $\sigma_E \approx 69\,MPa$ **Flexion 3-points :** $E_{flexion} \approx 40\,GPa$ et $\sigma_{flexion}^{max} \approx 95\,MPa$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** τ_M varie entre $2,2\,MPa$ et $3,7\,MPa$ τ_M diminue lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	Les non linéarités proviennent de l'endommagement de la matrice et de la déformation du renfort

Tableau 5.9 – Résumé des connaissances acquises sur le composite de référence P11, élaboré par procédé LRI et à partir d'une résine non diluée

Données morphologiques	$e \simeq 2,02\,mm$ et $V_f \simeq 43\%$ Porosité ouverte de la matrice $\approx$ 43% et augmente de 40% lorsque la distance au point d'infusion augmente
Microstructure	Pas d'évolution par rapport à la plaque P11
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire Diminution de 13% de E_{c_0}, diminution de 44% de σ_R, augmentation de 40% de ε_R et diminution de 36% de σ_E **Flexion 3-points :** Diminution de 35% de $E_{flexion}$ et diminution de 35% de $\sigma_{flexion}^{max}$ **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** Pas d'évolution de τ_M (varie entre $1,7\,MPa$ et $4\,MPa$) τ_M diminue lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	La direction d'infiltration n'influence pas la microstructure du composite. Les différences de propriétés mécaniques proviennent de l'architecture du renfort et notamment du fort embuvage des fibres de chaîne.

Tableau 5.10 – Résumé des connaissances acquises sur le composite P22, élaboré par procédé LRI à partir d'une résine non diluée et imprégné dans la direction de fils de trame. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P11.

Données morphologiques	$e_{moyen} \simeq 2,33\,mm$ et $V_{f_{moyen}} \simeq 38\%$ Porosité ouverte de la matrice augmente de 10% à 15% entre le début de la plaque et la fin
Microstructure	Mêmes caractéristiques que la plaque P11. Micro-porosités moins nombreuses dans la matrice.
Propriétés mécaniques à température ambiante	**Traction :** Comportement non linéaire Pas d'évolution de E_{c_0}, σ_R diminue faiblement lorsque le taux de dilution augmente, pas d'évolution de ε_R sauf pour P28 (augmentation de 30%) et pas d'évolution de σ_E sauf pour P25 (augmentation de 48%) **Flexion 3-points :** $E_{flexion}$ diminue à partir de 3%pds de dilution et $\sigma_{flexion}^{max}$ augmente jusqu'à 1%pds puis diminue ensuite **Flexion 3-points sur appuis rapprochés :** τ_M diminue lorsque le taux de dilution augmente et lorsque la distance au point d'infusion augmente
Remarques	La dilution permet d'obtenir des propriétés plus homogènes sur la longueur de la plaque par rapport à celles d'une plaque élaborée à partir d'une résine non diluée. Globalement, les propriétés semblent décroître avec l'augmentation du taux de dilution par rapport à la plaque P11. La variation des propriétés mécaniques en fonction du taux de dilution n'est pas simple à interpréter. La plaque P25, élaborée à partir d'une résine diluée à 1%pds offre les propriétés mécaniques les plus élevées.

Tableau 5.11 – Résumé des connaissances acquises sur les composites, élaborés par procédé LRI à partir d'une résine diluée. Les comparaisons sont faites par rapport à la plaque P11.

5.3 Impact de la mise en œuvre sur les composites à renfort 3D

Les plaques fabriquées par RTM et LRI ont respectivement une **épaisseur moyenne** de $2,6\,mm \pm 0,2\,mm$ et de $2,2\,mm \pm\ 0,2mm$, une **fraction volumique de fibres** de $34\% \pm 3\%$ et de $39\% \pm 3\%$. Ces différences proviennent de la mise en œuvre. Dans le cas de l'infusion LRI, le renfort est beaucoup plus comprimé et la pression est maintenue lors de l'étuvage. Lors de l'imprégnation RTM, l'entrefer, initialement fixé à 2 mm a été augmenté pour permettre au front de résine d'avancer et a été laissé tel quel lors de l'étuvage.

La **porosité ouverte de la matrice** varie entre 40% et 45% pour les plaques fabriquées par RTM. La porosité est du même ordre de grandeur au début des plaques élaborées par LRI (près du point d'infusion). Pour ces dernières, la quantité de porosité ouverte de la matrice augmente avec l'augmentation de la distance au point d'infusion.

Les **masses volumiques vraies** déterminées sont proches avec une moyenne respective de $1,96\,g.cm^{-3}$ et $1,92\,g.cm^{-3}$ pour les plaques faites par RTM et LRI. La **masse volumique apparente** est voisine de $1,4\,g.cm^{-3}$ pour les plaques faites par RTM et en début de plaques réalisées par LRI. Elle diminue avec l'augmentation de la distance au point d'infusion pour le procédé LRI.

Les **microstructures** sont proches quel que soit le procédé utilisé. Il semble qu'il y ait moins de matrice présente dans les espaces intra-mèches pour les matériaux élaborés par LRI, par rapport à ceux élaborés par RTM.

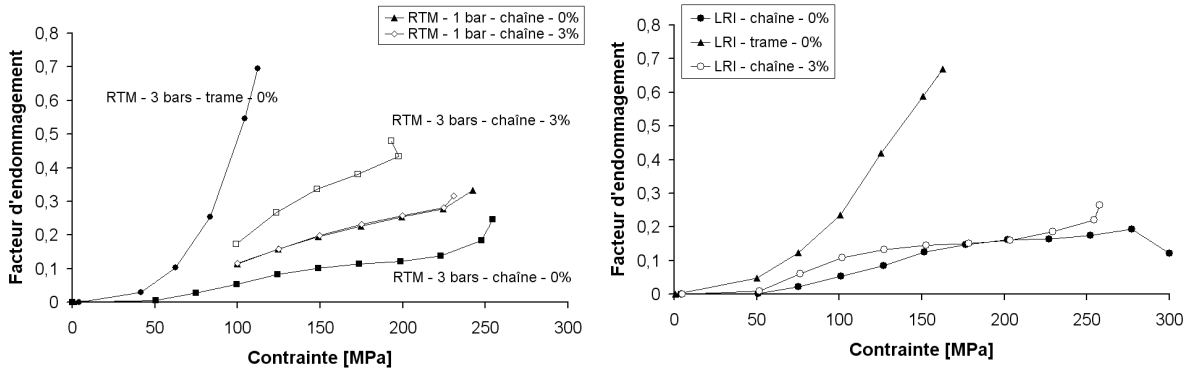
Les propriétés en **traction** sont plus élevées pour les matériaux élaborés par LRI que celles des composites mis en œuvre par RTM. Cette différence provient des taux volumiques de fibres qui sont plus importants pour les plaques LRI que pour les plaques RTM. La figure 5.34 présente l'évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour tous les matériaux introduits dans ce chapitre. Ces deux figures ont été introduites et commentées dans chaque partie de ce chapitre.

Les évolutions du facteur d'endommagement en fonction de la déformation sont très similaires. Pour une même valeur du facteur d'endommagement, la contrainte est supérieure pour les plaques élaborées par LRI par rapport à celles élaborées par RTM.

Le seuil d'endommagement en déformation des composites est toujours proche de 0,1%, quels que soient le procédé et le taux de dilution.

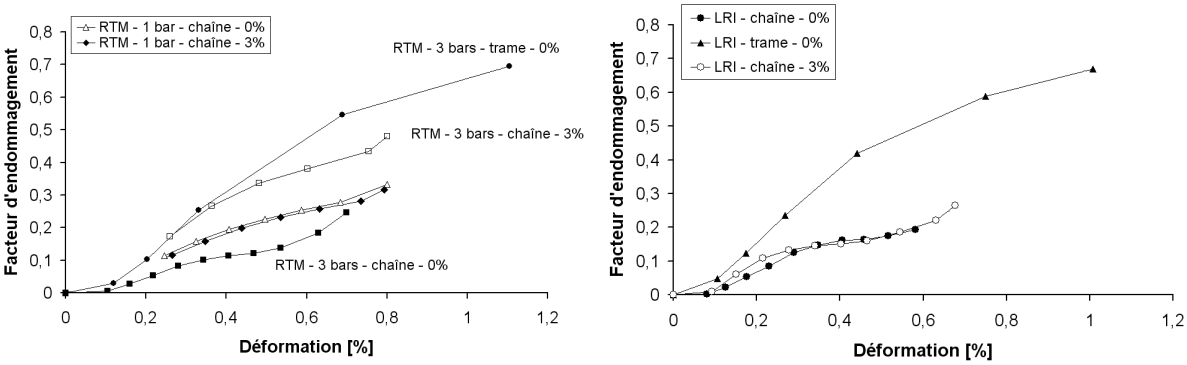
Les propriétés en **flexion 3-points** sont voisines pour les deux procédés de mise en œuvre.

La distance au point d'infusion semble provoquer la diminution des propriétés de résistance en **flexion 3-points sur appuis rapprochés** mais moins en LRI qu'en RTM. La dispersion des résultats complexifie les interprétations.



(a) RTM (b) LRI

FIGURE 5.33 – Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte pour les composites élaborés par RTM et LRI avec un renfort 3D



(a) RTM (b) LRI

FIGURE 5.34 – Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la déformation pour les composites élaborés par RTM et LRI avec un renfort 3D

5.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de caractériser les composites dont le renfort est issu d'une préforme 3D. Des synthèses ont été réalisées dans les paragraphes 5.1.5 (page 5.1.5) et 5.2.4 (page 5.2.4).

Dans le cas de l'injection RTM, la distance au point d'infusion n'impacte pas la quantité de la porosité ouverte des composites. Elle est proche de 27%. Le taux de dilution de la résine et le différentiel de pression modifient la microstructure de la matrice dans les espaces inter-mèches mais les espaces intra-mèches sont semblables et peu de différences sont observées au niveau des propriétés mécaniques.

Dans le cas de la mise en œuvre par LRI, la distance au point d'infusion impacte davantage la porosité ouverte des composites. Par exemple, elle varie de 26% à 34% pour la plaque P11, élaborée avec la résine non diluée. Cependant, la dilution du précurseur de la matrice semble minimiser cet impact. Par exemple, pour la plaque P13, élaborée avec une résine diluée à 3%pds, la porosité ouverte varie de 27% à 30%. De plus, le taux de dilution de la résine modifie la microstructure de la matrice dans les espaces inter-mèches mais les espaces intra-mèches sont semblables et peu de différences sont observées au niveau des propriétés mécaniques. Cependant, il apparaît que le matériau dont la résine a été diluée à 1%pds possède de bonnes propriétés et parfois, les meilleures par rapport à celles des autres composites élaborés par LRI.

Pour les deux types de procédés, les matériaux sont caractérisés par un comportement non linéaire en traction. Ce comportement est attribué en partie à la capacité de micro-fissuration de la matrice et aux décohésions fibre/matrice. Les non linéarités sont plus prononcées lorsque ce sont les fils de chaîne qui sont sollicitées. Ceci est lié à leur embuvage important par rapport au retrait des fils de trame.

Pour conclure, les différents paramètres étudiés (différentiel de pression, taux de dilution de la résine, direction d'infiltration du renfort) impactent peu les composites étudiés, sur les intervalles de variations considérés. Un meilleur remplissage des mèches pourrait permettre d'obtenir un seuil d'endommagement en contrainte supérieur à ce qui a été obtenu dans ce chapitre.

L'étude de la distance au point d'infusion est restée succincte car il est délicat de conclure sur des variations de données dont chaque valeur est issue d'une seule éprouvette.

Conclusion et perspectives

L'**objectif** du projet COMPTINN est d'obtenir des matériaux composites pouvant être utilisés sur de longues durées, à des températures comprises entre 150°C et 400°C, pour des applications structurales de l'aéronautique civile. Ce projet vise à étendre le domaine d'application des composites existants par une double approche : optimiser les composites à matrice organique (CMO) pour qu'ils puissent résister à des températures supérieures à 200°C et adapter les thermostructuraux, pour que leur utilisation soit possible pour des températures inférieures à 500°C.

Les présents **travaux de thèse** s'inscrivent dans un objectif de développement de matériaux thermostructuraux mis au point par un procédé industrialisable pour la production de pièces en série, respectueux de l'environnement et économiquement viable. Les constituants des composites sont une matrice vitrocéramique, issue d'une résine dérivée d'un système géopolymérique, et des renforts 2D et 3D en fibres de carbone.

Les procédés d'élaboration choisis pour élaborer les composites sont ceux utilisés pour la mise en œuvre des CMO thermodurcissables à moule fermé par voie liquide. Les procédés les plus conventionnels ont été sélectionnés : l'injection par transfert de résine (RTM : Resin Transfer Molding) et l'infusion de résine sous vide (LRI : Liquid Resin Infusion).

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser une étude du comportement rhéologique de la résine avant de la mettre en œuvre pour élaborer des pièces composites par voie liquide. En effet, la viscosité d'une résine est la propriété principale qui conditionne sa mise en œuvre par les procédés par voie liquide. La résine utilisée étant une suspension à viscosité relativement élevée, la faisabilité de l'élaboration de composites par RTM ou LRI est a priori délicate et une attention particulière mérite d'être portée à la rhéologie de la résine. Les résultats de cette étude ont permis d'optimiser certains paramètres procédés.

L'étude s'est ensuite dirigée vers l'élaboration et la caractérisation des composites. Les matériaux ont été renforcés, dans un premier temps, par plusieurs plis de tissus 2D. L'influence de la dilution de la résine avec de l'eau a été étudiée sur les composites élaborés par le procédé prepreg afin de s'affranchir des modifications qui seraient entrainées par le changement de procédé. Ensuite, la fabrication de plaques avec une résine diluée ou non a permis d'étudier l'impact de la mise en œuvre des composites. Ensuite, des composites ont été élaborés avec un renfort 3D par LRI et RTM puis ont été caractérisés. Les paramètres procédés étudiés ont été le taux de dilution de la résine, la direction d'imprégnation du renfort et le différentiel de pression (pour le procédé RTM uniquement).

Après ces rappels concernant les objectifs du projet industriel et du travail de thèse ainsi que de la méthode de travail développée, une synthèse des résultats et une conclusion sont maintenant apportées.

La caractérisation de la résine RD10-603, développée par Pyromeral Systems et mise en œuvre pour l'élaboration de composites, a été réalisée par des essais de rhéologie en régime d'écoulement et en régime oscillatoire.

En **régime d'écoulement**, la résine a un comportement rhéofluidifiant qui peut être modélisé par une loi de Carreau. Ce comportement est modifié avec la durée de stockage de la résine. En effet, aux faibles vitesses de cisaillement la valeur de la viscosité diminue. Cette évolution

a été attribuée à la diminution de la concentration en particules solides dans la résine suite à l'étape de dissolution de la réaction de géopolymérisation. Les essais ont aussi montré une évolution différente de la viscosité en fonction de la température et ont abouti à la conclusion que le comportement n'est pas stable à une température supérieure à 15°C sur la durée de mise en œuvre des composites. En effet, une nette augmentation de la viscosité aux plus fortes vitesses de cisaillement a été constatée. Elle a été attribuée à la polycondensation du système. Enfin, comme attendu, la dilution de la résine diminue la viscosité sur tout le domaine de cisaillement étudié.

Ainsi, l'élaboration des composites a été réalisée en maintenant la résine à une température proche de 15°C après qu'elle ait été stockée pendant une durée suffisante, pour atteindre le degré de maturation souhaité. La résine a été utilisée sans dilution et après avoir été diluée.

En **régime viscoélastique**, un suivi cinétique de la réaction de géopolymérisation a été réalisé en proposant un critère inspiré des systèmes organiques thermodurcissables. Les essais ont abouti à la proposition du diagramme temps-température permettant d'optimiser le temps d'étuvage du composite avant que le démoulage soit possible.

Les travaux de recherche ont ensuite eu pour objectif de caractériser des composites à matrice vitrocéramique. Dans un premier temps, ils ont été axés sur les matériaux renforcés par **plusieurs plis de tissus 2D**. Cette étude a mis en évidence l'impact d'une mise en œuvre par voie liquide par rapport à une mise en œuvre par stratification de plis pré-imprégnés et moulage en autoclave. La microstructure des composites élaborés par Pyromeral Systems a montré que les espaces inter et intra-mèches sont correctement imprégnés par la matrice vitrocéramique. Le comportement mécanique en traction est linéaire élastique fragile et la contrainte maximale en flexion et la résistance au cisaillement interlaminaire apparent sont élevées.

L'imprégnation de composites élaborés par le procédé prepreg avec une résine diluée a permis d'aboutir, à partir d'un taux de dilution de 3%pds, à un comportement mécanique en traction tolérant à l'endommagement et avec une capacité de déformation plus importante par rapport à celle des composites élaborés à partir d'une résine non diluée ou diluée à 1%pds ou à 2%pds.

L'observation de la microstructure des composites imprégnés par voie liquide révèle des mèches faiblement occupées par la matrice. Cette modification de microstructure conduit à des propriétés mécaniques très faibles et peu intéressantes.

Cependant, l'étude menée en parallèle sur la mise en œuvre d'une résine diluée a permis d'obtenir des matériaux, élaborés par RTM et LRI, dont les propriétés mécaniques étaient significativement meilleures. Elles restent toutefois inférieures à celles des composites élaborés par stratification de plis pré-imprégnés.

L'imprégnation de **renfort 3D** a été réalisée par les procédés RTM et LRI. Les observations microstructurales témoignent d'espaces inter-mèches comblés par la matrice et de mèches pauvres en matrice. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée : le taux de dilution, la direction d'imprégnation du renfort et le différentiel de pression dans le cas d'une mise en œuvre par le procédé RTM. Le comportement mécanique s'est révélé être peu sensible à ces paramètres, dans les domaines de variation étudiés. La dissymétrie de tissage du renfort a montré un impact significatif sur l'anisotropie du comportement du composite.

Pour les deux types de renfort, chaque plaque élaborée par infusion LRI a montré une modification de la microstructure en fonction de la distance au point d'infusion. En effet, la valeur de la porosité ouverte, estimée par les mesures de triple pesée, variait le long de la plaque. Les composites à renfort 3D ont clairement montré que la dilution de la résine, dès 1%pds, contribue à diminuer cet écart. C'est, de plus, ce composite qui a globalement fourni les meilleures propriétés mécaniques.

Il a été difficile de fournir une conclusion quant à l'influence de la distance au point d'infusion de manière plus précise. Aucune tendance n'a été observée au regard des éprouvettes testées mécaniquement pour une même plaque. Cependant, pour fournir une meilleure interprétation, il aurait fallu disposer de plusieurs éprouvettes pour une même position au point d'infusion afin de pouvoir estimer une moyenne et un écart type. En effet, il est difficile d'attribuer les variations

observées à une simple dispersion de résultat ou à une réelle influence de la distance au point d'infusion.

De plus, pour les deux types de renfort, l'impact d'une élaboration par infusion LRI ou injection RTM reste peu significatif au niveau des propriétés mécaniques et de la microstructure.

Enfin, il a clairement été constaté que le remplissage des mèches, qui se fait en écoulement par capillarité, conduisait à la filtration des particules présentes dans la résine.

Les essais réalisés à **350°C** ont mis en évidence la bonne tenue mécanique des composites élaborés par procédé prepreg. Le seuil d'endommagement en contrainte, lors des essais de traction, était supérieur à celui obtenu à température ambiante. De plus, une légère augmentation du module a pu être constatée grâce aux essais de résonance en fréquence des matériaux élaborés par procédés prepreg, RTM et LRI. Ces évolutions sont été attribuées à la différence de dilatation des fibres et de la matrice qui conduit à la refermeture des micro-fissures et au rétablissement des contacts fibre/matrice.

Les essais réalisés à la température ambiante après que les éprouvettes aient subi un **vieillissement thermique** de 100 heures à 300°C n'ont pas montré d'impact significatif sur le comportement des composites mis en œuvre par procédé prepreg. Un endommagement supplémentaire a été observé seulement pour les composites présentant un comportement fragile. Il a été attribué au relâchement de contraintes thermiques internes et/ou à des mécanismes de frottements aux interfaces supplémentaires suite à la propagation des décohésions aux interfaces.

Pour conclure, les travaux ont permis d'estimer la capacité de la résine RD10-603 à être mise en œuvre pour l'élaboration de composites à renfort 3D par voie liquide.

Ces composites peuvent avoir un intérêt suivant l'application à laquelle ils sont destinés. Cependant, le seuil d'endommagement en contrainte reste relativement faible. Un meilleur remplissage des mèches pourrait permettre d'obtenir un seuil d'endommagement supérieur à ce qui a été obtenu pour les composites à renfort 3D. Pour cela, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés. Par exemple, une pression de compaction pourrait être exercée sur le renfort après imprégnation.

Dans cet objectif, nous avons mis en œuvre un procédé RTM dont le moule est séparé en deux chambres par une membrane souple. Ce moule rappelle celui utilisé pour le procédé Flexible Injection [Ruiz et Trochu, 2006] présenté dans le chapitre 1. Lors de l'imprégnation du renfort par la résine, le vide était réalisé dans la cavité du moule ne contenant pas le renfort. Une fois l'imprégnation du renfort réalisée, une pression de 4 bars était appliquée, avec de l'air comprimé, dans la cavité du moule ne contenant pas le renfort, de manière à comprimer celui-ci à l'aide de la membrane. Le but était de forcer l'excédant de résine à pénétrer dans le renfort. Cette manière d'imprégner le renfort est dérivée de la technique CRTM présentée dans le chapitre 1. Après la prise de la résine, le démoulage du composite et le traitement thermique de post-cuisson, des observations de la microstructure du composite ont été réalisées au MEB sur un échantillon. Le remplissage des mèches était toujours incomplet.

Ainsi, la solution permettant d'obtenir un meilleur remplissage des mèches ne semble pas pouvoir être apportée par l'application d'une pression supplémentaire lors de la mise en œuvre. Il faudrait peut-être augmenter la valeur de la pression appliquée. Sinon, une autre piste de recherche pourrait plutôt être envisagée telle que le travail au niveau des interfaces fibres/matrice pour améliorer la mouillabilité de la résine sur les fibres. Dans la continuité de cette idée, un travail sur la formulation de la résine pourrait être envisagé, pour faciliter son incorporation dans les mèches de fibres.

Les procédés mis en œuvre à l'ICA-Albi dans le cadre des travaux de recherche pourraient être améliorés à d'autres niveaux. Le contrôle de l'entrefer lors de la mise en œuvre de la résine avec le procédé RTM doit être optimisé. L'utilisation de la membrane souple a permis d'imprégner le renfort sans avoir besoin de jouer sur l'entrefer. Le problème qui doit être réglé dans le cas d'un tel moule reste l'amélioration de la compression du renfort après imprégnation. En effet, l'épaisseur de la plaque, élaborée dans le cadre des perspectives de la thèse, est de 3 mm.

L'infusion LRI est un procédé qui génère beaucoup de déchets. Il serait intéressant de développer des solutions afin d'utiliser un procédé plus respectueux de l'environnement. La bâche à vide pourrait, par exemple, être réutilisable.

De plus, nous avons mis en évidence, lors des essais préliminaires de rhéologie, le caractère magnétique de la résine. Il pourrait, par exemple, être utilisé pour assister l'infiltration de la résine le long du renfort. Lors de nos essais, le champ magnétique créé par le four du rhéomètre avait tendance à faire augmenter brutalement la valeur de la viscosité de plusieurs ordres de grandeur. Une orientation différente du champ magnétique pourrait probablement permettre de diminuer la valeur de la viscosité.

D'autre part, les résultats de l'étude expérimentale de la rhéologie de la résine pourraient être utilisés pour simuler l'écoulement du système dans un renfort fibreux, dans l'objectif de pouvoir identifier des solutions à d'éventuels problèmes rencontrés. Par exemple, si la mise en œuvre doit être réalisée alors que le comportement stable de la résine n'a pas été atteint, une simulation de l'écoulement non newtonien de la résine dans le renfort permettrait de déterminer la pression à laquelle la résine doit être injectée pour avoir une viscosité la plus faible possible.

La simulation pourrait aussi permettre de déterminer si une description du comportement de la résine par une loi de rhéologie suffit ou s'il est nécessaire de considérer le comportement thixotrope du fluide pour caractériser l'écoulement.

Enfin, une température de transition vitreuse maximale de 50°C a été identifiée grâce aux essais rhéologiques en régime viscoélastique. La prise de la résine se déroule donc différemment à partir de cette température. De plus, une modification notable de la structure de la matrice (qui n'est pas encore une vitrocéramique) a été observée lorsque la température de prise excédait une valeur de 70°C. En supposant que la porosité de la matrice vitrocéramique est un vestige de la structure du gel dans la matrice, une optimisation du cycle thermique de prise serait alors possible pour pouvoir contrôler, a fortiori, la structure de la matrice vitrocéramique.

Finalement, l'étude des mécanismes se déroulant lors de la stabilisation du composite pourrait aussi être intéressante, notamment dans l'objectif de mettre en évidence le rôle des charges de la résine sur le retrait éventuel de la matrice dans les zones inter et intra-mèches.

Après ces perspectives concernant les procédés industriels, nous pouvons en dégager quelques unes axées sur la caractérisation des composites.

Comme évoqué précédemment, la réalisation d'une étude sur l'interface fibre/matrice pourrait être intéressante. En effet, en augmentant la mouillabilité de la résine sur les fibres, un meilleur remplissage des mèches de fibres, qui se déroule par capillarité, pourrait être obtenu. Ainsi, le seuil d'endommagement en contrainte du composite pourrait être augmenté tout en conservant un comportement tolérant à l'endommagement grâce aux porosités inhérentes au remplissage partiel des mèches. Ces derniers seraient alors plus intéressants pour des applications structurales. Dans le cas où un remplissage complet des mèches de fibres serait finalement obtenu suite à ces travaux, une résine diluée, et qui présenterait une bonne mouillabilité sur les fibres, pourrait permettre d'obtenir une interface fibre/matrice continue et forte, ainsi qu'une matrice présentant des micro-porosités situées au sein de la matrice elle-même. Un tel matériau pourrait présenter des propriétés mécaniques élevées tout en conservant le caractère progressif de l'endommagement.

La compréhension des mécanismes d'endommagement mécanique des composites à température ambiante et à plus hautes températures serait très enrichissante. Elle pourrait aboutir au développement de modèles permettant de prévoir leur durée de vie.

De plus, la compréhension des mécanismes de dégradation thermo-oxydative des composites, sur de longues durées serait aussi profitable.

Enfin, l'analyse de la caractérisation des composites lors de sollicitations hors axe est importante dans l'objectif d'utiliser ces composites pour des applications structurelles. Des essais préliminaires sont prévus à court terme dans le cadre du projet COMPTINN et mériteront sûrement d'être approfondis.

Bibliographie

[AFNOR, 1997] AFNOR (1997). Composites plastiques renforcés de fibres - détermination de la résistance au cisaillement interlaminaire apparent par essai de flexion sur appuis rapprochés.

[AFNOR, 2001] AFNOR (2001). Roches – Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches. Partie 3 – Détermination de la porosité.

[Ammar-Khodja, 2012] Ammar-Khodja, I. (2012). COMPTINN (COMPosites Tièdes et INNovants) : Utilisation des matériaux composites pour des applications structurales à 150-400°C. Présentation aux journées AERO'NOV Connection.

[Arbter *et al.*, 2011] Arbter, R., Beraud, J., Binetruy, C., Bizet, L., Bréard, J., Comas-Cardona, S., Demaria, C., Endruweit, A., Ermanni, P., Gommer, F., Hasanovic, S., Henrat, P., Klunker, F., Laine, B., Lavanchy, S., Lomov, S., Long, A., Michaud, V., Morren, G., Ruiz, E., Sol, H., Trochu, F., Verleye, B., Wietgrefe, M., Wu, W. et Ziegmann, G. (2011). Experimental determination of the permeability of textiles : A benchmark exercise. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 42(9):1157 – 1168.

[ASTM, 2006] ASTM (2006). Standard test method for flexural properties of continuous fiber-reinforced advanced ceramic composites.

[ASTM, 2009] ASTM (2009). Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration.

[Aurock, NC] Aurock (NC). http ://www.aurock.fr/fr/carac/.

[Aveston et Kelly, 1973] Aveston, J. et Kelly, A. (1973). Theory of multiple fracture of fibrous composites. *Journal of Materials Science*, 8:352–362.

[Bakharev, 2006] Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class f fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 36(6):1134–1147.

[Barnes et Walters, 1985] Barnes, H. et Walters, K. (1985). The yield stress myth ? *Rheologica Acta*, 24:323–326.

[Batchelor, 1976] Batchelor, G. (1976). Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *Journal of Fluid Mechanics*, 74:1–29.

[Bathias et Morel, 2005] Bathias, C. et Morel, E. (2005). Méthodes de fabrication. *In Matériaux composites*. Dunod.

[Belena *et al.*, 2008] Belena, I., Lopez-Buendia, A., Lopez-Tendero, M., Beaza, N. et Martinez-Tamayo, E. (2008). Thermal behaviour of several geopolymers formulation for fire resistance marterials. *In Global Roadmap for Ceramics - ICC Proceedings*.

[Bianchi *et al.*, 1997] Bianchi, V., Goursat, P., Sinkler, W., Monthioux, M. et Ménessier, E. (1997). Carbon-Fibre-Reinforced (YMAS) Glass-Ceramic Matrix Composites. I. Preparation, Structure and Fracture Strength. *Journal of European Ceramic Society*, 17:14–85–1500.

[Bingham, 1916] Bingham, E. (1916). An investigation of the laws of plastic flow. *Bulletin of the Bureau of Standards*, 13(2):309–353.

[Binétruy, 2004] Binétruy, C. (2004). Physique du moulage des composites avancés : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, (AM 3 718).

[Bourlon, 2010] Bourlon, A. (2010). *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

[Bréard *et al.*, 2003] Bréard, J., Saouab, A. et Bouquet, G. (2003). Numerical simulation of void formation in LCM. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 34:571–523.

[Buchler et Rollin, 2009] Buchler, C. et Rollin, M. (2009). User-friendly composites that take the heat. *JEC Composites Magazine*, 53:3–35.

[Camus *et al.*, 1996] Camus, G., Guillaumat, L. et Baste, S. (1996). Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading : I. Mechanical characterization. *Composites Science and Technology*, 56:1363–1372.

[Carreau, 1972] Carreau, P. J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the Society of Rheology*, 16(1):99–127.

[Chawla, 1998] Chawla, K. K. (1998). *Fibrous materials.* Cambridge university press.

[Chermant, 1995] Chermant, J. (1995). Mechanical properties and microstrucure of ceramics reinforced by continuous ceramic fibers. *Key Engineering Materials*, 108-110:269–282.

[Choplin *et al.*, 2010] Choplin, L., Marchal, P., Baravian, C. et Langevin, D. (2010). Rhéologie et produits formulés complexes. *Techniques de l'ingénieur : Principes de formulation*, (J 2 145).

[Chougnet *et al.*, 2007] Chougnet, A., Audibert, A. et Moan, M. (2007). Linear and non-linear rheological behaviour of cement and silica suspensions. effect of polymer addition. *Rheologica Acta*, 46(6):793–802.

[Chougnet *et al.*, 2008] Chougnet, A., Palermo, T., Audibert, A. et Moan, M. (2008). Rheological behaviour of cement and silica suspensions : Particle aggregation modelling. *Cement and Concrete Research*, 38(11):1297–1301.

[Choy *et al.*, 2000] Choy, K.-L., Duplock, P., Rogers, P., Churchman-Davies, J. et Pirzada, M. (2000). The mechanical behaviour of glass and glass–ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 278:187–194.

[Couarraze et Grossiord, 2000] Couarraze, G. et Grossiord, J. (2000). *Initiation à la rhéologie, 3e édition.*

[Coussot et Ancey, 1999] Coussot, P. et Ancey, C. (1999). *Rhéophysique des pâtes et des suspensions.* EDP Sciences.

[Criado *et al.*, 2009] Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. et Banfill, P. (2009). Alkali activated fly ash : effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta*, 48:447–455.

[Daghia et Gendre, 2011] Daghia, F. et Gendre, L. (2011). Quelques procédés de mise en forme des composites. Site DESCO Sciences de l'Ingénieur.

[Dassios *et al.*, 2013] Dassios, K., Aggelis, D., Kordatos, E. et Matikas, T. (2013). Cyclic loading of a SiC-fiber reinforced ceramic matrix composite reveals damage mechanisms and thermal residual stress state. *Composites Part A*, 44:105–113.

[Davidovits, 1989] Davidovits, J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis*, 35:429–441.

[Davidovits, 1991] Davidovits, J. (1991). Geopolymers - Inorganic polymeric new materiels. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8):1633–1656.

[Davidovits, 2002] Davidovits, J. (2002). 30 years of successes and failures in geopolymer applications. market trends and potential breakthroughs. *In Geopolymer 2002 3rd International Conference*, Melbourne, Australia.

[Davidovits, 2008a] Davidovits, J. (2008a). *Geopolymer, Chemistry and Applications*. Institut Geopolymere.

[Davidovits, 2008b] Davidovits, J. (2008b). The mineral polymer concept : Silicones and geopolymers with covalent bonding. *In Global Roadmap for Ceramics - ICC2 Proceedings*.

[de Gennes, 1985] de Gennes, P. G. (1985). Wetting : Statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, 57:827–863.

[Dhami *et al.*, 1995] Dhami, T., Bahl, O. et Jain, P. (1995). Carbon-carbon composites made with oxidized PAN (Panex) fibers. *Carbon*, 13(11):1517–1524.

[Drissi-Habti, 1995] Drissi-Habti, M. (1995). Damage development and moduli reduction in a unidirectional sic-mas.l composite tested under uniaxial tensile loading. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(6):967–973.

[Dupuis, 2008] Dupuis, D. (2008). Mesure de la viscosité Principes généraux. *Techniques de l'ingénieur*, (R2350).

[Dupupet, 2008] Dupupet, G. (2008). Fibres de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, (AM 5 134).

[Duxson *et al.*, 2007] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A. et van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology : the current state of the art. *Advanced in Geopolymer Science & Technology*, 42:2917–2933.

[Duxson *et al.*, 2008] Duxson, P., van Deventer, J. et Provis, J. (2008). Commercialisation of geopolymer concrete in australia : from market push to market pull. *In Global Roadmap for Ceramics - ICC2 Proceedings*.

[Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). On the motion of small particles suspended in liquid at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen Der Physik*, 17:549–560.

[Eloundou *et al.*, 1998] Eloundou, J., Ayina, O. et Ngamveng, J. (1998). Comparative rheological analysis of two epoxy-amine systems near the gel point. *European Polymer Journal*, 34(9):1331–1340.

[Engelhardt *et al.*, 1982] Engelhardt, G., Lohse, U., Samoson, A., Magi, M., Tarmak, M. et Lippmaa, E. (1982). High-resolution si-29 nmr of dealuminated and ultrastable y-zeolites. *Zeolites*, 2(1):59–62.

[Evans, 1995] Evans, A. (1995). Ceramics and ceramic composites as high-temperature structural materials : challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A - Physical Sciences and Engineering*, 351(1697):511–527.

[Fantozzi et Reynaud, 2009] Fantozzi, G. et Reynaud, P. (2009). Mechanical hysteresis in ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 521-522:18–23.

[Fernández-Jiménez *et al.*, 2005] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. et Criado, M. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement : a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, 35(6):1204–1209.

[Gay, 2005] Gay, D. (2005). *Matériaux composites*. Hermes Science Publications, 5e édition.

[Gillham, 1986] Gillham, J. (1986). Curing. *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, chapitre 4, pages 322–382. Wiley-Interscience, 2nde édition.

[Glukhovsky, 1959] Glukhovsky, V. (1959). *Soil Silicates*. Gosstroyizdat, Kiev.

[Guillaumat, 1994] Guillaumat, L. (1994). *Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I.

[Harran et Laudouard, 1985] Harran, D. et Laudouard, A. (1985). Caractérisation de la gélification d'une résine thermodurcissable par méthode rhéologique. *Rheologica Acta*, 24:596–602.

[Hashin, 1979] Hashin, Z. (1979). Analysis of properties of fiber composites with anisotropic constituents. *Journal of Applied Mechanics*, 46:543–550.

[Hatta *et al.*, 2005] Hatta, H., Goto, K., Ikegaki, S., Kawahara, I., Aly-Hassan, M. S. et Hamada, H. (2005). Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2d- and 3d-carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(4):535 – 542.

[Hatta *et al.*, 2001] Hatta, H., Suzuki, K., Testuro, S., Satoshi, S. et Sawada, Y. (2001). Strength improvement by densification of c/c composites. *Carbon*, 39:83–90.

[Hexcel, 2013] Hexcel (2013). Prepreg technology. http ://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf.

[Hexcel, NC] Hexcel (NC). Hexflow® rtm 6. http ://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/RTM-Data-Sheets/RTM6_global.pdf.

[Hillig, 1994] Hillig, W. (1994). Making ceramic composites by melt infiltration. *American Ceramic Society Bulletin*, 73(4):56–62.

[Ivankovic *et al.*, 2003] Ivankovic, M., Incarnato, L., Kenny, J. M. et Nicolais, L. (2003). Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(11):3012–3019.

[Kaeble, 1970] Kaeble, D. (1970). Dispersion - polar surface tension properties of organic solid. *Journal of Adhesion*, 2:66–81.

[Kardos *et al.*, 1986] Kardos, J., Duduković, M. et Dave, R. (1986). Void growth and resin transport during processing of thermosetting — matrix composites. *In* Dušek, K., éditeur : *Epoxy Resins and Composites IV*, volume 80 de *Advances in Polymer Science*, pages 101–123. Springer Berlin Heidelberg.

[Katoh *et al.*, 2005] Katoh, Y., Snead, L., Nozawa, T., Hinoki, T., Kohyama, A., Igawa, N. et Taguchi, T. (2005). Mechanical properties of chemically vapor-infiltrated silicon carbide structural composites with thin carbon interphases for fusion and advanced fission applications. *Materials Transactions*, 46(3):527–535.

[Kohyama *et al.*, 2002] Kohyama, A., Dong, S. et Katoh, Y. (2002). Development of sic/sic composites by nano-infiltration and transient eutectoid (nite) process. *Ceramic engineering and science proceedings*, 23:311–318.

[Komnitsas et Zaharaki, 2007] Komnitsas, K. et Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation : A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20(14):1261–1277.

[Kong *et al.*, 2008] Kong, D., Sanjayan, J. et Sagoe-Crentsil, K. (2008). Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, 43:824–831.

[Kouassi, 2011] Kouassi, S. S. (2011). *Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline*. Thèse de doctorat, Université de Limoges - Université de Cocody-Abidjan.

[Krieger et Dougherty, 1959] Krieger, I. et Dougherty, T. (1959). A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1):137–152.

[Kriven *et al.*, 2006] Kriven, W., Bell, J. et Gordon, M. (2006). Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites. *In Advances in Ceramic Matrix Composites IX*, volume 153. John Wiley & Sons Inc.

[KRÜSS,] KRÜSS. http ://www.kruss.de/en/newsletter/newsletter-archives/2004/issue-06/application/application-01.html.

[Lamon, 1993] Lamon, J. (1993). Interfaces and interfacial mechanics : influence on the mechanical behavior of ceramic matrix composites (cmc). *Journal de Physique IV*, 3:1607–1616.

[Lamon, 2001] Lamon, J. (2001). A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 61:2259–2272.

[Lamon, 2005] Lamon, J. (2005). Les composites à matrice céramique. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 30(6):541–546.

[Lamon, 2008] Lamon, J. (2008). Interfaces and interphases. *In Ceramic Matrix Composites*. Wiley-VCH.

[Le Neindre, 2004] Le Neindre, B. (2004). Viscosité définitions et dispositifs de mesure. *Techniques de l'ingénieur*, (K 478).

[Leclerc et Ruiz, 2008] Leclerc, J. et Ruiz, E. (2008). Porosity reduction using optimized flow velocity in resin transfer molding. *Composites Part A*, 39:1859–1868.

[Ledru, 2009] Ledru (2009). *Étude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

[Lefevre *et al.*, 2007] Lefevre, D., Comas-Cardona, S., Binetruy, C. et Krawczak, P. (2007). Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies. *Composites : Part A*, 38(10):2154–2163.

[Lefevre *et al.*, 2009] Lefevre, D., Comas-Cardona, S., Binetruy, C. et Krawczak, P. (2009). Coupling filtration and flow during liquid composite molding : Experimental investigation and simulation. *Composites Science and Technology*, 69(13):2127–2134.

[Leonardi *et al.*, 2005] Leonardi, F., Derail, C. et Marin, G. (2005). Some applications of molecular rheology : Polymer formulation and molecular design. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128(1):50 – 61.

[Leong et Leong, 2012] Leong, A. et Leong, K. (2012). Processing polymer matrix composites. *In Wiley Encyclopedia of Composites*, pages 1–8. John Wiley & Sons Inc., 2nd édition.

[Lyon *et al.*, 1997] Lyon, R., Balaguru, P., Foden, A., Sorathia, U., Davidovits, J. et Davidovics, M. (1997). Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire and Matererials*, 21(2):67–73.

[Maazouz *et al.*, 1998] Maazouz, A., Texier, C., Taha, M. et Alglave, H. (1998). Chemorheological study of a dicyanate ester for the simulation of a resin transfer moding process. *Composites Science and Technology*, 58:627–632.

[Magnant *et al.*, 2013] Magnant, J., Pailler, R., Petitcorps, Y. L., Maillé, L., Guette, A., Marthe, J. et Philippe, E. (2013). Fiber-reinforced ceramic matrix composites processed by a hybrid technique based on chemical vapor infiltration, slurry impragnation and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 33:181–190.

[Maire *et al.*, 2004] Maire, E., Salvo, L., Cloetens, P. et Michiel, M. D. (2004). Tomographie à rayons x appliquée à l'étude des matériaux. *Techniques de l'ingénieur*.

[Matějka, 1991] Matějka, L. (1991). Rheology of epoxy networks near the gel point. *Polymer Bulletin*, 26(1):109–116.

[Mei, 2008] Mei, H. (2008). Measurement and calculation of thermal residual stress in fiber reinforced ceramic matrix composites. *Composites Science and Technology*, 68:3285–3292.

[Mei et Cheng, 2009] Mei, H. et Cheng, L. (2009). Comparison of the mechanical hysteresis of carbon/ceramic-matrix composites with different fiber preforms. *Carbon*, 47:1034–1042.

[Michaud et Mortensen, 2001] Michaud, V. et Mortensen, A. (2001). Infiltration processing of fibre reinforced composites : governing phenomena. *Composites : Part A*, 32:981–996.

[Moevus *et al.*, 2008] Moevus, M., Rouby, D., Godin, N., R'Mili, M., Reynaud, P., Fantozzi, G. et Farizy, G. (2008). Analysis of damage mechanisms and associated acoustic emission in two sic/[si–b–c] composites exhibiting different tensile behaviours. part i : Damage patterns and acoustic emission activity. *Composites Science and Technology*, 68:1250–1257.

[Monicard, 1975] Monicard, R. (1975). *Cours de production Tome 1 : Caractéristiques des roches réservoirs - Analyse des carottes*. Technip.

[Morscher et Gyekenyesi, 1998] Morscher, G. et Gyekenyesi, J. (1998). Room temperature tensile behavior and damage accumulation of hi-nicalon reinforced sic matrix composites. *In* Bray, D., éditeur : *22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and structures*, volume 19.

[Naslain, 1998] Naslain, R. (1998). The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 29A:1145–1155.

[Naslain, 2004] Naslain, R. (2004). Design, preparation and properties of non-oxide cmcs for application in engines and nuclear reactors : an overview. *Composites Science and Technology*, 64:155–170.

[Naslain *et al.*, 2006] Naslain, R., Langlais, F., Vignoles, G. et Pailler, R. (2006). The cvi-process : State of the art and perspective. *Ceramic engineering and science proceedings*, 27(2):373–386.

[Nazaret, 2005] Nazaret, F. (2005). *Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire renforcé de fibres métalliques.* Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[Owens et Wendt, 1969] Owens, D. et Wendt, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13:1741–1747.

[Palacios *et al.*, 2008] Palacios, M., Banfill, P. et Puertas, F. (2008). Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars : Effect of organ admixture. *ACI Materials Journal*, 105(2):140–148.

[Palomo *et al.*, 2005] Palomo, A., Banfill, R., Fernandez-Jimenez, A. et Swift, D. (2005). Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements. *Advances in Cement Research*, 17(4):143–151.

[Palomo et Palacios, 2003] Palomo, A. et Palacios, M. (2003). Alkali-activated cementitious materials : Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes : Part ii. stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research*, 33(2):289–295.

[Pan et Sanjayan, 2010] Pan, Z. et Sanjayan, J. (2010). Stress–strain behaviour and abrupt loss of stiffness of geopolymer at elevated temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 32(9):657–664.

[Panias *et al.*, 2007] Panias, D., Giannopoulou, I. P. et Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1–3):246–254.

[Papakonstantinou *et al.*, 2001] Papakonstantinou, C., Balaguru, P. et Lyon, R. (2001). Comparative study of high temperature composites. *Composites : Part B*, 32:637–649.

[Park *et al.*, 2011] Park, C., Lebel, A., Saouab, A., Bréard, J. et Lee, W. (2011). Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes. *Composites Part A*, 42:658–668.

[Pascault *et al.*, 2002] Pascault, J., Sautereau, H., Verdu, J. et Williams, R. (2002). *Thermosetting polymers.* New York, USA.

[Pluvinage, 1991] Pluvinage, P. (1991). *Etude expérimentale et simulation numérique du comportement mécanique de matériaus composites SiC/SiC : Influence des paramètres de stratification et d'élaboration.* Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I.

[Poulesquen *et al.*, 2011] Poulesquen, A., Frizon, F. et Lambertin, D. (2011). Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21):3565–3571.

[Prewo, 1986] Prewo, K. (1986). Tension and flexural strength of silicon carbide fibre-reinforced glass ceramics. *Journal of Materials Science*, 21:3590–3600.

[Pryce et Smith, 1992] Pryce, A. W. et Smith, P. A. (1992). Behaviour of unidirectional and crossply ceramic matrix composites under quasi-static tensile loading. *Journal of Materials Science*, 27:2695–2704.

[Quemada, 1997] Quemada, D. (1997). Rhéologie et structure des suspensions concentrées, aspects généraux. *In Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable*. Cemagref.

[Rahier *et al.*, 1996a] Rahier, H., van Mele, B. et Wastiels, J. (1996a). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part I Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *Journal of Materials Science*, 31:71–79.

[Rahier *et al.*, 1996b] Rahier, H., van Mele, B. et Wastiels, J. (1996b). Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part II Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *Journal of Materials Science*, 31:80–85.

[Rak, 2000] Rak, Z. (2000). Novel CMC Material Based on a Si_3N_4 Matrix. *Advanced Engineering Materials*, 2(8):503–507.

[Renaud *et al.*, 2013] Renaud, J., Causse, P., Ruiz, E. et Trochu, F. (2013). A study of consolidation equilibrium in composites made by flexible injection. *In The* 19th *International Conference on Composite Materials*.

[Reynaud *et al.*, 1998] Reynaud, P., Rouby, D. et Fantozzi, G. (1998). Effects of temperature and of oxidation on the interfacial shear stress between fibres and matrix in ceramic-matrix composites. *Acta Materialia*, 46(7):2461–2469.

[Romagnoli *et al.*, 2012] Romagnoli, M., Leonelli, C., Kamse, E. et Gualtieri, M. L. (2012). Rheology of geopolymer by DOE approach. *Construction and Building Materials*, 36:251–258.

[Rovnanik, 2010] Rovnanik, P. (2010). Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 24:1176–1183.

[Ruiz *et al.*, 2008] Ruiz, E., , Briones, L. et Trochu, E. A. F. (2008). Flexible injection : a novel lcm technology for low cost manufacturing of high performance composites. part i - experimental investigation. *In The* 9th *International Conference on Flow Processes in Composite Materials*.

[Ruiz *et al.*, 2006] Ruiz, E., Achim, V., Soukane, S., Trochu, F. et Bréard, J. (2006). Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites. *Composites Science and Technology*, 66(3–4):475–486.

[Ruiz et Trochu, 2006] Ruiz, E. et Trochu, F. (2006). EP 1644180 (A1) - Production de composites par un procédé d'injection flexible faisant intervenir un moule à deux cavités ou plus.

[Ruiz et Trochu, 2011] Ruiz, E. et Trochu, F. (2011). Us 7,866,969 b2 - manufacture of composites by a flexible injection process using a double or multiple cavity mold.

[Sarkar *et al.*, 2010] Sarkar, S., Kumari, S., Sekaran, V. et Mitra, R. (2010). Strength and fracture behavior of two-, three- and four-dimensionally reinforced carbon/carbon composites. *Materials Science and Engineering A*, 527:1835–1845.

[Simacek et Advani, 2005] Simacek, P. et Advani, S. (2005). Simulation three-dimensional flow in compression resin transfer molding process. *Revue Europeenne des elements finis*, 14(6-7):777–802.

[Siron et Lamon, 1998] Siron, O. et Lamon, J. (1998). Damage and failure mechanisms of a 3-dimensional carbon/carbon composite under uniaxial tensile and shear loads. *Acta mater*, 46(18):6631–6643.

[Steen, 1998] Steen, M. (1998). Tensile mastercurve of ceramic matrix composites : significance and implications for modelling. *Materials Science and Engineering A*, 250:241–248.

[Steins *et al.*, 2012] Steins, P., Poulesquen, A., Diat, O. et Frizon, F. (2012). Strutural evolution during geopolymerization from an early age to consolidated material. *Langmuir*, 28:8502–8510.

[Takeda *et al.*, 1999] Takeda, M., Kagawa, Y., Mitsuno, S., Imai, Y. et Ichikawa, H. (1999). Strength of a hi-nicalon™/silicon-carbide-matrix composite fabricated by the multiple polymer infiltration-pyrolysis process. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(6):1579–1581.

[Tsitouras *et al.*, 2008] Tsitouras, A., Panagiotopoulou, C., Perraki, T. et Kakali, G. (2008). A study on the alkaline dissolution and geopolymerization of metakaolin. *In* Bellosi, A. et Babini, G. N., éditeurs : *Global Roadmap for Ceramics - ICC2 Proceedings*.

[van Jaarsveld et van Deventer, 1999] van Jaarsveld, J. et van Deventer, J. (1999). Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(10):3932–3941.

[Villière *et al.*, 2013] Villière, M., Guéroult, S., Sobotka, V., Boyard, N., Bréard, J. et Delaunay, D. (2013). Experimental study on the identification of the saturation of a porous media through thermal analysis. *In The* 19th *International Conference on Composite Materials*.

[Wang et Laird, 1996] Wang, M. et Laird, C. (1996). Characterization of microstructure and tensile behavior of a cross-woven c-sic composite. *Acta Materialia*, 44:1371–1387.

[Wang *et al.*, 2009] Wang, P., Molimard, J., Drapier, S., Vautrin, A. et Henrat, P. (2009). Suivi du procédé de la fabrication liquid resin infusion (lri) sur simulateur industriel par capteurs distribués. *In 16èmes Journées Nationales sur les Composites*, Toulouse.

[Washburn, 1921] Washburn, E. (1921). The dynamics of capillary flow. *The Physical Review*, 17(3):273–283.

[Winter, 1987] Winter, H. (1987). Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' - G" crossover ? *Polymer engineering and science*, 27(22):1698–1702.

[Xu et Deventer, 2000] Xu, H. et Deventer, J. S. J. V. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3):247–266.

[Xu *et al.*, 1999] Xu, Y., Cheng, L. et Zhang, L. (1999). Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration. *Carbon*, 37(8): 1179–1187.

[Xu *et al.*, 2001] Xu, Y., Cheng, L., Zhang, L., Yin, H. et Yin, X. (2001). Mechanical properties of 3d fiber reinforced c/sic composites. *Materials Science and Engineering : A*, 300(1–2):196–202.

[Young, 1805] Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87.

Annexe A

Chapitre 2

A.1 Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont couramment utilisées dans les composites à matrice organique ou inorganique, en particulier dans le domaine aéronautique, car elles ont une masse volumique faible et des performances mécaniques élevées. Elles sont stables sous atmosphère non oxydante jusqu'à des températures supérieures à 1000°C, mais peuvent s'oxyder dès 400°C sous air.

A.1.1 Fabrication des fibres de carbone

A.1.1.1 Les précurseurs des fibres

Les fibres de carbone sont fabriquées par pyrolyse d'un précurseur organique [Chawla, 1998].

Les précurseurs principaux du commerce sont :

- la rayonne (anglais : Rayon),
- le PolyAcryloNitrile (abréviation : PAN),
- le brai (brut ou de mésophase) (anglais : Pitch).

Les propriétés des fibres sont différentes suivant le type de précurseur et suivant le procédé appliqué. Les fibres issues de rayonne et de brai sont utilisées pour un usage d'isolation haute température. Le brai de mésophase et le PAN donneront des fibres de carbone destinées à des applications de renfort de composites [Dupupet, 2008].

A.1.1.2 Les fibres de carbone ex-rayonne

La rayonne est une matière textile synthétique, constituée de cellulose et obtenue à partir de la pâte de cellulose des arbres. La production des fibres de carbone ex-rayonne cessa lorsque ces dernières perdirent leur compétitivité économique vis-à-vis des fibres de carbone obtenues à partir de PAN et de brais mésophases. Les principales raisons en étaient le faible rendement de carbonisation (20%) et le coût élevé des procédés. Ces fibres de carbone n'ont conservé un intérêt que pour les usages d'isolation haute température.

A.1.1.3 Les fibres issues du PAN

Le PAN est le précurseur de fibres de carbone le plus courant. C'est un polymère dont le squelette carboné contient des groupes nitriles(CN) : $(CH_2 - CH(CN))_n$. Les fibres issues de PAN sont plus chères que celles fabriquées à partir de rayonne mais plus utilisées car leur rendement en carbone est 2 fois supérieur à celui de la rayonne (45-50% contre 20-25%).

Toutes les fibres sont ensuite ensimées traditionnellement avec de la résine epoxy qu'il faut généralement enlever avant d'insérer dans une matrice métallique ou céramique.

A.1.1.4 Les fibres issues du brai

Le brai est un matériau peu onéreux. C'est un polymère thermoplastique issu de résidus de houille ou de pétrole. Le brai peut être filé pour former des fibres. Ces fibres sont cependant très fragiles et difficiles à manipuler, comparativement aux fibres de PAN. Il y a une très grande variabilité dans la composition chimique d'un brai à l'autre car c'est un mélange de différentes espèces. La composition varie en fonction de la source des matières premières et des conditions de raffinage. Ceci est un problème majeur de la fabrication des fibres de carbone.

Les brais dits « mésophases », obtenus par traitement thermique de brais isotropes sélectionnés et purifiés, conduisent à des fibres de carbone à hautes performances mécaniques. Il est clair que la mésophase obtenue a une composition chimique et une anisotropie de structure idéales pour l'obtention de fibres de carbone ayant un module de traction élevé.

Les fibres de carbone issues de brai de mésophase sont aussi utilisées car le brai n'est pas très cher et le rendement en carbone est intéressant : 75-85% sans tenir compte des pertes de l'étape due à la conversion du brai brut en mésophase. Si elles étaient considérées, le rendement du précurseur PAN serait supérieur.

A.1.2 Étapes de la fabrication des fibres de carbone

Les étapes principales, communes à tous les procédés d'élaboration des fibres de carbone sont [Chawla, 1998] :

La fibrisation : Le matériau précurseur est converti en fibre.

La stabilisation (oxydation ou stabilisation thermique) : Ce traitement est fait pour rendre le matériau précurseur infusible pendant les étapes du procédé faites à haute température qui vont suivre : ceci consiste en une pré-oxydation ou en une réticulation d'un polymère par thermodurcissement. Ceci est fait à une température relativement basse (200-450°C), habituellement sous air.

La carbonisation : C'est la conversion de la fibre précurseur stabilisée en une fibre de carbone. Ceci est fait en atmosphère inerte (N_2 en général) entre 1 000 et 2 000°C. A la fin de cette étape, la fibre contient 85 à 95% de carbone.

La graphitisation (optionnel) : Cette étape est faite sous azote ou sous argon, à température plus élevée (2500°C). Cette étape accroît la quantité de carbone dans la fibre au-delà de 99% et donne à la fibre un très haut niveau d'orientation préférentielle.

A.1.3 Structure des fibres de carbone

Les fibres tiennent leurs propriétés du graphite qu'elle contiennent.

Le graphite est constitué d'atomes de carbone disposés selon des réseaux hexagonaux, situés dans des plans parallèles qui s'organisent en feuillets régulièrement espacés. Les feuillets sont décalés de telle sorte qu'un atome de carbone se projette au centre d'un hexagone du plan adjacent (maille hexagonale compacte). Dans un même feuillet, les liaisons sont de type covalentes donc très fortes. Un seul électron assure la liaison entre feuillets, les liaisons entre feuillets sont de type Van Der Waals.

Une caractéristique importante de la structure des fibres de carbone est l'alignement des plans cristallographiques du graphite le long de l'axe de la fibre. L'alignement est plus ou moins important suivant le type de précurseur et le procédé de fabrication de la fibre, notamment les niveaux de température utilisés. Dans la direction des fibres, donc le long des plans cristallographiques, le module d'Young peut atteindre théoriquement 1000 GPa et décroit quand la direction s'éloigne de celle des plans cristallographiques. En général, les fibres issues de brai montrent un alignement plus prononcé des plans que les fibres issues de PAN.

La surface de la fibre de carbone peut montrer une certaine rugosité.

A.1.4 Propriétés des fibres de carbone

Une fibre de carbone avec une structure graphitique parfaite aura donc théoriquement un module d'Young légèrement supérieur à 1 000 GPa. En réalité, les fibres issues du PAN et du brai ont un module qui avoisine respectivement 50% et 80% de la valeur théorique.

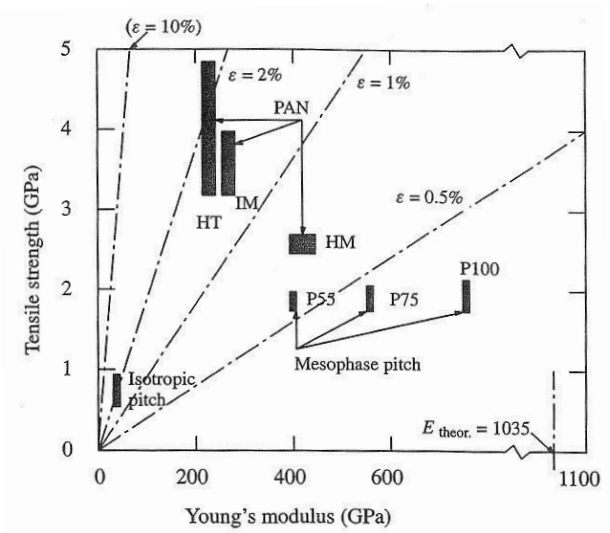


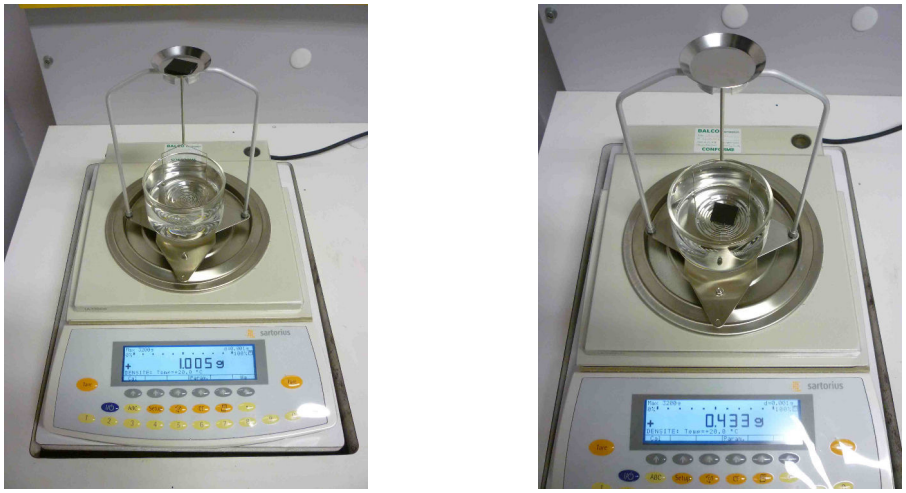
FIGURE A.1 – Comparaison du module d'Young et de la contrainte à la rupture en traction de différents types de fibres de carbone [Chawla, 1998]

A.2 Méthode de la triple pesée

A.2.1 Procédure

La procédure mise en œuvre dans le présent travail est inspirée de la norme AFNOR NF P 94-410-3 [AFNOR, 2001].

1. Nettoyage des échantillons par ultrason dans un bain d'acétone pendant 1 heure pour enlever les débris éventuels dus à la découpe.
2. Étuvage des échantillons à 110°C jusqu'à ce que leur masse soit stabilisée (24 heures suffisent).
3. Les échantillons sont ensuite laissés dans l'étuve éteinte et entrouverte jusqu'à ce qu'ils soient revenus à température ambiante.
4. Ensuite, une première pesée dans l'air de chaque échantillon est réalisée : m_1 (cf. figure A.2 (a)).
5. Il faut ensuite saturer les échantillons poreux par un liquide mouillant (ici, l'eau). Le déroulement des opérations est le suivant (cf. figure A.3). :
   - Mettre les échantillons dans un récipient et ensuite dans une cloche à vide pour qu'ils soient dégazés jusqu'à atteindre un vide primaire maintenu pendant 4 heures,
   - Ajouter l'eau dans le récipient contenant les échantillons. Tirer le vide jusqu'à que le dégazage soit complet (absence de bulle), soit environ 14 heures dans notre cas.
   - Les échantillons immergés sont retirés de la cloche (mais pas du récipient) et pesés le lendemain.
6. Une seconde pesée de chaque échantillon imprégné est faite en maintenant l'échantillon en immersion dans l'eau : m_2 (cf. figure A.2 (b)). La masse immergée est mesurée à l'aide d'une nacelle baignant dans de l'eau (même fluide que le fluide de saturation) et attachée à la balance. La tare est faite avec la nacelle et l'échantillon dans l'eau (mais pas posé sur la nacelle). L'échantillon est ensuite placé sur la nacelle et la mesure effectuée.
7. Une troisième pesée, dans l'air, de chaque échantillon imprégné de liquide est effectuée : m_3 (cf. figure A.2 (a)). Cette pesée est particulièrement délicate car il ne faut pas laisser de goutte d'eau en surface de l'échantillon. Un tissu mouillé est utilisé pour éponger l'échantillon en prenant soin de ne pas aspirer l'eau située dans la porosité ouverte.



(a) Pesée dans l'air d'un échantillon

(b) Pesée dans l'eau d'un échantillon

FIGURE A.2 – Vue d'ensemble du dispositif utilisé pour peser les échantillons

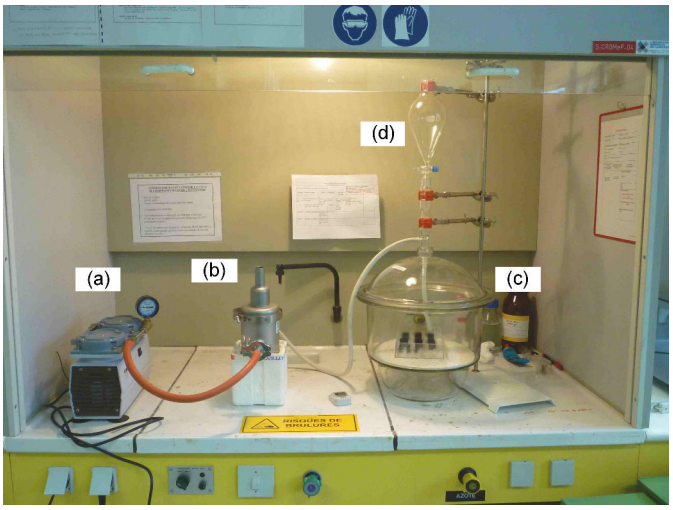


FIGURE A.3 – Vue d'ensemble du dispositif utilisé pour l'imprégnation des échantillons : (a) pompe à vide, (b) piège à azote liquide, (c) dessicateur, (d) ampoule de coulée qui permet d'ajouter l'eau pour imprégner les échantillons

A.2.2 Calculs analytiques

Soit un échantillon poreux, de forme quelconque. Les grandeurs suivantes sont définies :
- V_T : le volume total (ou apparent) de l'échantillon
- V_P : le volume de la porosité ouverte
- V_S : le volume de solide (comprenant la porosité fermée)

La porosité ouverte de l'échantillon PO est [Monicard, 1975] :

$$PO = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}} = \frac{\text{Volume total} - \text{Volume solide}}{\text{Volume total}}$$

Soit :

$$PO = \frac{V_P}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T}$$

Pour la déterminer, il est donc nécessaire de mesurer 2 des 3 volumes V_T, V_S ou V_P.

Le volume total V_T se détermine en mesurant la poussée d'Archimède s'exerçant sur l'échantillon immergé dans un fluide :

$$V_T = \frac{m_3 - m_2}{\rho_L}$$

ρ_L étant la masse volumique du liquide d'immersion, dans les conditions de température de la mesure. Le liquide qui a été utilisé est de l'eau distillée.

Cette méthode n'est valable que si le liquide d'immersion n'entre pas dans les pores. C'est bien le cas si les masses dans l'air et dans l'eau de l'échantillon saturé d'eau sont considérées.

Le volume solide V_S peut se déterminer par la méthode d'immersion en mesurant, cette fois-ci, la poussée d'Archimède sur la phase solide de l'échantillon immergé dans un fluide mouillant :

$$V_S = \frac{m_1 - m_2}{\rho_L}$$

ρ_L étant la masse volumique du liquide d'immersion.

Ainsi,

$$PO = \frac{V_T - V_S}{V_T} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2}$$

Il est alors possible de vérifier que $V_P = \frac{m_3 - m_1}{\rho_L}$.

De même, on peut déterminer la masse volumique vraie de l'échantillon ainsi que sa masse volumique apparente définies par :

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{V_T}$$

et par,

$$\rho_{vraie} = \frac{m_1}{V_S}$$

Soit,

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_L$$

et,

$$\rho_{vraie} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_L = \frac{m_1}{(1 - PO)(m_3 - m_2)} \times \rho_L$$

La rugosité des surfaces ajoute une incertitude aux mesures. Les volumes sont surestimés.

Les incertitudes de mesures associées sont :

– Incertitude sur la masse volumique apparente ρ :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\rho_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_3 - m_2 + 2m_1}{m_1(m_3 - m_2)}\Delta m \tag{A.1}$$

– Incertitude de la mesure de la porosité ouverte PO :

$$\frac{\Delta PO}{PO} = 2\frac{2m_3 - m_2 - m_1}{m_3 - m_1(m_3 - m_2)}\Delta m \tag{A.2}$$

– Incertitude sur la masse volumique vraie ρ_{vraie}

$$\frac{\Delta\rho_{vraie}}{\rho_{vraie}} = \frac{\Delta\rho_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{3m_1 - m_2}{m_1(m_1 - m_2)}\Delta m \tag{A.3}$$

La durée d'un essai étant relativement longue, la température pouvait être amenée à varier. L'enregistrement de l'évolution de la température au cours d'une campagne complète de mesure a montré que la température variait au maximum de 5°C ce qui amène à une variation de la masse volumique de l'eau de 0,001 $g.cm^{-3}$. Δm est l'incertitude de la balance et vaut $0,002\,g$.

Annexe B

Chapitre 3

B.1 Calcul analytique de $\phi_{solution}$ lors de la dissolution des particules de la résine

Nous définissons les notations suivantes :
- V_{resine} le volume de résine
- V_{part} le volume de particules dans la résine
- $V_{solution}$ le volume de la solution de silicates alcaline
- $V_{solution}^{part}$ le volume en particules présentes dans la solution de silicates alcaline
- $V_{solution}^{part\,dissoutes}$ le volume de particules, initialement en suspension dans la résine, qui se sont dissoutes et considérées comme en suspension dans la solution de silicates alcaline

Nous pouvons écrire :

$$V_{resine} = V_{part} + V_{solution} \Rightarrow \frac{V_{solution}}{V_{resine}} = 1 - \phi_{resine} \tag{B.1}$$

L'exposant ^{i} indique ici l'état de la résine "avant dissolution". On suppose que le volume total est conservé au cours de la dissolution.

$$\phi_{solution} = \frac{V_{solution}^{part}}{V_{solution}} = \frac{V_{solution}^{i\,part} + V_{solution}^{part\,dissoutes}}{V_{solution}} \tag{B.2}$$

Avec :

$$\phi_{solution}^{i} = \frac{V_{solution}^{i\,part}}{V_{solution}} \tag{B.3}$$

Et :

$$V_{part}^{i} = V_{part} + V_{solution}^{part\,dissoutes} \tag{B.4}$$

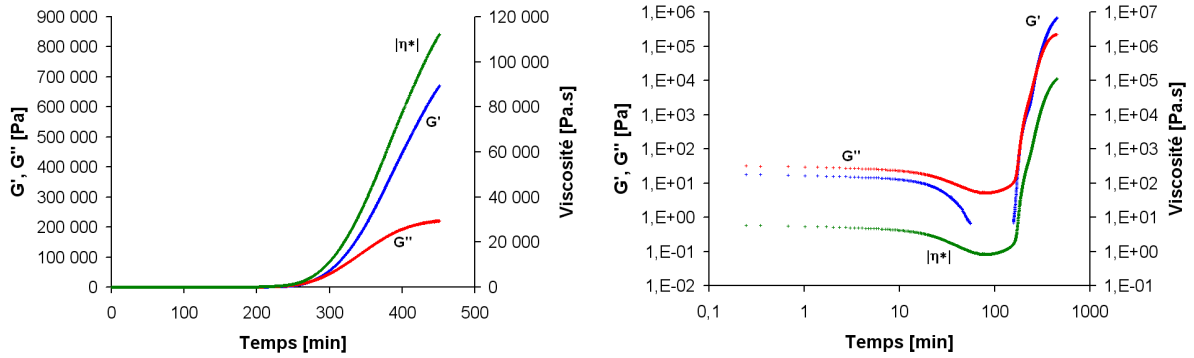
D'où l'expression :

$$\phi_{solution} = \phi_{solution}^{i} + \frac{V_{part}^{i} - V_{part}}{V_{solution}} = \phi_{solution}^{i} + \frac{V_{resine}}{V_{solution}} \frac{V_{part}^{i} - V_{part}}{V_{resine}} = \phi_{solution}^{i} + \frac{\phi_{resine}^{i} - \phi_{resine}}{1 - \phi_{resine}} \tag{B.5}$$

B.2 Courbes d'évolution de la viscosité et des modules G' et G'' en fonction du temps en régime oscillatoire

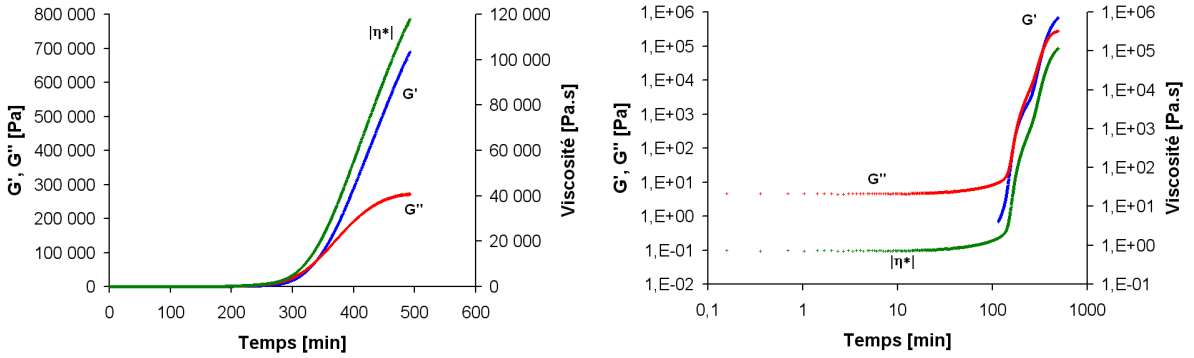
B.2.1 Résine non diluée

Les figures suivantes donnent les courbes d'évolution de la viscosité et des modules G' et G'' en fonction du temps, en régime oscillatoire, pour une résine non diluée.



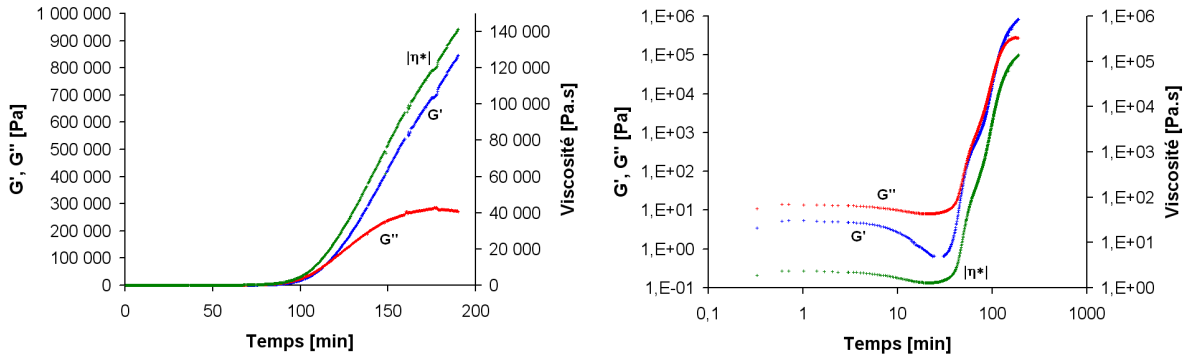
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.1 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 30°C pour la résine jeune



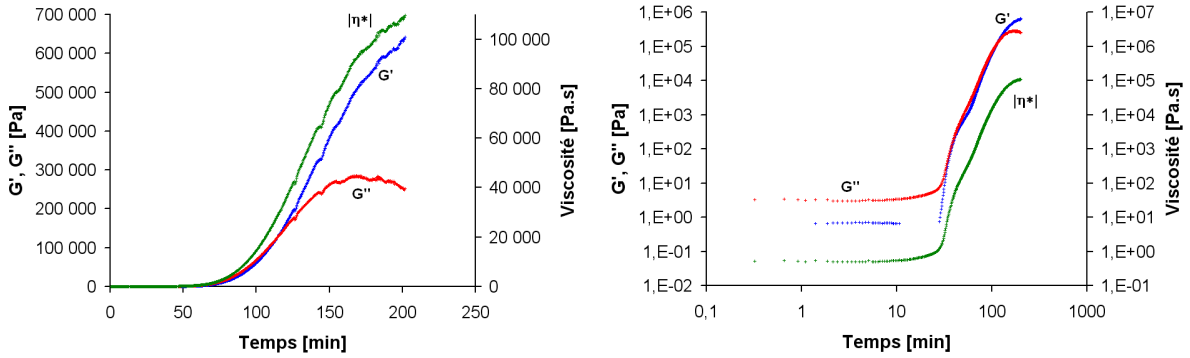
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.2 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 30°C pour la résine vieillie



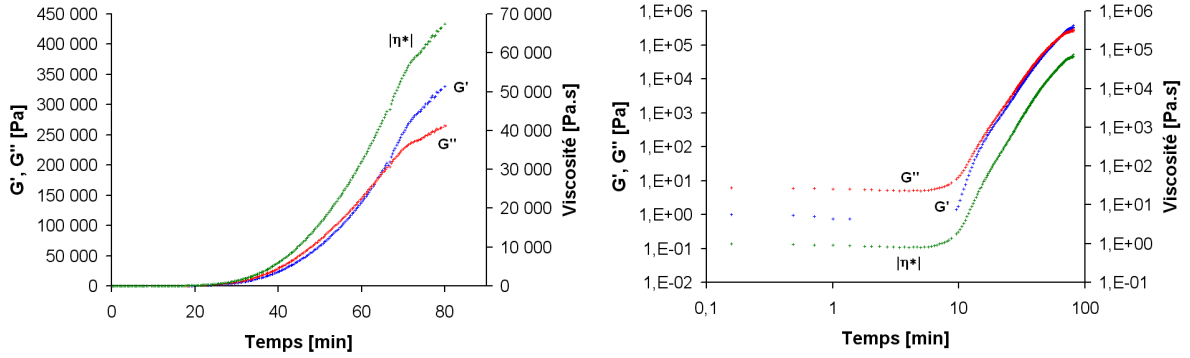
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.3 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 40°C pour la résine jeune



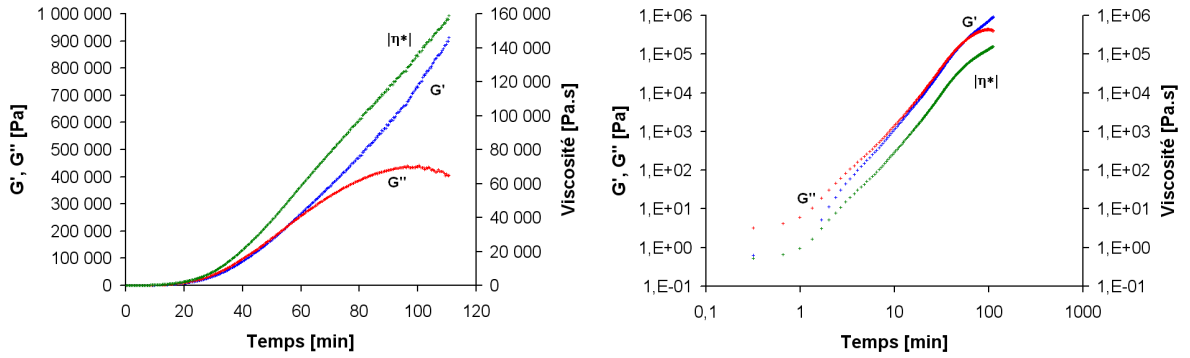
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.4 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 40°C pour la résine vieillie



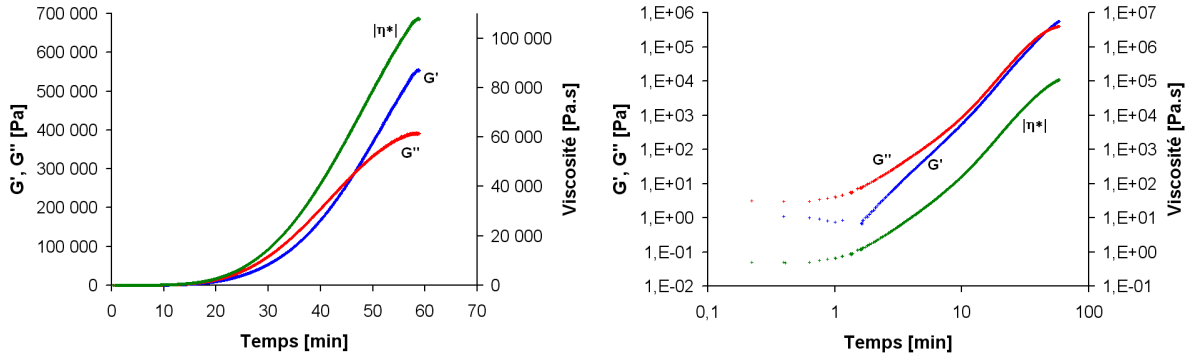
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.5 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 50°C pour la résine jeune



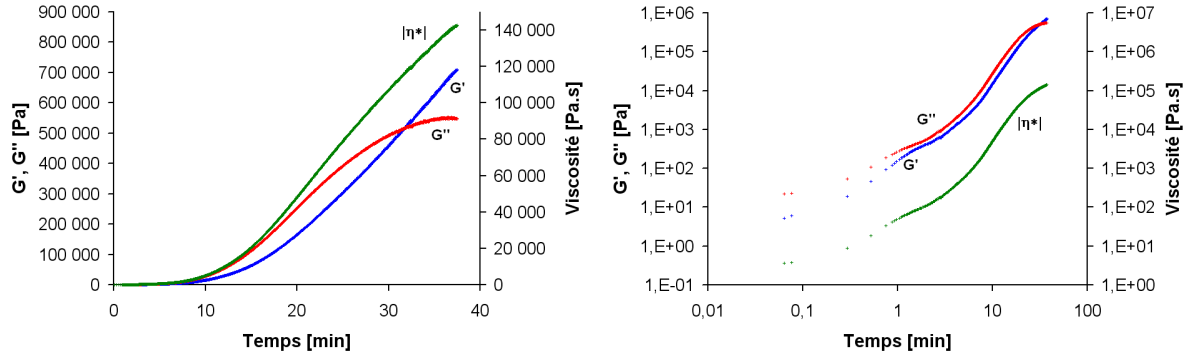
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.6 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 50°C pour la résine vieillie



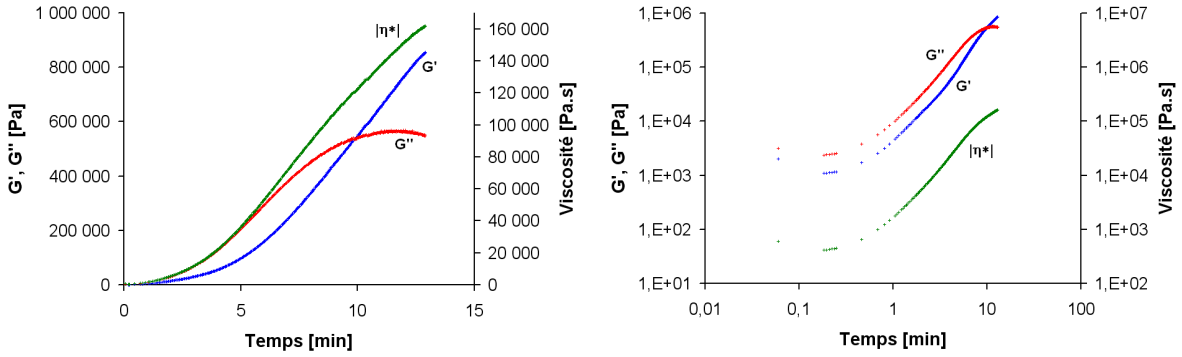
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.7 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 60°C



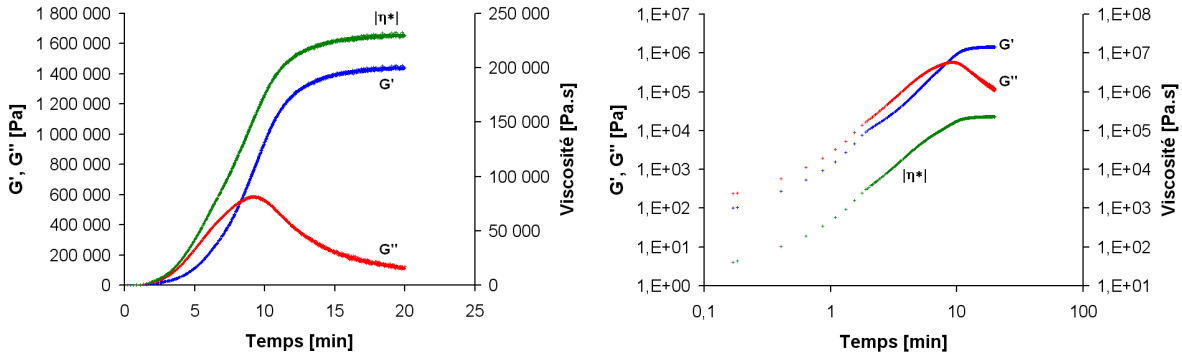
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.8 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 70°C



(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.9 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 90°C

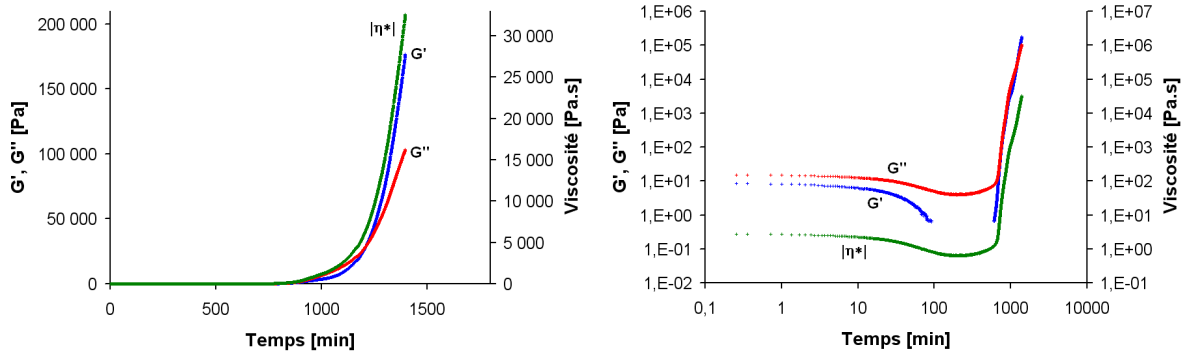


(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.10 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 100°C

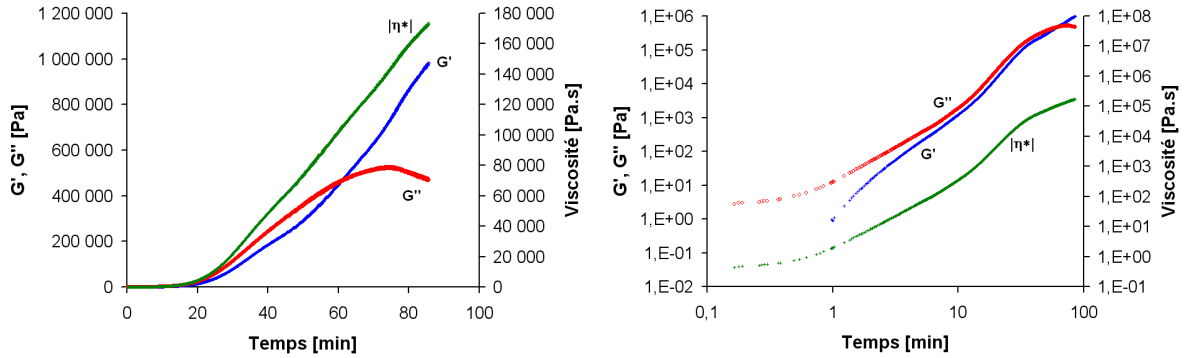
B.2.2 Résine diluée à 2%pds

Les figures suivantes donnent les courbes d'évolution de la viscosité et des modules G' et G'' en fonction du temps en régime oscillatoire pour une résine diluée à 2%pds.



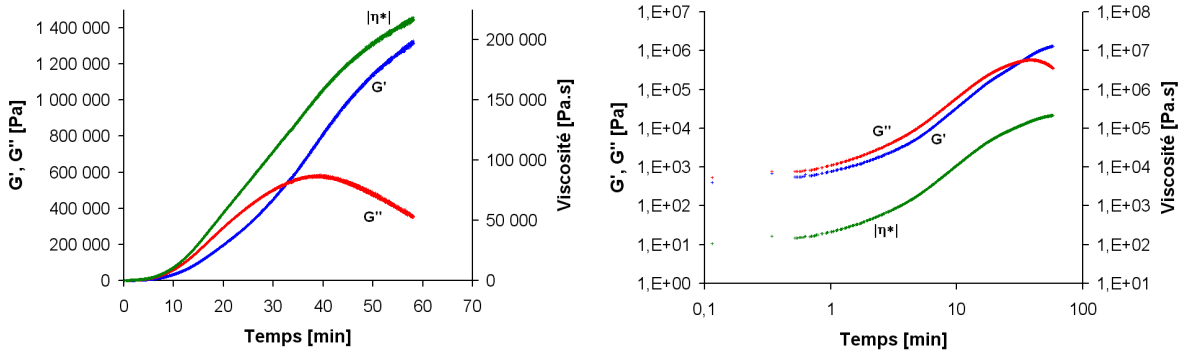
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.11 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 20°C



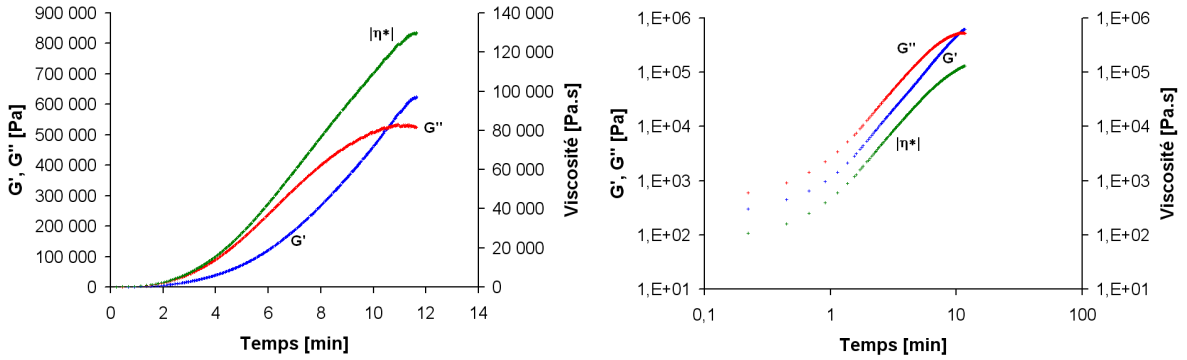
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.12 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 60°C



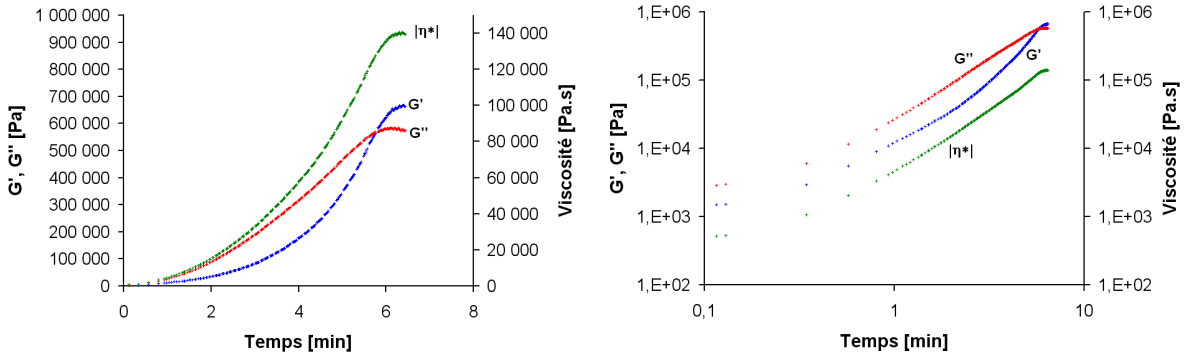
(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.13 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 70°C



(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.14 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 90°C



(a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique

FIGURE B.15 – Évolutions des modules de cisaillement G' et G" et de la viscosité avec le temps à 100°C

Annexe C

Chapitre 4

C.1 Analyse des résultats de tomographie RX réalisée sur les nuances RD11-568 et RD11-572

La tomographie aux rayons X est une technique d'imagerie non destructive qui permet, entre autre, d'étudier la microstructure interne de matériaux. La tomographie permet d'obtenir des images tridimensionnelles à partir d'une série de radiographies X. L'échantillon à analyser est placé dans un faisceau de rayons X d'intensité I_0. L'intensité transmise I dépend des propriétés d'absorption du matériau traversé. La radiographie obtenue est une projection des informations d'atténuation le long du trajet des photons (cf. figure C.1). Afin d'obtenir une représentation tridimensionnelle, une série de radiographies est acquise sous différents angles grâce à la mise en rotation de l'échantillon. À partir de cette série de radiographies, chaque coupe est reconstruite à l'aide d'un algorithme. La description tridimensionnelle est obtenue par l'empilement des coupes (cf. figure C.2).

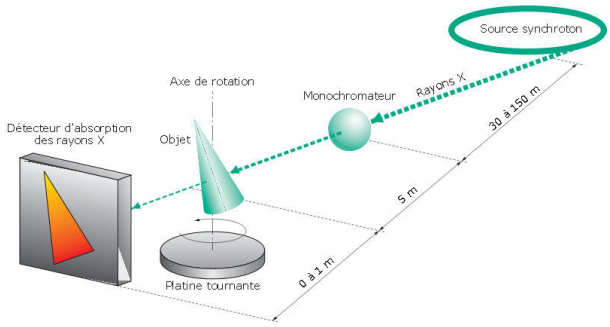


FIGURE C.1 – Schéma du dispositif expérimental classique dans une expérience de tomographie à rayons X synchrotron [Maire *et al.*, 2004]

Deux échantillons ont été caractérisés par tomographie RX. La figure C.3 donne un exemple de coupe qui sert à la reconstitution de la structure en trois dimensions. En réalité, ces images possèdent une épaisseur finie correspondant à la taille du voxel soit 1,49988 μm. Nous distinguons assez bien les fibres longitudinales et transversales de la matrice située dans les espaces inter-mèches. Ces images mettent en évidence **la présence de micro-fissures matricielles initiales** qui résultent probablement de la mise en œuvre des matériaux.

La figure C.4 donne des images de la reconstruction 3D réalisée et met en évidence la "phase air" des échantillons. Cette phase air comprend les porosités et les micro-fissures matricielles. Le calcul du rapport d'aspect permet de classer les éléments dans l'une ou l'autre de ces catégories. Ce rapport d'aspect est calculé à partir de la surface totale et du volume total de chaque élément. S'il est inférieur ou égal à 10, les éléments sont classés comme étant des "pores". Si le rapport est supérieur à 10, les éléments sont considérés comme des "fissures".

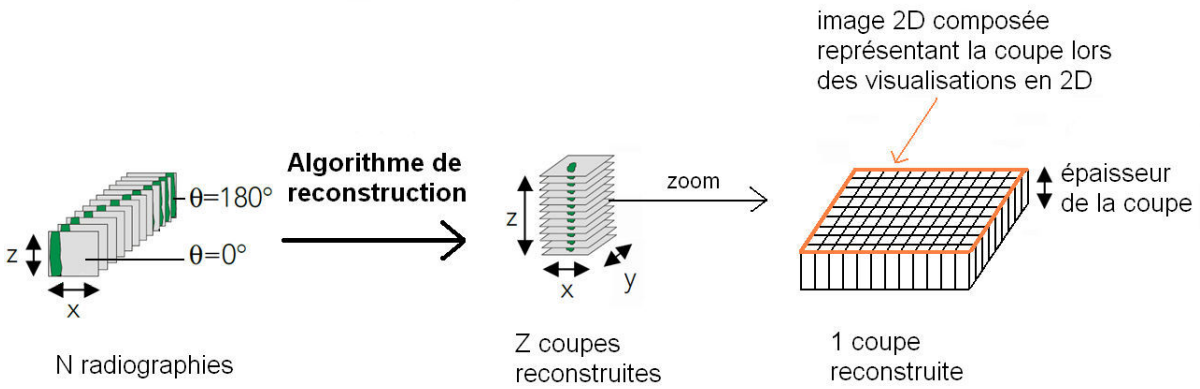


FIGURE C.2 – Schéma de la reconstruction à partir des radiographies obtenues par tomographie RX

Le nombre d'objets identifiés est répertorié dans le tableau C.1. Nous pouvons remarquer que la nuance RD11-568 possède un grand nombre d'éléments classés dans la catégorie "pores" et très peu d'éléments classés dans la catégorie "fissures". Le matériau RD11-572 a un nombre beaucoup plus réduit de "pores" et une quantité plus importante de "fissures".

Nous avons vu que les porosités situées dans la matrice du matériau RD11-568 sont plutôt de nature nanométrique alors qu'au sein du matériau RD11-572, des microporosités sont présentes. La taille plus importante de porosités au sein de la nuance RD11-572 explique probablement leur plus faible nombre. De plus, les porosités à l'interface fibre/matrice sont probablement classées par le rapport d'aspect dans la catégorie "fissures" à cause de leur forme allongée. Nous avons vu qu'elles sont présentes en plus grande quantité dans la nuance RD11-572 par rapport à la nuance RD11-568. Ceci explique le nombre d'objets quantifié par le logiciel de reconstruction.

Type d'objets	RD11-568		RD11-572	
pores	45 110	0,55%	5 701	0,32%
fissures	166	0,07%	1 136	7,27%

TABLEAU C.1 – Nombre d'objets détectés pour chaque matériau et leur fraction volumique dans l'échantillon

La figure C.6 donne, sous forme de boîte à moustache, une analyse statistique de la série de données recensant chaque objet de phase air détecté au sein du matériau.

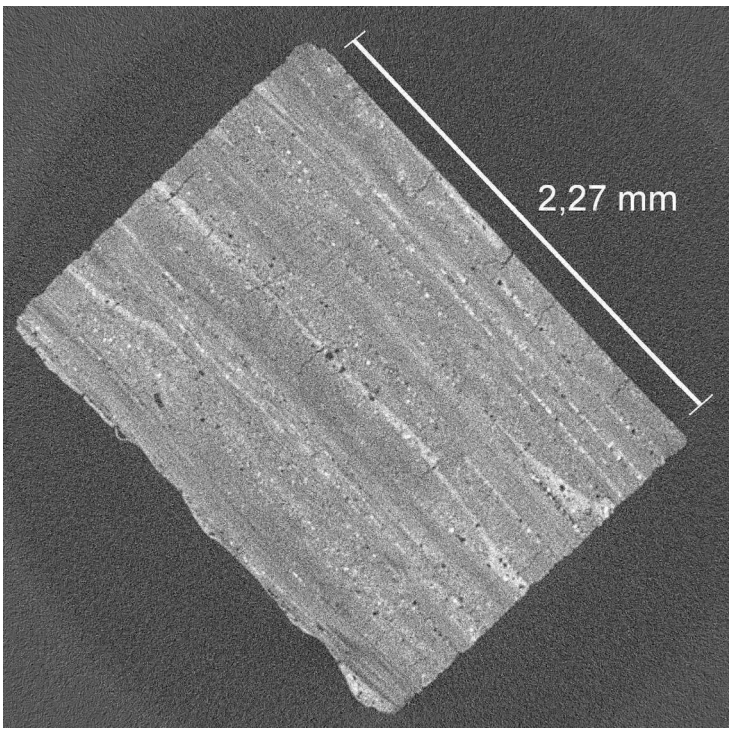
Une boîte à moustache permet d'indiquer les valeurs les plus représentées dans une série de données (cf. figure C.5). Dans la "boîte", sont représentées :

- la valeur du premier quartile Q1 : au moins 25% des éléments ont une valeur inférieure ou égale à cette valeur,
- la valeur médiane M : au moins 50% des éléments ont une valeur inférieure ou égale à cette valeur,
- la valeur du troisième quartile Q3 : au moins 75% des éléments ont une valeur inférieure ou égale à cette valeur,

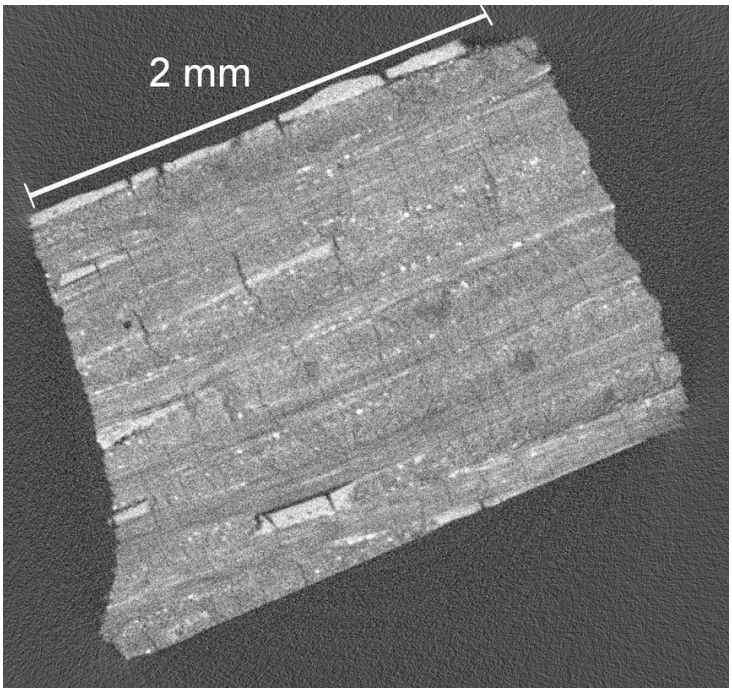
Les 2 « moustaches » inférieure et supérieure, représentées de part et d'autre de la boîte, délimitent les valeurs dites adjacentes qui sont déterminées à partir de l'écart interquartile (Q3-Q1).

Les valeurs dites extrêmes ou atypiques situées au-delà des valeurs adjacentes sont traditionnellement représentées par des marqueurs individuels mais nous nous contenterons de définir le domaine par des pointillés.

Nous tenons à préciser que l'objet de la nuance RD11-572 ayant le plus grand volume est considéré comme une "fissure" mais est, en fait, une macroporosité comme le montre la figure

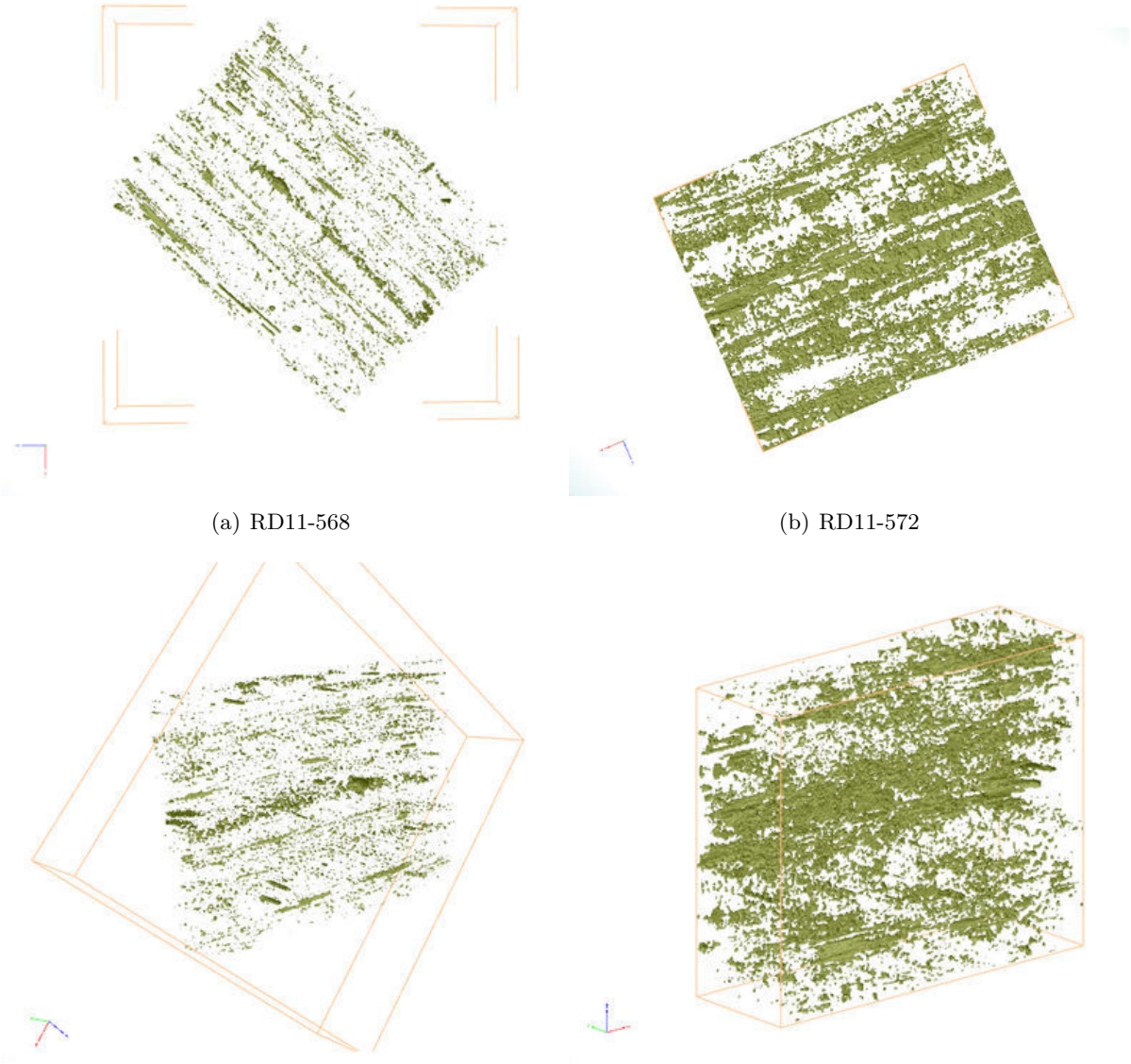


(a) RD11-568



(b) RD11-572

FIGURE C.3 – Observations de coupes en 2D réalisées par tomographie RX des plaques RD11-568 et RD11-572



(a) RD11-568 (b) RD11-572

(c) RD11-568 (d) RD11-572

FIGURE C.4 – Observation d'images de la reconstruction 3D obtenues par tomographie RX des plaques RD11-568 et RD11-572

C.15. Ceci montre bien les limites d'utilisation du rapport d'aspect. Cette valeur est la seule de sa catégorie dans l'analyse et la fissure répertoriée ensuite a un volume de $6.10^5\ \mu m^3$ ce qui changerait légèrement l'aspect de la boîte à moustache. Le volume analysé ne semble donc pas représentatif du matériau.

La majeure partie des pores détectés ont un volume compris entre 3,4 μm^3 et 57 μm^3 avec une valeur médiane de 14 μm^3 pour la nuance RD11-568 et ce volume est compris entre 381 μm^3 et 1063 μm^3 avec une valeur médiane de 584 μm^3 pour la nuance RD11-572. Ceci est en accord avec les observations microscopiques qui montraient bien une augmentation de la taille des pores au sein de la matrice entre les nuances RD11-568 et RD11-572. Les répartitions du volume des fissures sont proches entre les deux nuances de matériaux étudiées.

La fraction volumique totale de phase air dans chaque échantillon testé est de 0,62% pour la nuance RD11-568 et de 7,59% pour la nuance RD11-572. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs mesurées de porosité ouverte par triple pesée de manière qualitative, car il y a une porosité plus importante pour le matériau RD11-572, mais pas de manière quantitative, car

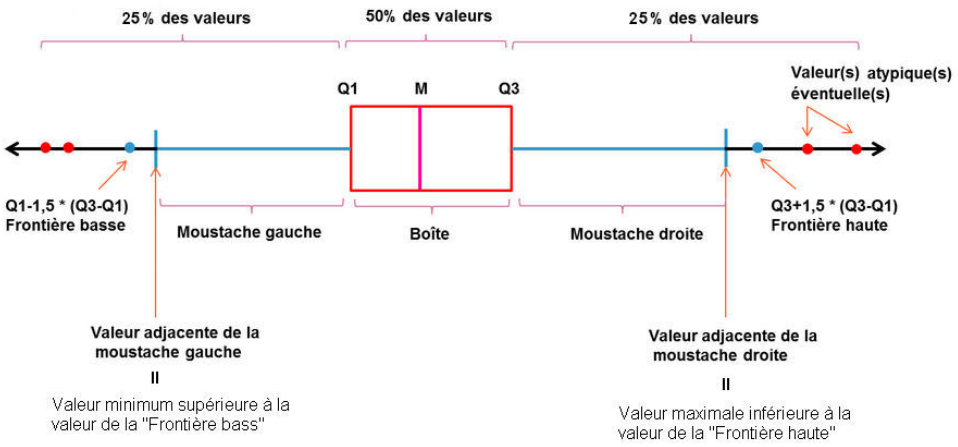
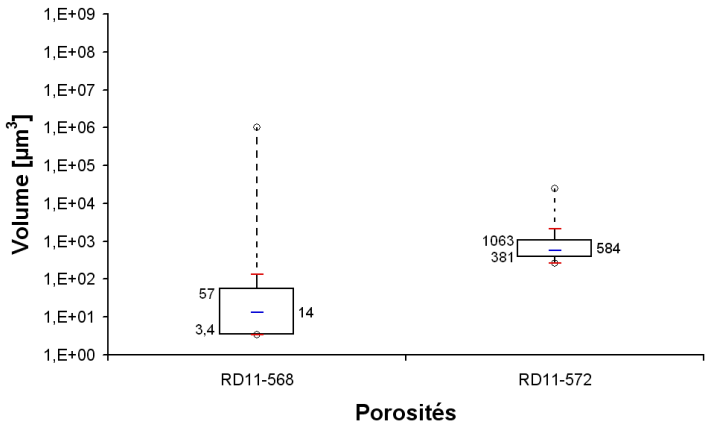
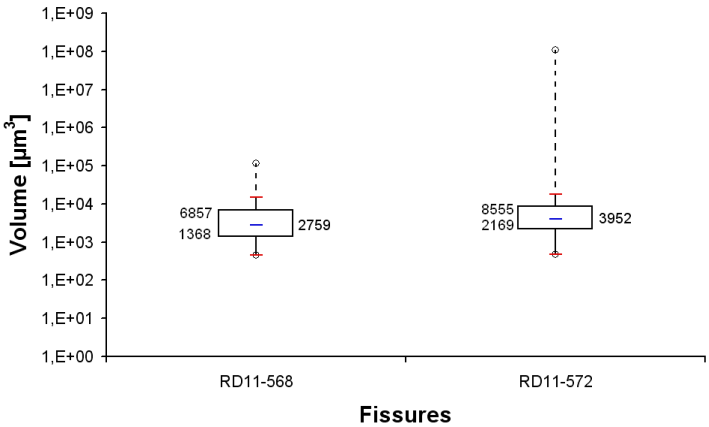


FIGURE C.5 – Schéma explicatif de la lecture d'une boîte à moustache



(a) RD11-568



(b) RD11-572

FIGURE C.6 – Boîtes à moustaches représentant la répartition statistique des porosités et fissures détectées par tomographie RX dans les plaques RD11-568 et RD11-572

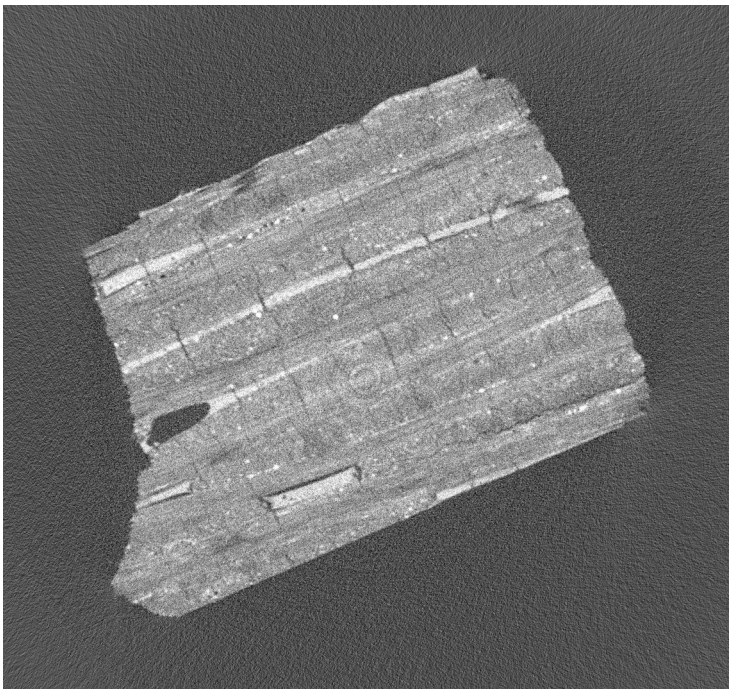


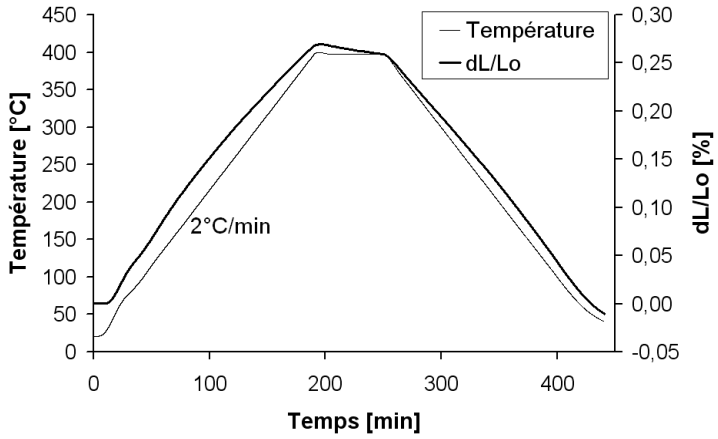
FIGURE C.7 – Observation d'une coupe en 2D de la plaque RD11-572 : mise en évidence de la macroporosité classée dans la catégorie fissure

les valeurs de porosité totale sont bien inférieures à celles de porosité ouverte. La différence provient du fait que le volume testé par tomographie RX n'est pas représentatif du matériau et aussi d'une limite de résolution spatiale. En effet, le volume caractérisé des matériaux vaut environ 1,7 mm x 2 mm x 0,6 mm. Nous ne sommes alors pas représentatif du VER du renfort 2D. De plus, le seuil de détection de la phase air dépend fortement de la qualité des images. Ici, il n'a été considéré que les porosités d'un diamètre équivalent supérieur ou égal à environ 1,86 µm soit un volume d'environ 3,4 μm^3. Il y a alors toute une gamme de porosités qui ne sont pas prise en compte. De plus, les matériaux présentent des fissures ou porosités très fines qui n'ont pu être segmentées compte-tenu de la résolution spatiale des images et du niveau de bruit présent.

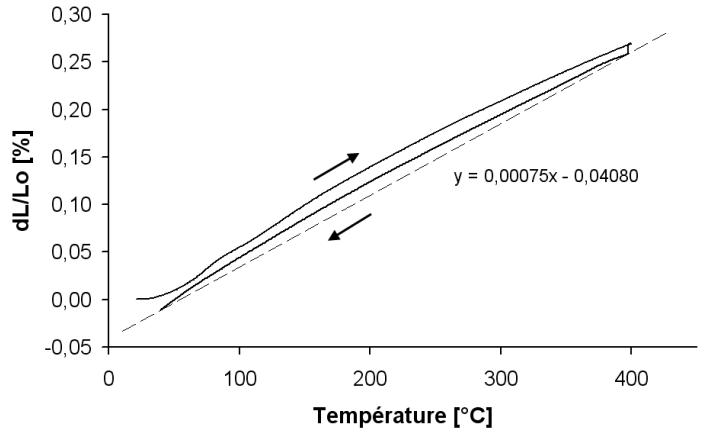
Ce moyen d'étude n'est donc pas le plus adapté aux matériaux étudiés.

C.2 Essai de dilatométrie réalisé sur un échantillon de matrice sans fibre

Les essais ont été réalisés avec un dilatomètre NETZSCH DIL 402 C sur des échantillons cylindriques de matrice vitrocéramique sans fibre.



(a)



(b)

FIGURE C.8 – Résultats de l'essai de dilatométrie

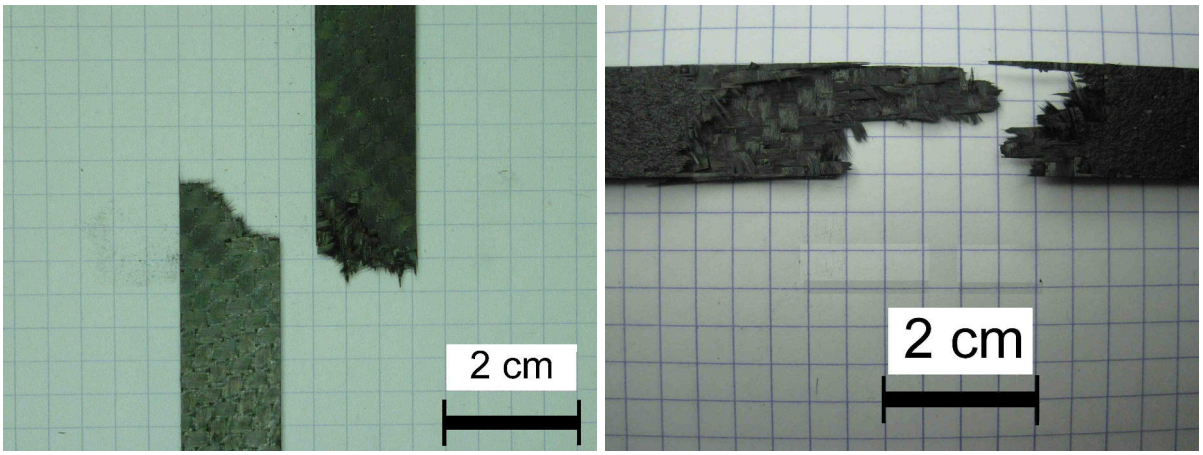
Le coefficient de dilatation thermique a été estimé entre la température ambiante et 400°C avec un palier isotherme à 400°C pendant 1 heure.

Il est calculé à la descente en température, comme étant la pente de la droite passant par les deux points extrêmes.

C.3 Observations macroscopiques des faciès de rupture en traction des matériaux élaborés par stratification de plis préimprégnés

Nous souhaitons aborder ici le **mode de rupture des éprouvettes**. La première éprouvette testée pour chaque nuance, sauf RD11-568, a rompu au niveau d'un talon. Nous avons donc ensuite biseauté les talons et ce problème a été moins fréquent. La rupture obtenue pour les deux éprouvettes suivantes jusqu'à la nuance RD11-572 incluse était localisée dans la zone utile de l'éprouvette, comme présenté sur la figure C.9. Pour les éprouvettes issues de la plaque RD11-572, nous pouvons remarquer que la rupture est beaucoup moins franche.

Les éprouvettes issues des plaques RD11-573 et RD11-574, dont la résine fut diluée à 4%pds et 5%pds, ont toutes rompu aux talons et la rupture était donc, a priori, prématurée, ce qui pourrait en partie expliquer la diminution des propriétés mécaniques.



(a) RD11-569 (b) RD11-572

Figure C.9 – Photographies de faciès de rupture d'éprouvettes

C.4 Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la déformation

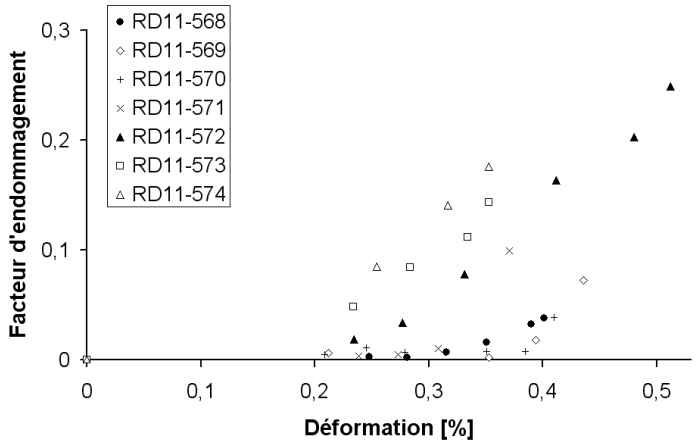


FIGURE C.10 – Observation de l'endommagement de toutes les nuances de composites fabriqués par stratification de plis-préimprégnés

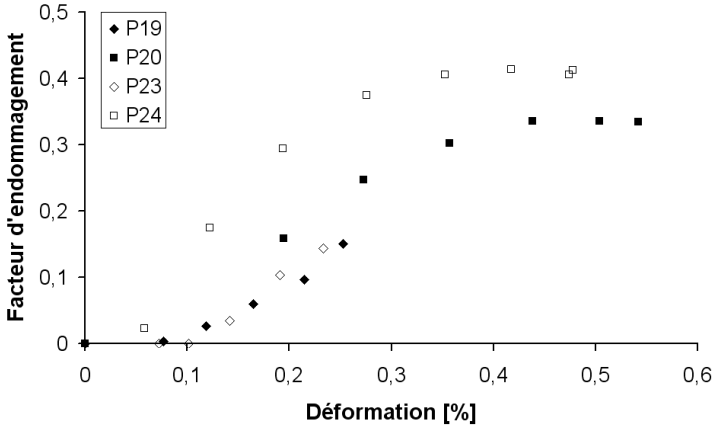
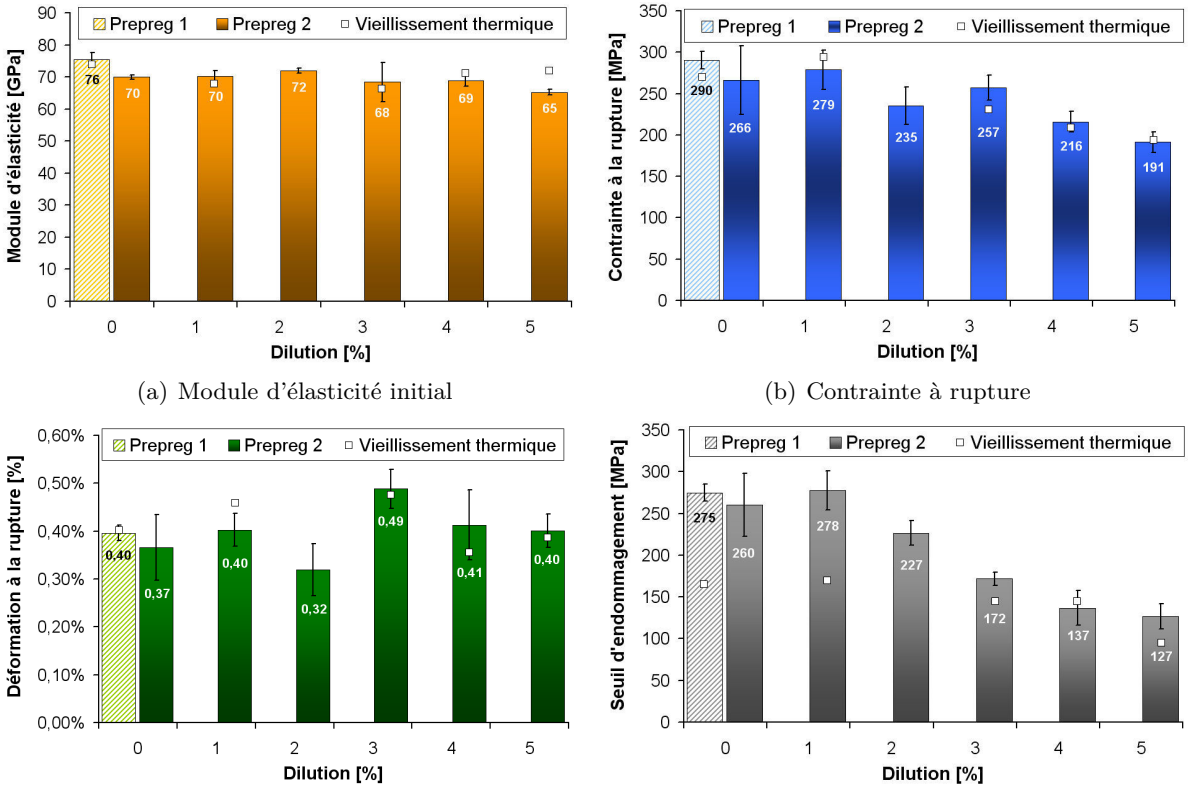


FIGURE C.11 – Évolution du facteur d'endommagement en fonction de la contrainte de toutes les nuances de composites fabriqués par RTM et LRI

C.5 Résultats des essais de traction d'éprouvettes issues des matériaux élaborés par stratification de plis pré-imprégnés après vieillissement thermique

La figure C.12 présente les valeurs de module, contrainte à rupture, limite d'élasticité et déformation à rupture identifiées aux valeurs obtenues sans vieillissement thermique. Seules les éprouvettes des plaques RD11-568 et RD11-572 ont rompu dans la zone utile.



(a) Module d'élasticité initial

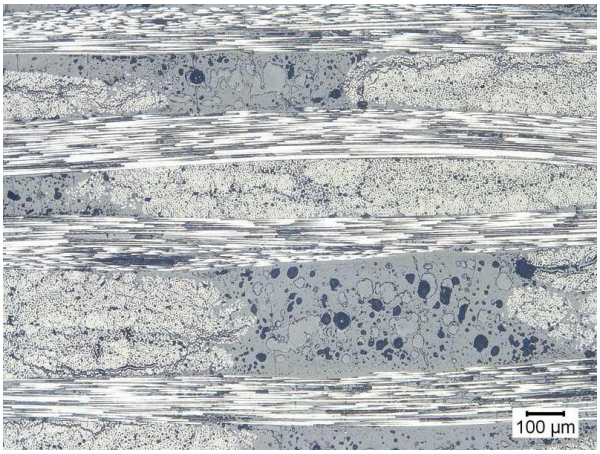
(b) Contrainte à rupture

(c) Déformation à rupture

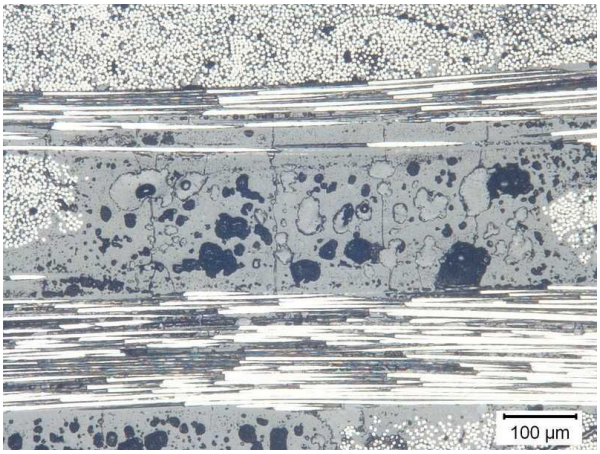
(d) limite d'élasticité

FIGURE C.12 – Comparaison des propriétés mécaniques après un vieillissement thermique par rapport aux essais réalisés à température ambiante pour toutes les nuances de matériaux

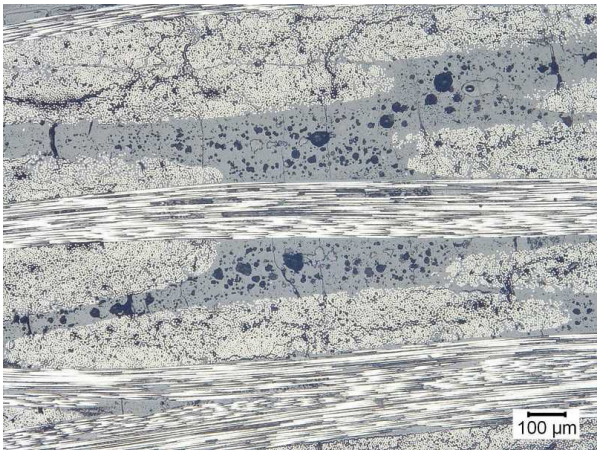
C.6 Observations par microscopie optique des matériaux élaborés par RTM et LRI



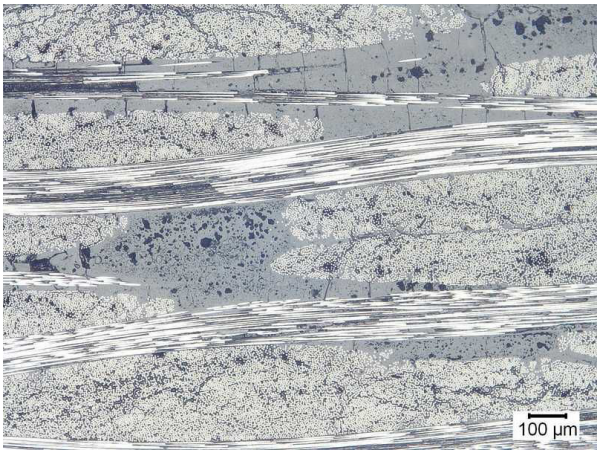
(a) P19



(b) P19

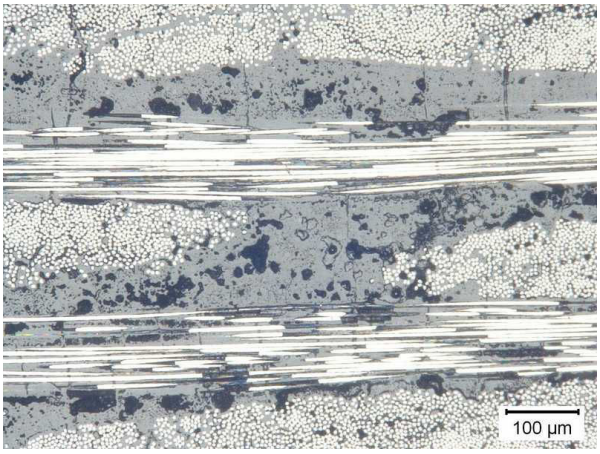


(c) P23

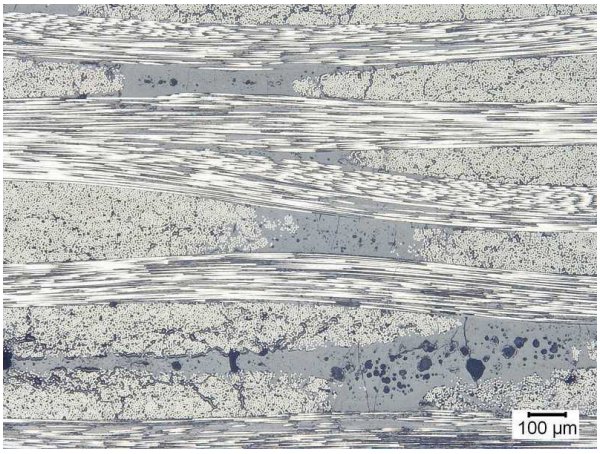


(d) P23

FIGURE C.13 – Observations par microscopie optique des matériaux de référence P19 et P23



(a) P20



(b) P24

FIGURE C.14 – Observations par microscopie optique des matériaux P20 et P24

C.7 Observation macroscopique du faciès de rupture en traction d'une éprouvette issue de la plaque P19

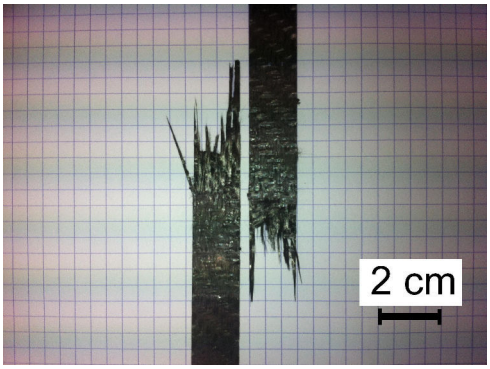


FIGURE C.15 – Photograpie de faciès de rupture d'éprouvette

C.8 Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion pour les plaques élaborées par RTM et LRI

C.8.1 Plaque P19

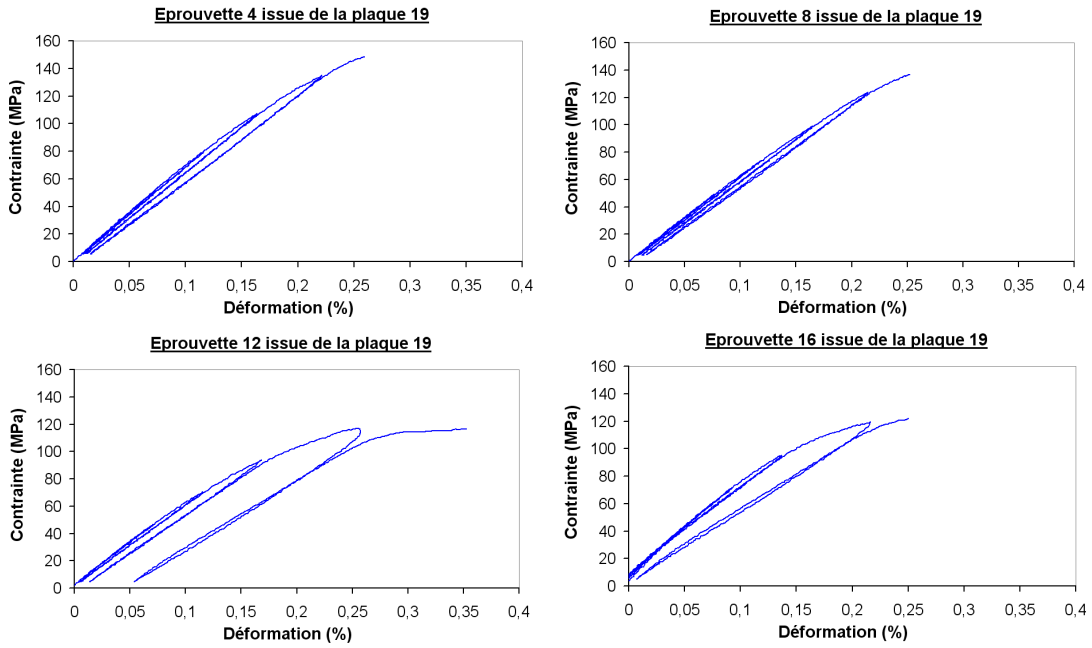


FIGURE C.16 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P19

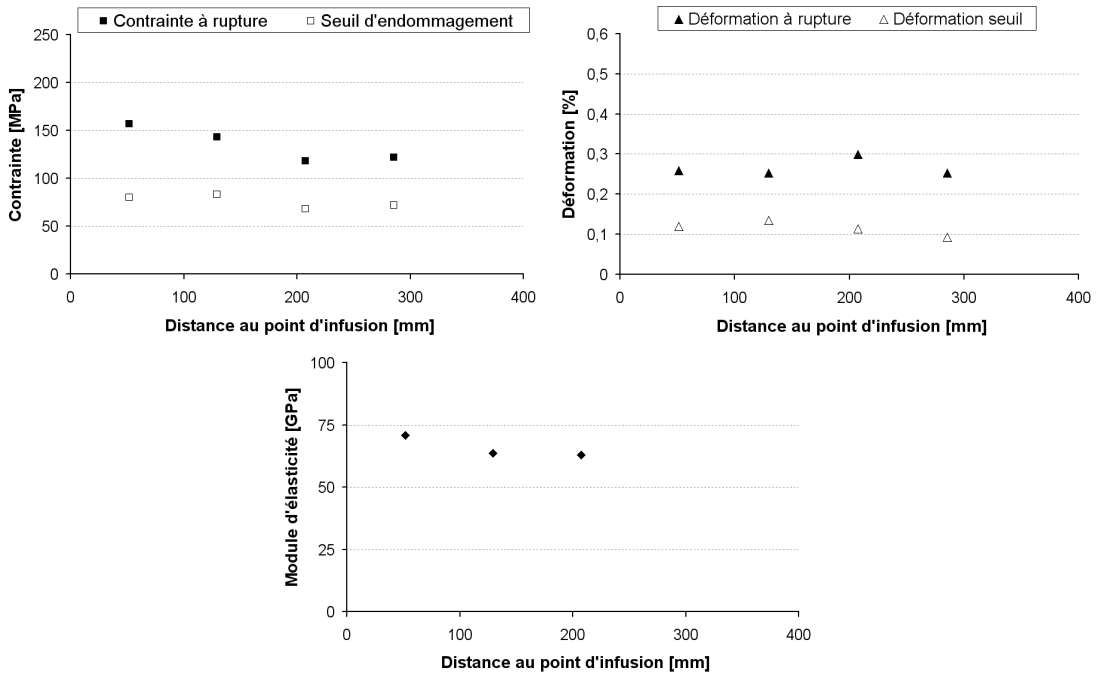


FIGURE C.17 – Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P19 élaborée par RTM avec la résine non diluée

C.8.2 Plaque P20

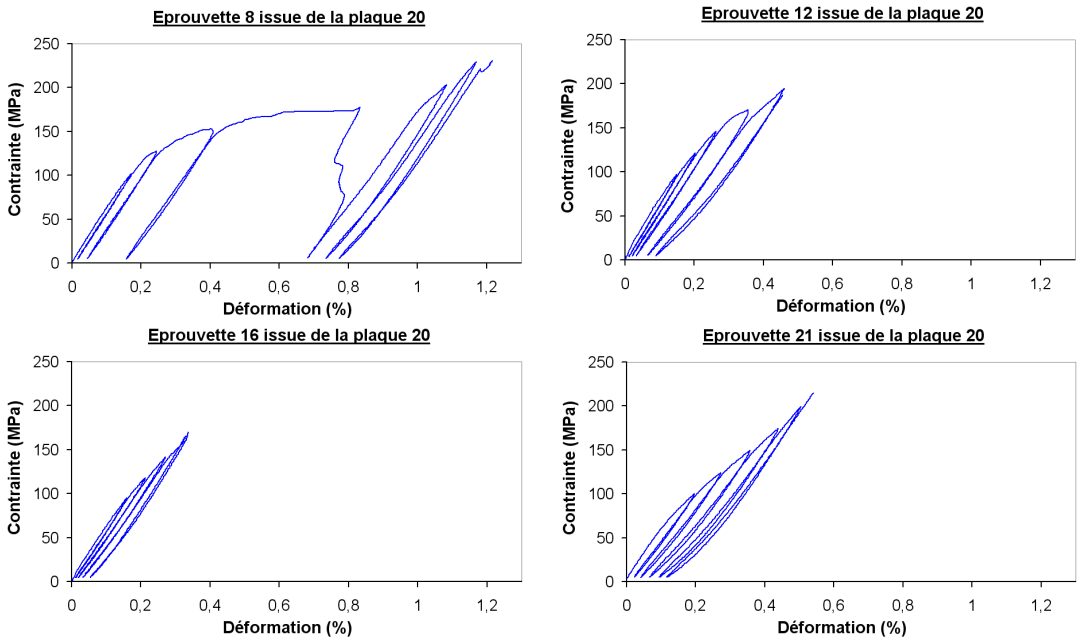


FIGURE C.18 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P20

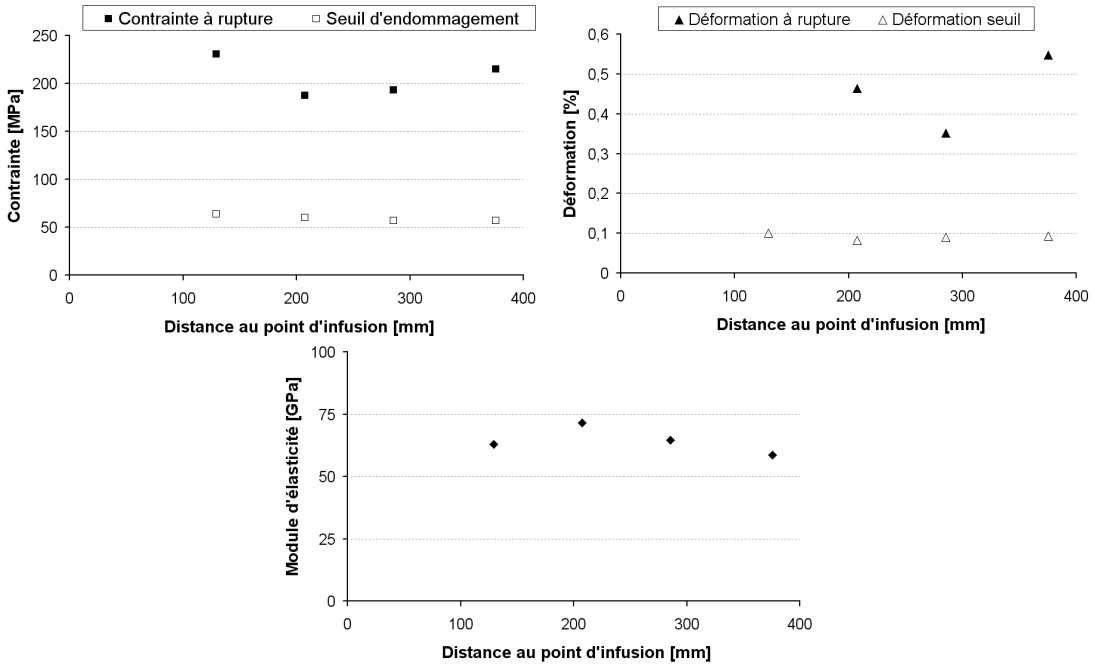


FIGURE C.19 – Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P20 élaborée par RTM avec la résine diluée à 3%pds

C.8.3 Plaque P23

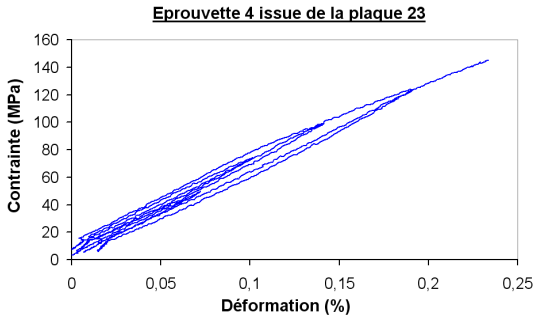


FIGURE C.20 – Courbes de comportement en traction pour l'éprouvette issue de la plaque P23

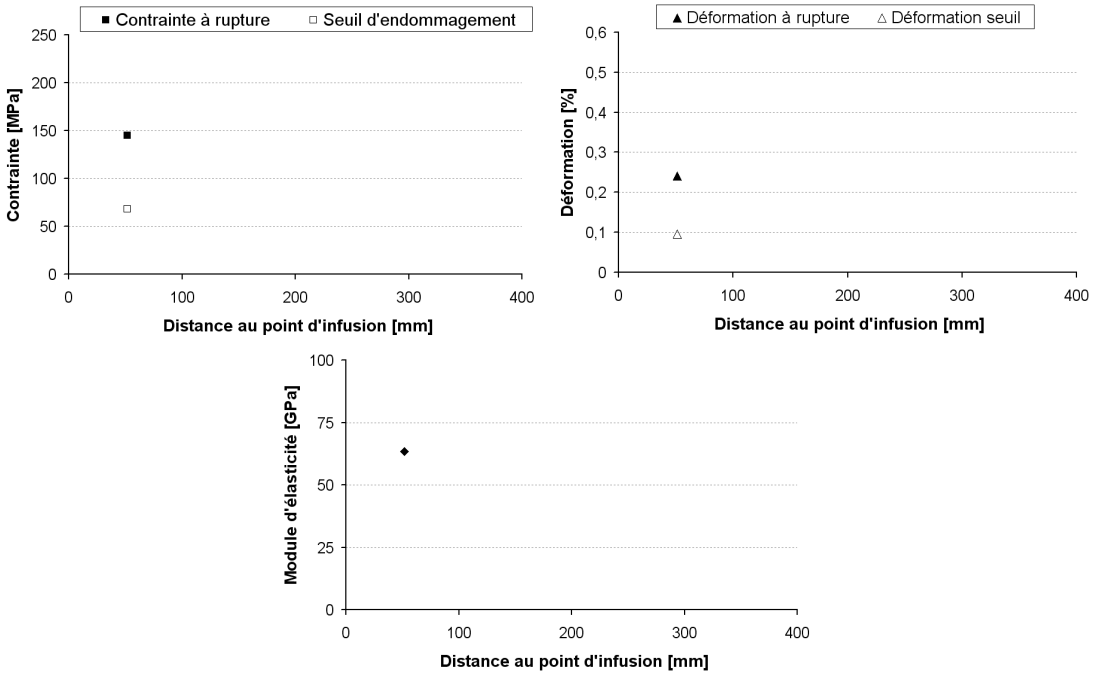


FIGURE C.21 – Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P23 élaborée par LRI avec la résine non diluée

C.8.4 Plaque P24

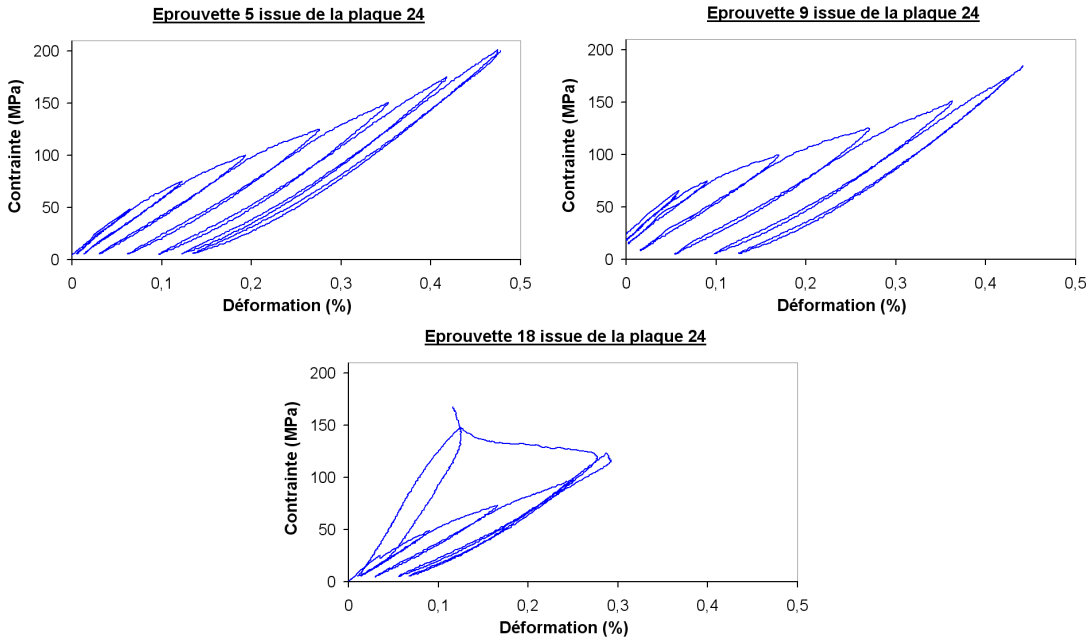


FIGURE C.22 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P24

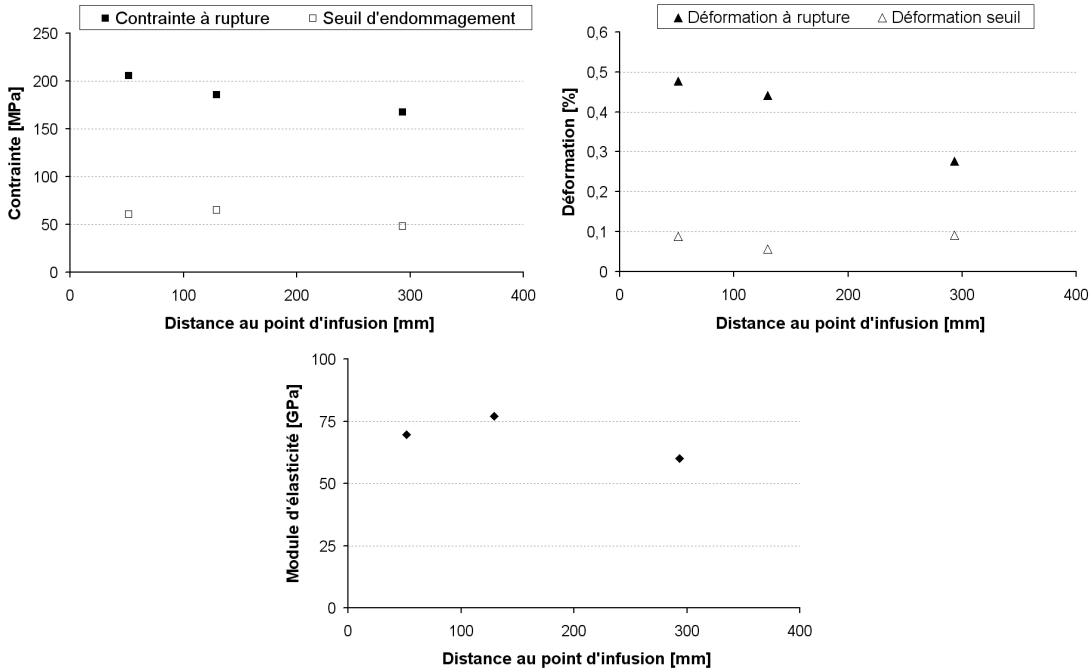
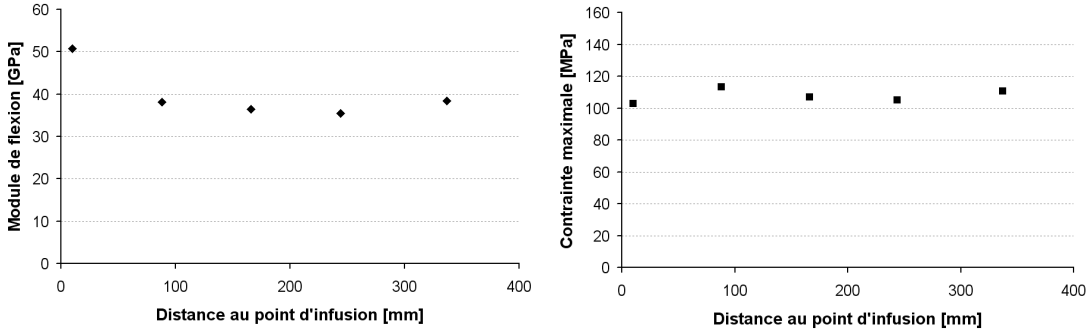
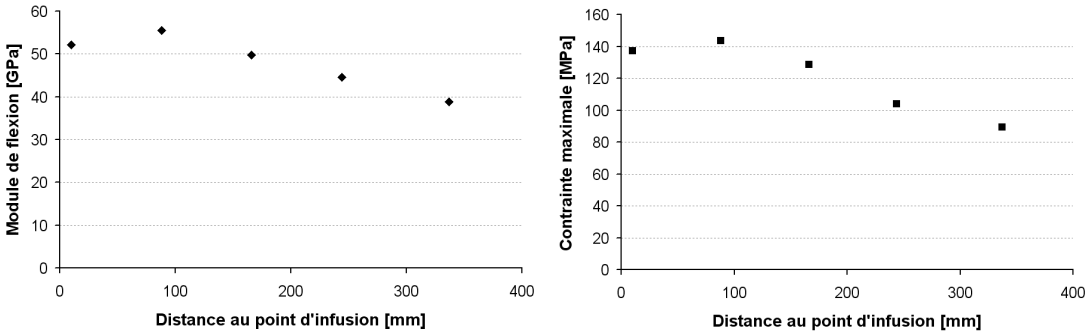


FIGURE C.23 – Propriétés mécaniques en traction en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P24 élaborée par LRI avec la résine diluée à 3%pds

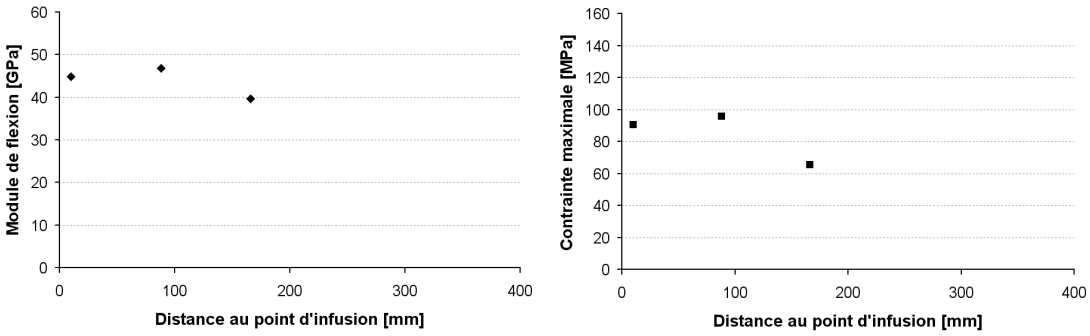
C.9 Propriétés mécaniques en flexion en fonction de la distance au point d'infusion pour les plaques élaborées par RTM et LRI



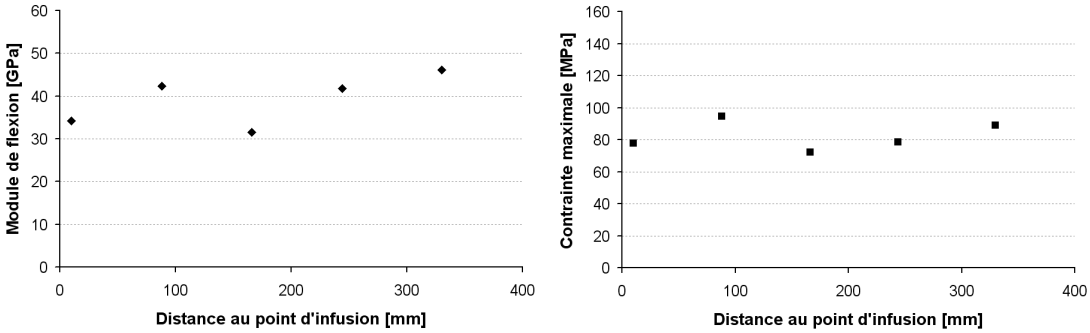
(a) Module et contrainte maximale pour une éprouvette issue de la plaque P19 et testée en flexion



(b) Module et contrainte maximale pour une éprouvette issue de la plaque P20 et testée en flexion



(c) Module et contrainte maximale pour une éprouvette issue de la plaque P23 et testée en flexion



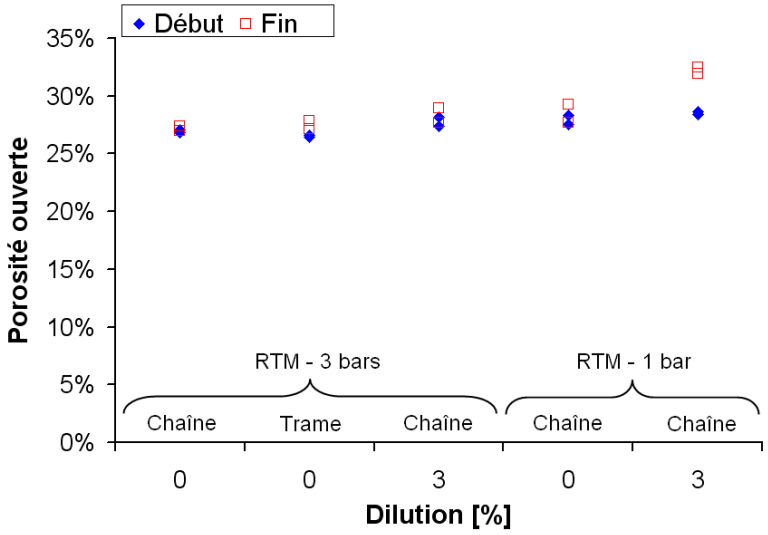
(d) Module et contrainte maximale pour une éprouvette issue de la plaque P24 et testée en flexion

FIGURE C.24 – Résultats de flexion en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevées dans les plaques imprégnées par voie liquide

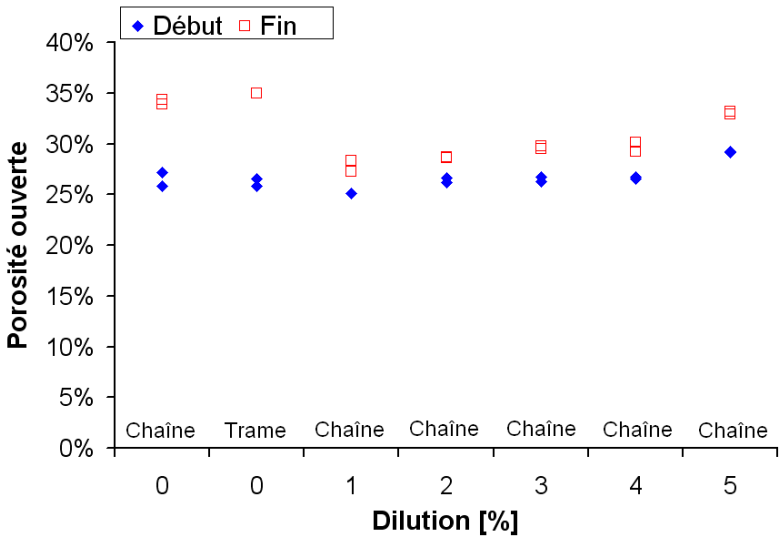
Annexe D

Chapitre 5

D.1 Triple pesée



(a) RTM



(b) LRI

FIGURE D.1 – Porosité ouverte en fonction du taux de dilution pour les différentes plaques élaborées par RTM et LRI

D.2 Identification des angles de contact entre les fibres de nuances 1 et 2 et la résine RD10-603

Cette partie concerne l'étude de la mouillabilité des fibres de nuances 1 et 2 et de la résine RD10-603 grâce à des mesures de tensions superficielles, d'énergie de surface et d'angle de contact. Communément, l'énergie de surface est mesurée pour un solide (en mJ/m^2) et la tension superficielle pour un liquide (en mN/m) mais ces deux notions sont strictement équivalentes. Les mesures ont été réalisées au centre RAPSODEE (École des Mines d'Albi). Le but de ces mesures est d'estimer l'angle de contact entre la résine et les fibres. Nous commencerons par caractériser la résine puis les fibres et nous en déduirons la valeur de l'angle de contact.

Nous ferons référence aux modèles d'Owens-Wendt non modifié et modifié. Le premier correspond au modèle d'Owens-Wendt Rabel et Kaelble [Owens et Wendt, 1969, Kaeble, 1970] et le second provient d'une combinaison entre le modèle d'Owens-Wendt Rabel et Kaelble et l'équation de Young-Dupré [Young, 1805].

D.2.1 Détermination de la tension superficielle totale de la résine RD10-603

La technique utilisée pour mesurer la tension superficielle totale d'un liquide repose sur la **méthode de Wilhelmy**. Cette méthode consiste à immerger puis à retirer une lame de platine dans le liquide. Selon cette technique, la tension de surface se manifeste par le ménisque qui se forme le long du périmètre de la lame (cf. figure D.2).

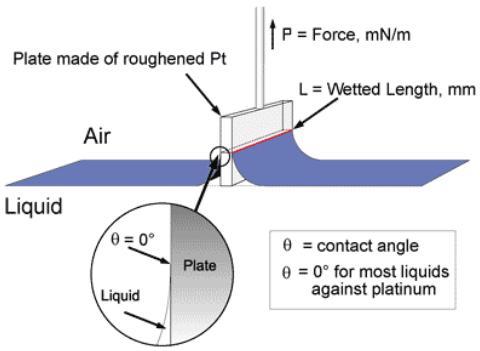


FIGURE D.2 – Schéma explicatif du principe de la méthode de Wilhelmy [KRÜSS,]

Le bilan des forces verticales montre que le poids du ménisque supporté par la lame $P = mg$ (avec m la masse et g l'accélération de la pesanteur) est égal à la force fournie par la surface mouillée. Cette dernière est égale à la composante verticale de la tension de surface multipliée par le périmètre de la lame, soit $\gamma_L \, cos\theta \times L$, où γ_L désigne la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact avec la lame et $L = 2(l + e)$ est le périmètre de la lame, avec l sa longueur et e son épaisseur. Le bilan des forces est donc le suivant : $mg = 2\,\gamma_L\,(l + e)\,cos\theta$ et ainsi, nous avons :

$$\gamma_L = \frac{mg}{2(l + e)\,cos\theta} \tag{D.1}$$

La mesure de m grâce à une micro-balance placée sur le porte-lame permet donc d'accéder à la tension de surface. L'appareil utilisé est un tensiomètre (marque KRÜSS, modèle K10). Ici et dans de nombreux cas, une lame de platine est utilisée, pour laquelle l'angle de contact est considéré comme nul.

Des mesures à température ambiante ont donc été réalisées avec la résine RD10-603. Les résultats permettent d'estimer la tension superficielle de la résine à une valeur proche de $36\,(\pm 1,5)\,mN/m$. À titre de comparaison, la tension de surface de l'eau est de $72,8\,mN/m$

à 20°C. Les résultats des essais sont reproductibles. Ils révèlent une bonne capacité d'étalement de la résine. Cette étude a été réalisée sur une résine ayant été stockée durant un temps relativement long.

D.2.2 Identification des composantes polaire et dispersive de la tension superficielle de la résine RD10-603

La **méthode de la goutte posée** a été mise en œuvre pour déterminer les composantes polaire et dispersive de la tension superficielle de la résine. Cette méthode consiste à mesurer l'angle de contact que forme une goutte de liquide déposée à l'aide d'une micro-seringue sur un support solide, lisse et dont les composantes sont connues. Ici, le support est en PTFE (téflon). La relation d'Owens-Wendt modifiée amène à la relation suivante :

$$\frac{\gamma_L(cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p}\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \tag{D.2}$$

où θ est l'angle de contact formé entre la goutte de liquide et le support, γ_L^p et γ_L^d désignent les composantes polaire et dispersive de la tension superficielle du liquide (avec $\gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d$) et γ_S^p et γ_S^d celles du solide (avec $\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d$). La composante polaire du PTFE étant nulle ($\gamma_S = \gamma_S^d$), la relation précédente est réduite à une forme plus simple permettant d'identifier la composante dispersive de la résine à l'aide d'une seule mesure de l'angle de contact :

$$\gamma_L^d = \frac{\gamma_L^2(cos\theta + 1)^2}{4\gamma_S^d} \tag{D.3}$$

La mesure a été réalisée à température ambiante où $\gamma_S^d = 20\,mJ/m^2$. L'angle de contact entre la goutte et le support en téflon a été mesuré au goniomètre (marque KRÜSS, modèle DSA30) en répétant l'essai 4 fois. La figure D.3 illustre la méthode. Une bonne répétabilité a été obtenue. L'angle moyen est de $84,02\,(\pm 5,71)°$, ce qui conduit à une composante dispersive de $20\,mN/m$. La composante polaire peut ensuite être déduite et est estimée à $16\,mN/m$.

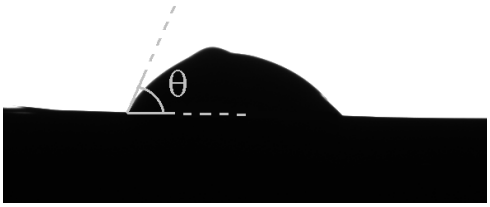


FIGURE D.3 – Image, prise lors de la mise en œuvre de la méthode de la goutte posée, permettant de mesurer l'angle de contact θ entre la résine RD10-603 et le support en téflon

D.2.3 Estimation de l'énergie de surface des fibres

L'énergie de surface des fibres a été mesurée par la **méthode de l'ascension capillaire**, sur des mèches de fibres prélevées dans les renforts (prélèvement de mèches de direction chaîne dans le cas de la préforme 3D) à l'aide du tensiomètre. Elle consiste à tremper l'extrémité d'une mèche de fibres dans un solvant et à mesurer la masse de liquide montant dans la mèche par capillarité au cours du temps, l'autre extrémité de la mèche étant reliée à une micro-balance. Cette mesure n'a pas pu être réalisée directement avec la résine RD10-603 car aucune ascension capillaire n'avait lieu, du fait de la trop grande viscosité de celle-ci. Dans le cas contraire, nous aurions eu directement accès à la valeur de l'angle de contact recherchée.

La méthode se base tout d'abord sur l'équation de Washburn [Washburn, 1921] qui s'exprime comme suit :

$$cos\theta = \frac{m^2\mu}{t\rho^2\gamma_L C} \tag{D.4}$$

où θ désigne l'angle de contact moyen entre un liquide et les fibres dans la mèche, m la masse de liquide montant dans la mèche, μ la viscosité dynamique du liquide, t l'instant où est réalisée la mesure de la masse, ρ la masse volumique du liquide, γ_L la tension superficielle du liquide et C une constante qui dépend de l'organisation géométrique de la mèche (perméabilité de la mèche).

La première étape consiste à identifier la constante C. Pour cela, une première mesure est effectuée avec de l'hexane car il est considéré comme un solvant parfaitement mouillant et donc $\theta = 0$. Une fois la constante C estimée, l'angle de contact moyen d'un solvant donné sur les fibres dans la mèche est déterminé.

Les mesures pour les fibres de nuance 1 ont été réalisées en utilisant comme solvants : le 1,4-dioxane ($\theta \approx 82°$), le toluène ($\theta \approx 64,5°$) et l'isopropanol ($\theta \approx 49°$). Ce dernier solvant a donné une faible reproductibilité. La reproductibilité des essais pour les deux autres solvants était bonne.

Les mesures pour les fibres de nuance 2 ont été réalisées en utilisant : le dodécane ($\theta \approx 77°$), le diiodométhane ($\theta \approx 81,5°$), l'isopropanol ($\theta \approx 61,5°$) et l'eau pure ($\theta \approx 68°$). Les essais pour ces fibres ont été menés au sein du lot 5.3 du projet COMPTINN dans le cadre des travaux de Renaud Gantois. La méthode s'est révélée être peu reproductible à cause d'un problème de foisonnement des fibres.

Ensuite, les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface des fibres sont déterminées par méthode graphique en se basant sur l'équation D.2 d'Owens-Wendt modifiée. Pour chaque solvant "i", il faut positionner les points dont les coordonées sont $X_i = \sqrt{\frac{\gamma^p_{Li}}{\gamma^d_{Li}}}$ et $Y_i = \frac{\gamma_{Li}(cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma^d_{Li}}}$). Les tensions superficielles γ^d_{Li} et γ^p_{Li} sont connues et disponibles dans la littérature. Par régression linéaire, une droite est obtenue dont la pente m fournit la composante polaire, tandis que l'ordonnée à l'origine b fournit la composante dispersive (ou plus exactement leur racine carrée) comme présenté sur la figure D.4 pour les fibres de nuance 1.

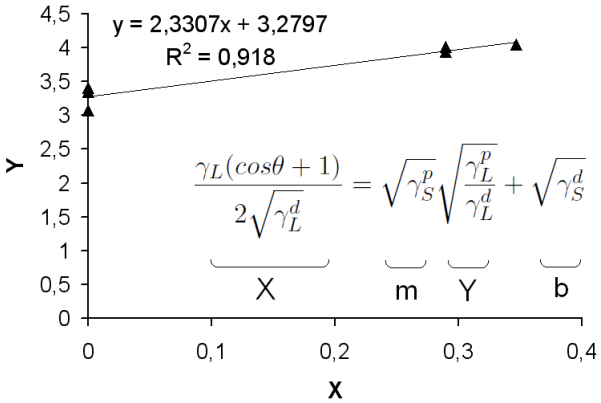


FIGURE D.4 – Méthode graphique d'identification des composantes des énergies de surface des fibres de nuance 1

Les composantes polaire et dispersive des fibres de nuance 1 et 2 sont obtenues et sont présentées dans le tableau D.1. Le problème de foisonnement des fibres de nuance 2 pourrait peut-être expliquer la composante polaire supérieure à la composante dispersive qui constitue un résultat atypique.

La prise en compte dans le calcul de θ de la gravité pourrait permettre d'obtenir des valeurs plus précises.

	nuance 1	nuance 2
γ_S^p	5,4	23,2
γ_S^d	10,8	9,8
γ_S	16,2	33

Tableau D.1 – Énergie de surface des fibres de nuances 1 et 2 (en mJ/m^{-2})

D.2.4 Estimation du coefficient d'étalement et de l'angle de contact entre la résine RD10-603 et les fibres

Lorsqu'un liquide est déposé sur un solide, ce liquide peut soit s'étaler et former un film (processus d'étalement), soit former une goutte avec un angle de contact. L'étalement a lieu lorsque le travail d'adhésion solide/liquide W_{SL} est supérieur au travail de cohésion du liquide W_{LV}. Donc lorsque le coefficient d'étalement $S_c = W_{SL} - W_{LV}$ est positif, le solide baisse son énergie en étant mouillé et le mouillage est total. Dans le cas contraire ($S_c < 0$), le mouillage n'est que partiel et le liquide reste en goutte [de Gennes, 1985].

Le travail de cohésion du liquide W_{LV} correspond à deux fois la tension superficielle de ce liquide soit $W_{LV} = 2\gamma_L = 72\,mN/m$.

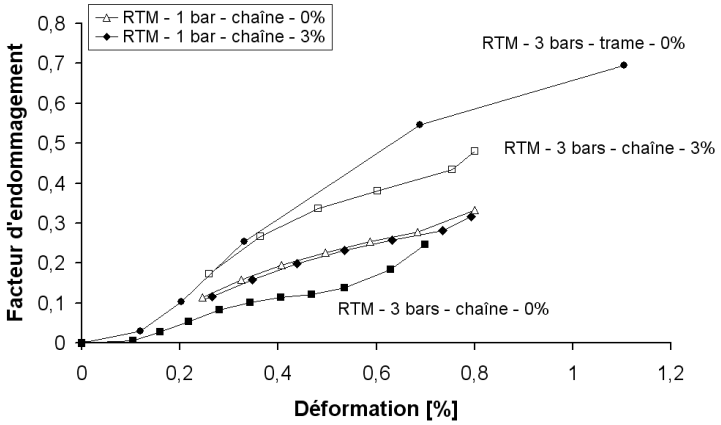
Le modèle d'Owens-Wendt non modifié permet d'obtenir le travail d'adhésion solide/liquide $W_{SL} = 2(\sqrt{\gamma_S^d\,\gamma_L^d + \gamma_S^p\,\gamma_L^p})$. Nous obtenons ainsi $W_{SL}^1 = 48\,mN/m$ et $W_{SL}^2 = 67\,mN/m$ respectivement, pour les fibres de nuances 1 et 2.

Ainsi, les coefficients d'étalement de la résine RD10-603 sur les fibres de nuances 1 et 2 sont $S_c^1 = -24\,mN/m$ et $S_c^2 = -5\,mN/m$. Les coefficients d'étalement sont négatifs ce qui signifie que le mouillage n'est que partiel et que le liquide reste en goutte.

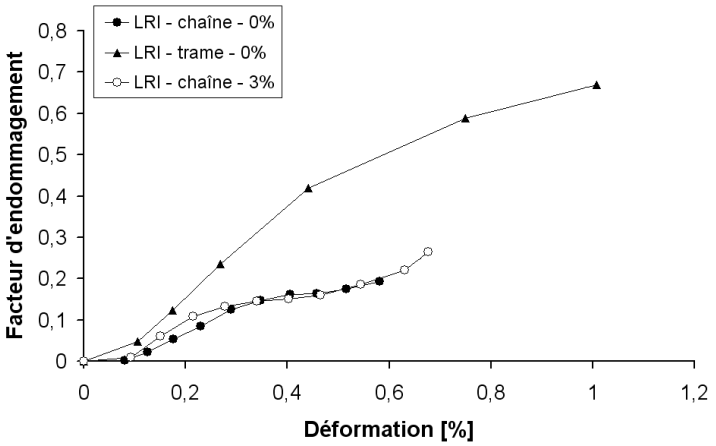
Grâce aux mesures qui précédent et à l'équation d'Owens-Wendt modifiée (équation D.2), il est possible d'estimer l'angle θ qu'il existe entre les fibres et la résine. Nous estimons ces angles respectivement à $\theta^1 = 71°$ et $\theta^2 = 32°$ pour les fibres de nuances 1 et 2. Les angles de contact non nuls entre les fibres et la résine confirment que le mouillage n'est que partiel.

Pour conclure, comme $S_c^2 > S_c^1$ et $\theta^2 < \theta^1$, la résine RD10-603 a plus d'affinité et s'étale donc mieux sur les fibres de nuance 2. Cela se confirme par leurs énergies de surface qui sont proches (résine : 36 mN/m et fibres de nuance 2 : 33 mJ/m^{-2}).

D.3 Facteur d'endommagement



(a) RTM

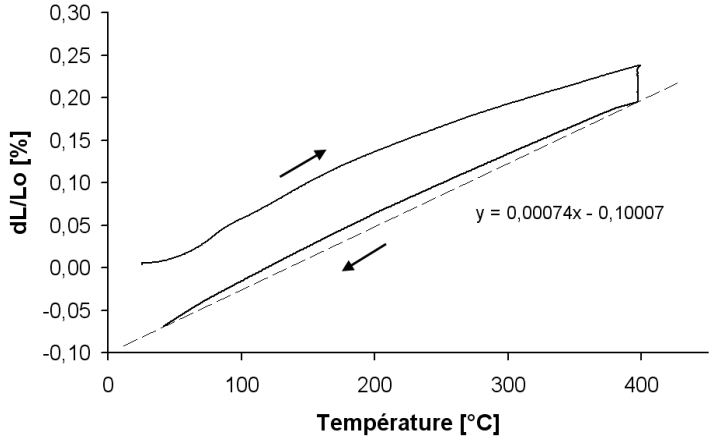


(b) LRI

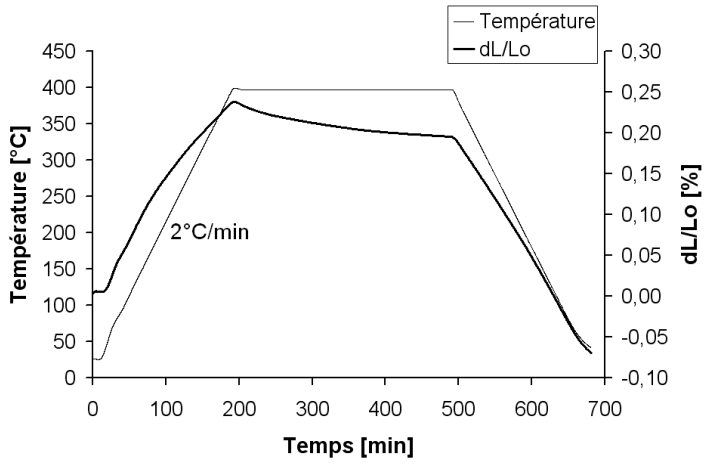
FIGURE D.5 – Évoltuion du facteur d'endommagement en fonction de la déformation pour les plaques élaborées par RTM et LRI avec un renfort 3D

D.4 Essai de dilatométrie réalisé sur un échantillon de matrice sans fibre

Les essais ont été réalisé avec un dilatomètre NETZSCH DIL 402 C sur des échantillons cylindriques de matrice vitrocéramique sans fibre.



(a)



(b)

FIGURE D.6 – Résultats de l'essai de dilatométrie

Le coefficient de dilatation thermique a été estimé entre la température ambiante et 400°C avec un palier isotherme à 400°C pendant 5 heures.

Il est calculé à la descente en températures comme étant la pente de la droite passant par les deux points extrêmes.

D.5 Essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de plaques RTM

D.5.1 Plaque 1

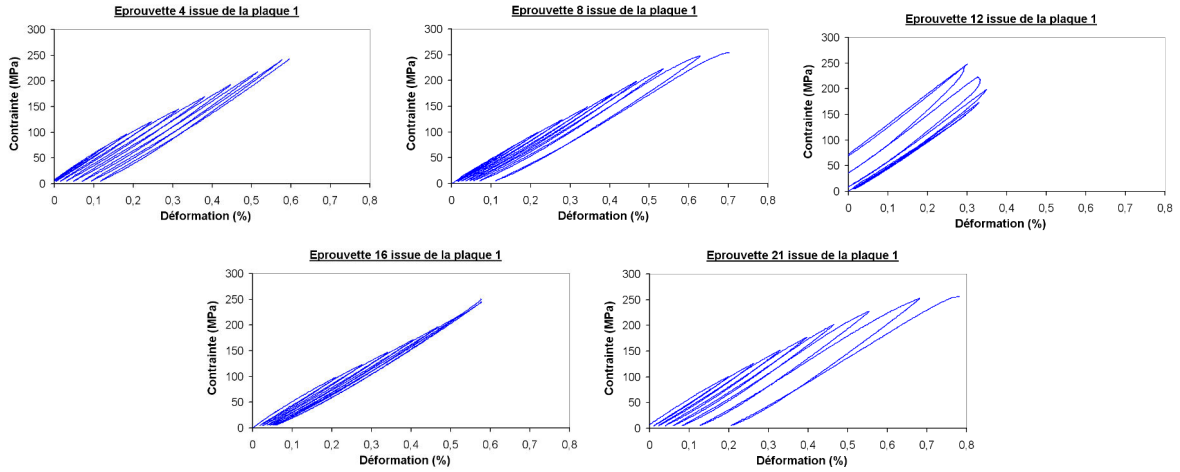
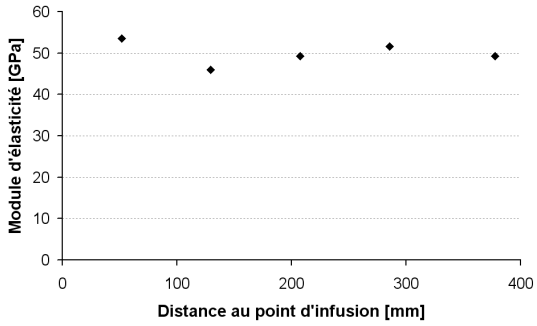
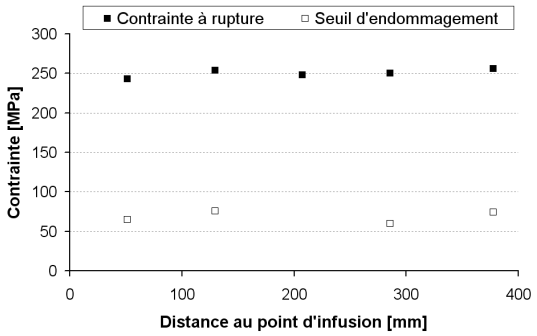


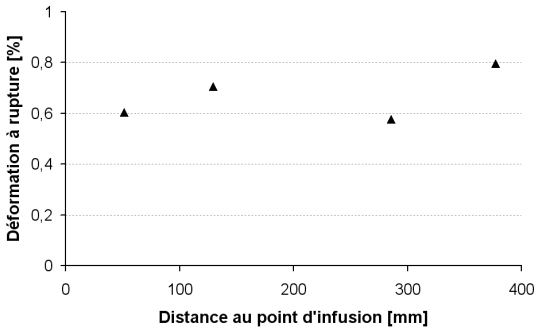
FIGURE D.7 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P1



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.8 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P1

D.5.2 Plaque 21

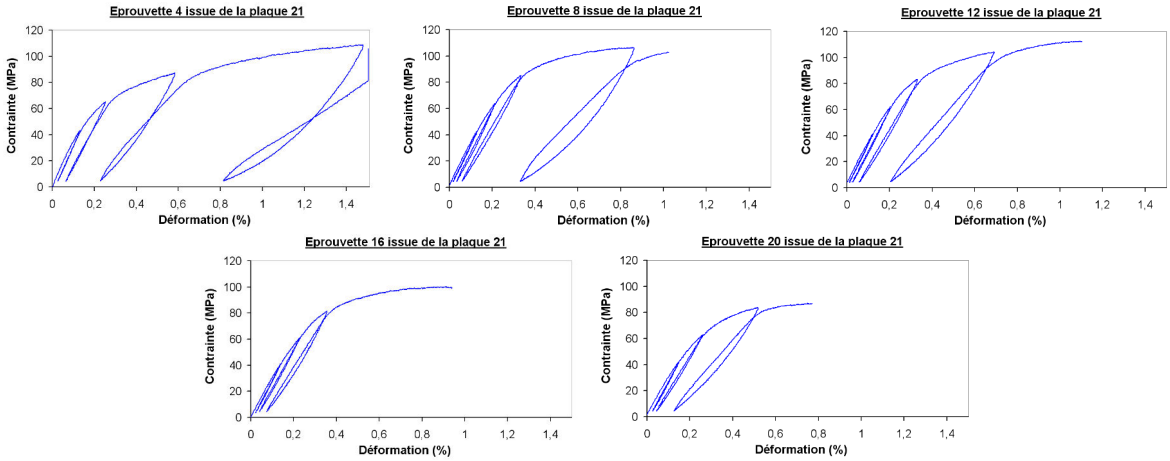
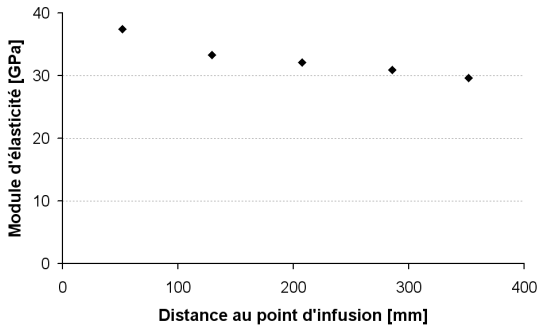
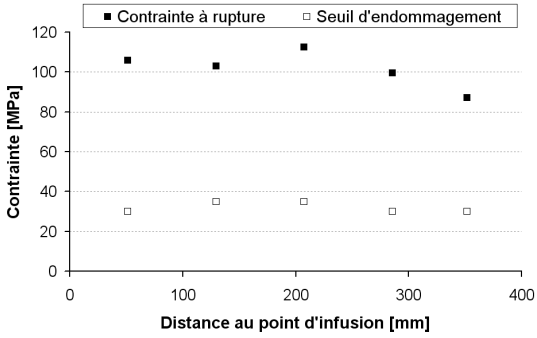


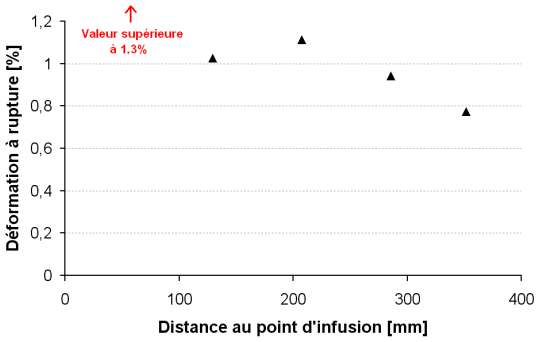
FIGURE D.9 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P21



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.10 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P21

D.5.3 Plaque 15

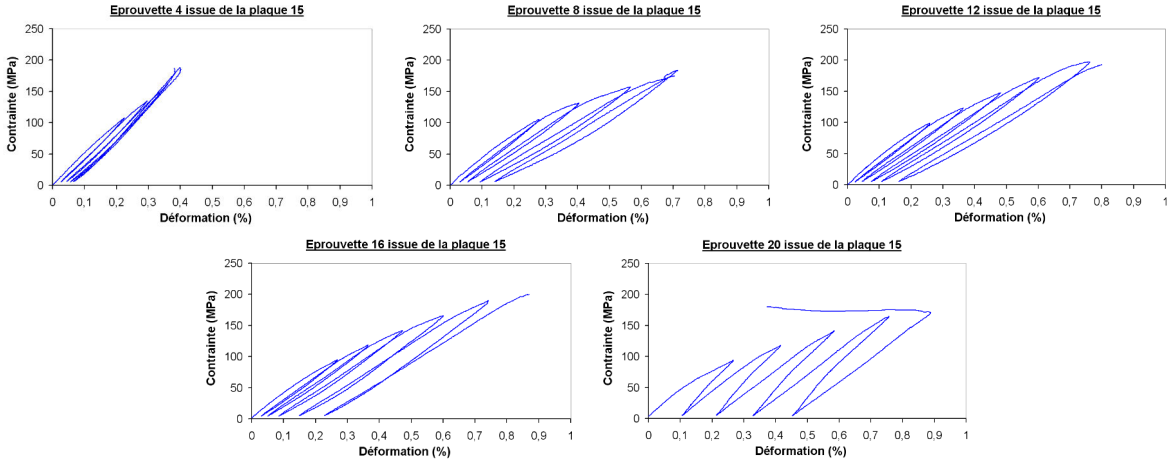
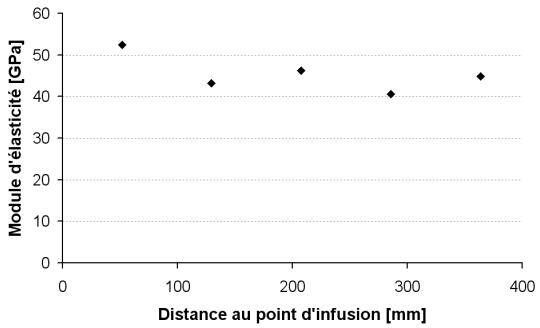
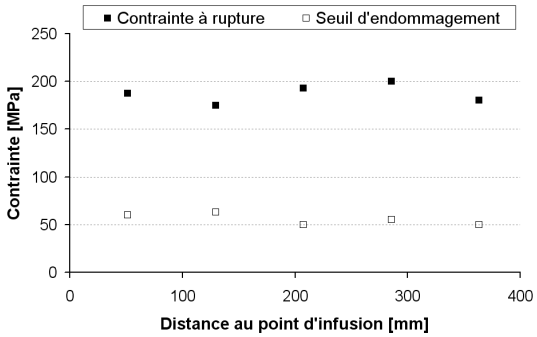


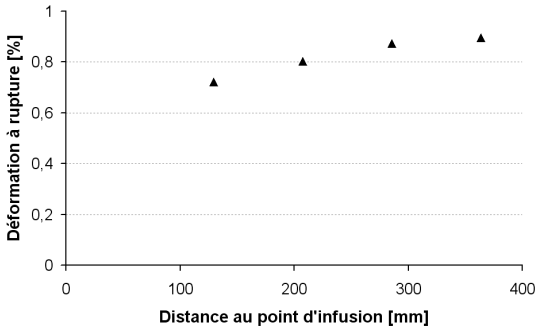
FIGURE D.11 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P15



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.12 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P15

D.5.4 Plaque 12

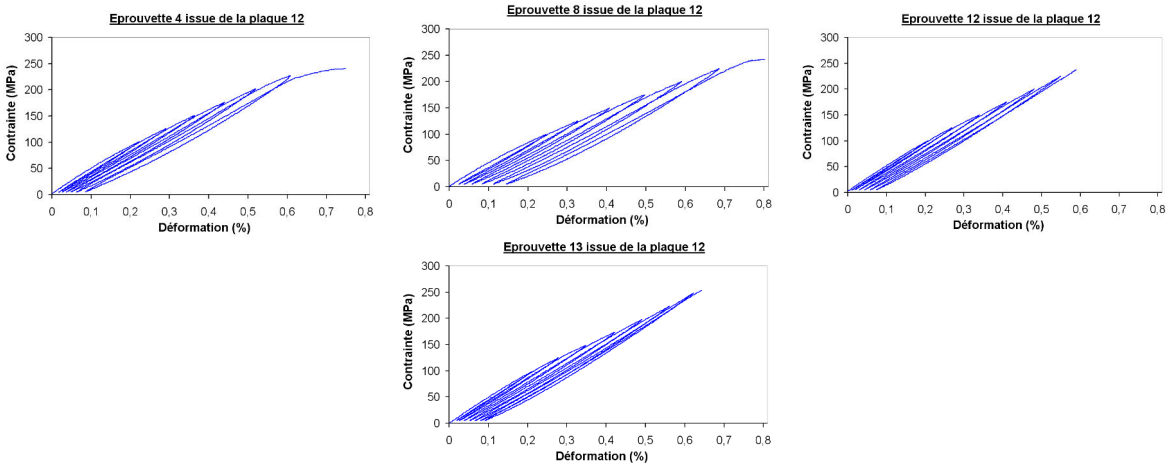
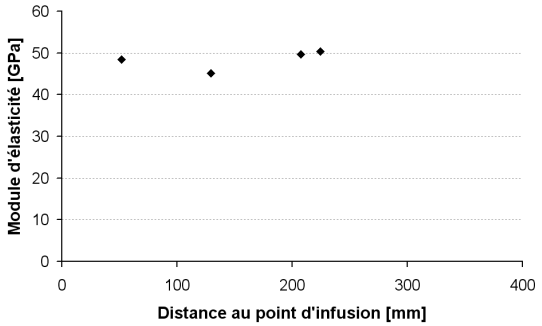
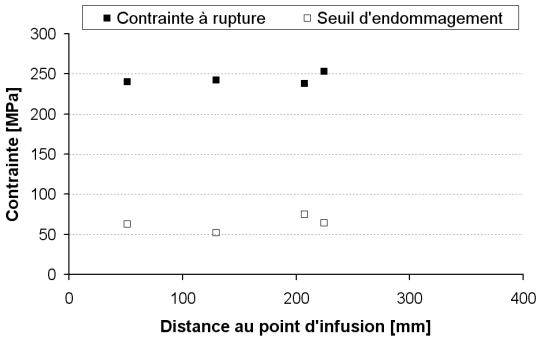


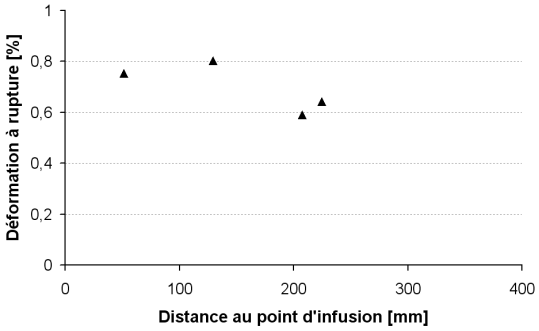
FIGURE D.13 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P12



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.14 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P12

D.5.5 Plaque 17

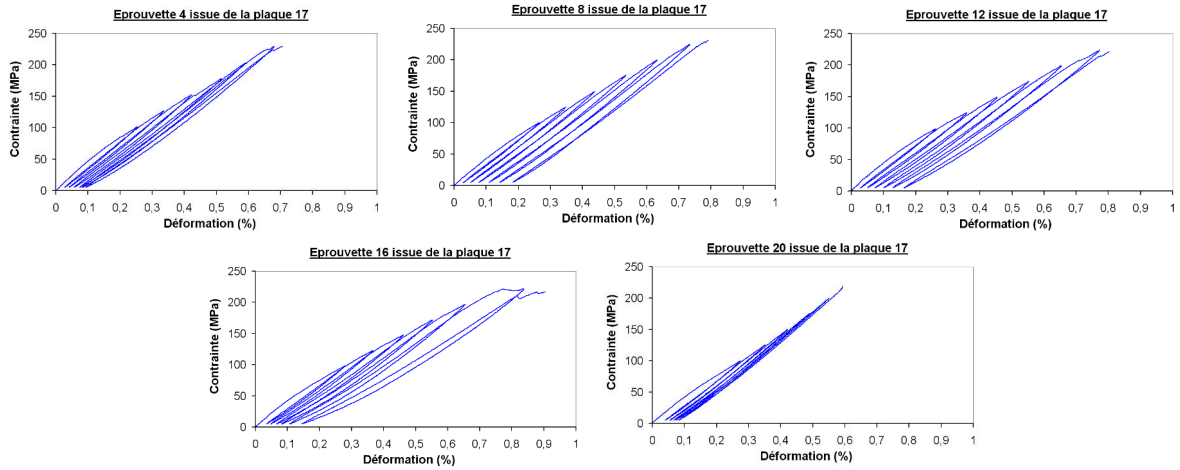
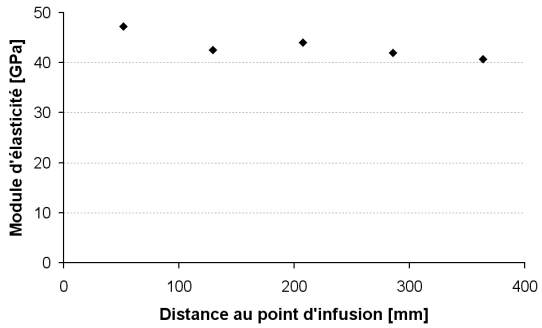
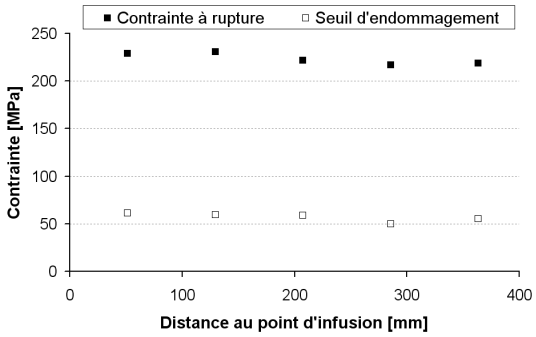


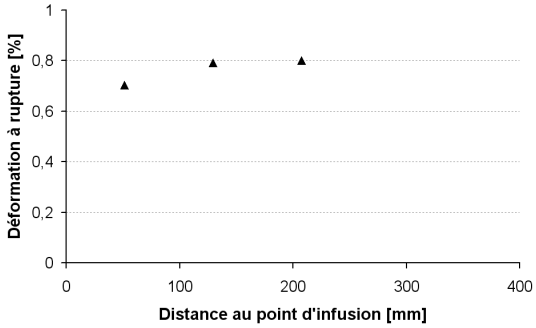
FIGURE D.15 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P17



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.16 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P17

D.6 Essais de traction réalisés sur les éprouvettes issues de plaques LRI

D.6.1 Plaque 11

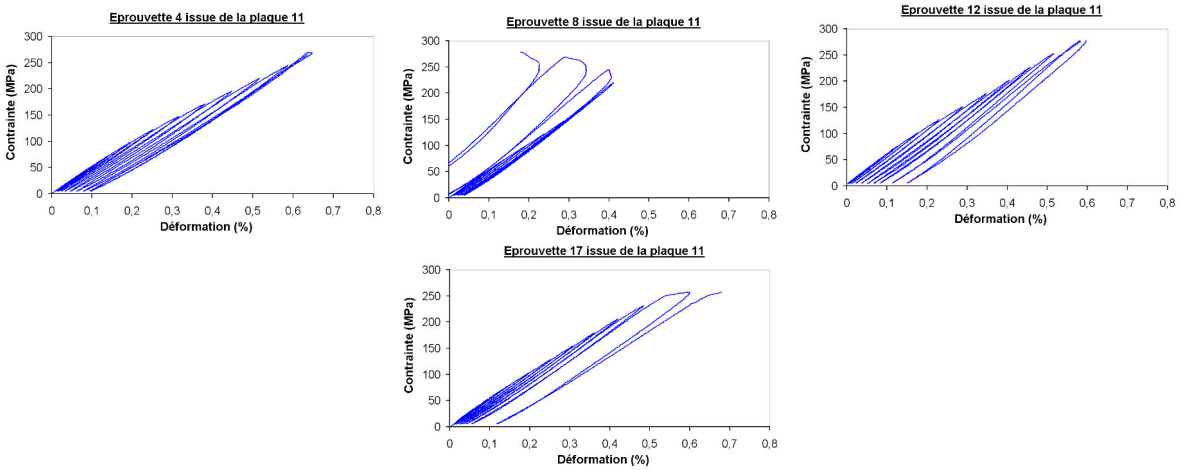
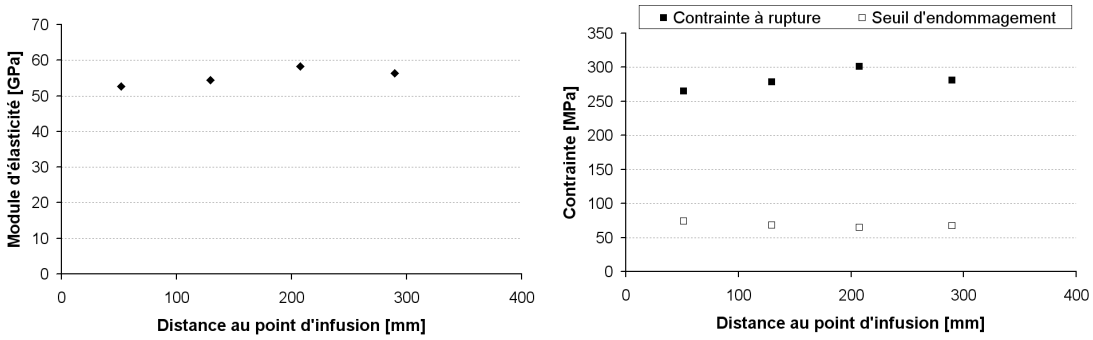
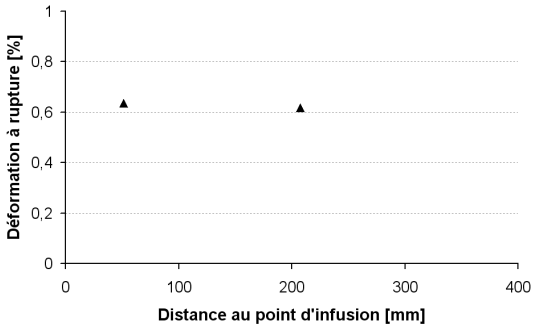


FIGURE D.17 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P11



(a) Module d'élasticité initial

(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.18 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P11

D.6.2 Plaque 22

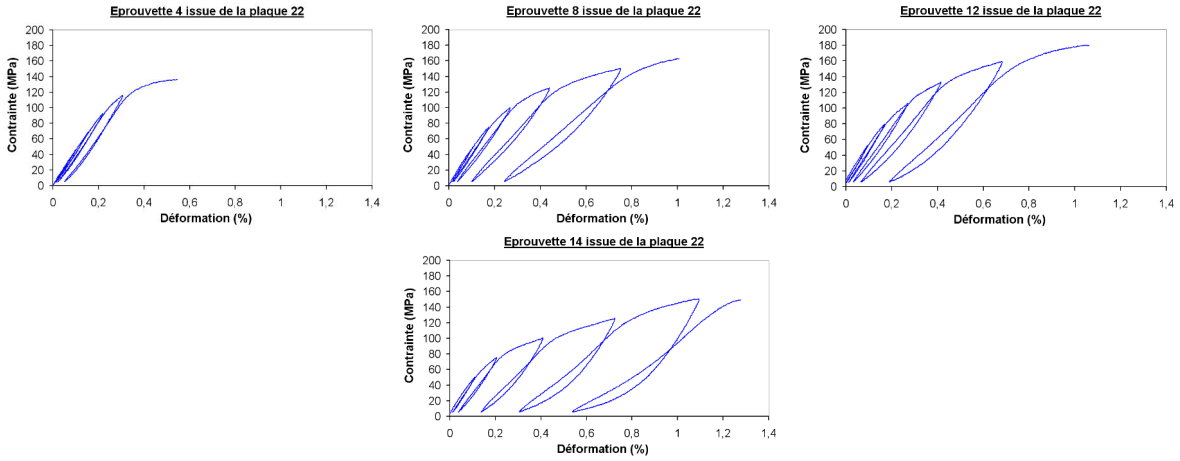
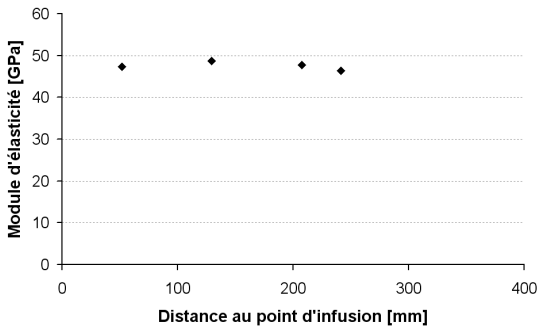
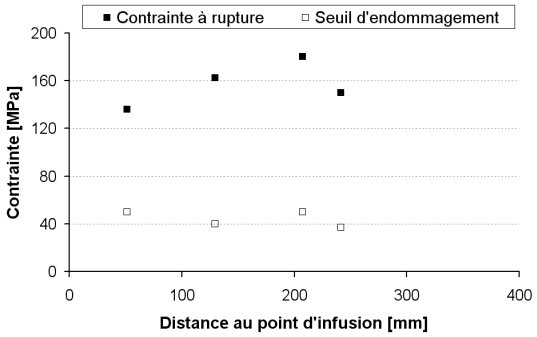


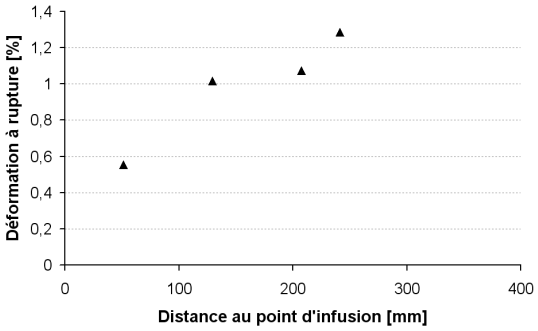
FIGURE D.19 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P22



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.20 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P22

D.6.3 Plaque 25

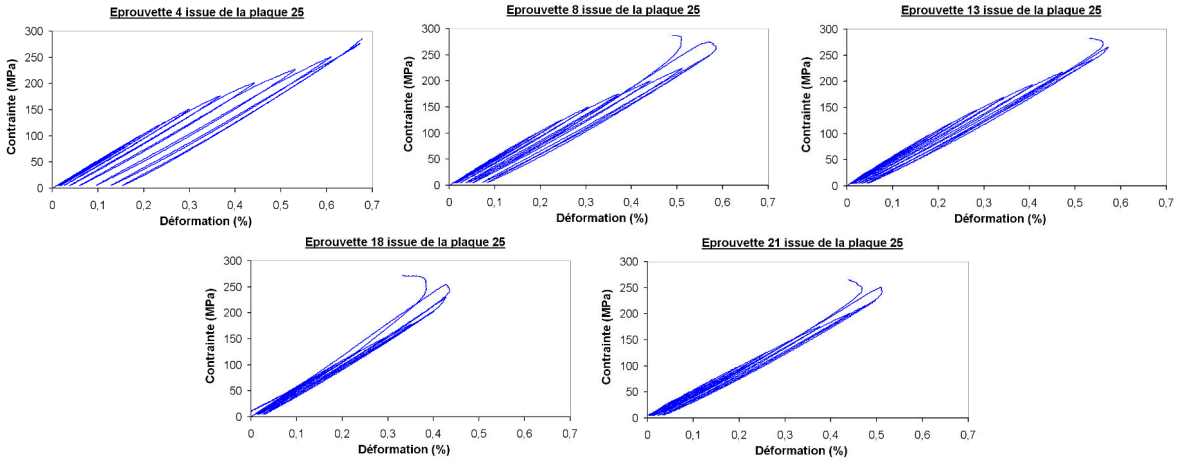
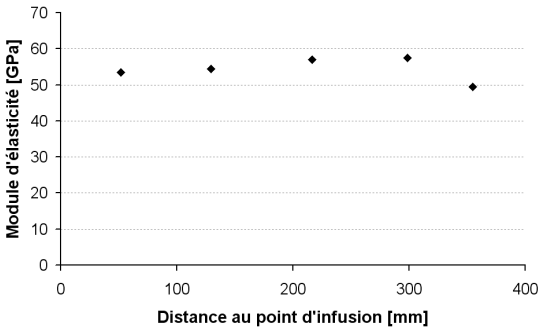
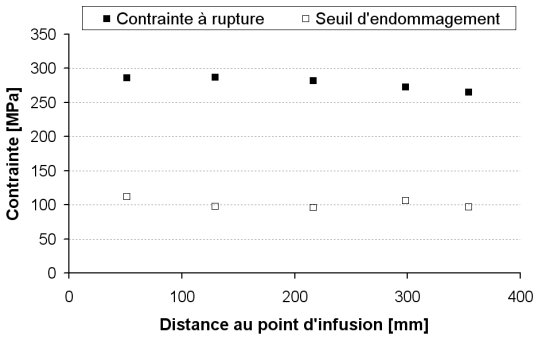


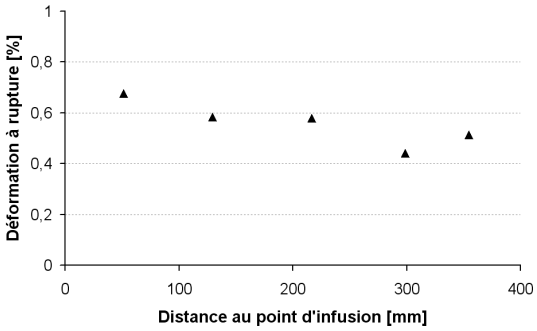
FIGURE D.21 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P25



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.22 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P25

D.6.4 Plaque 26

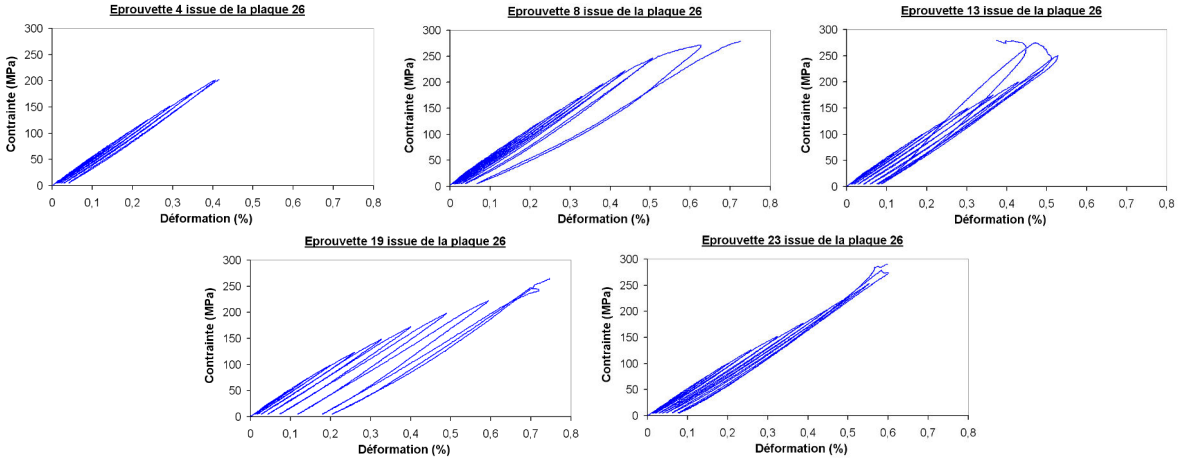
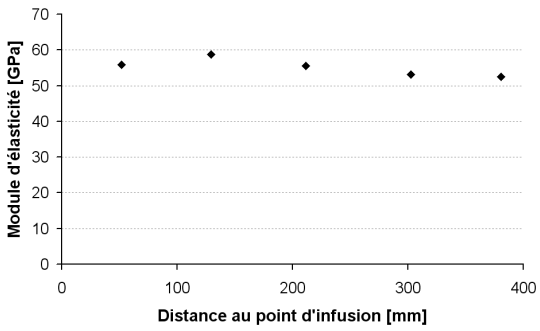
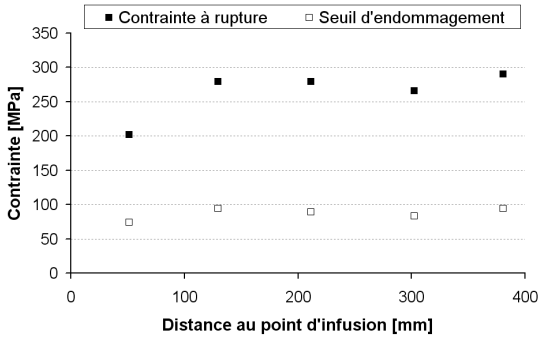


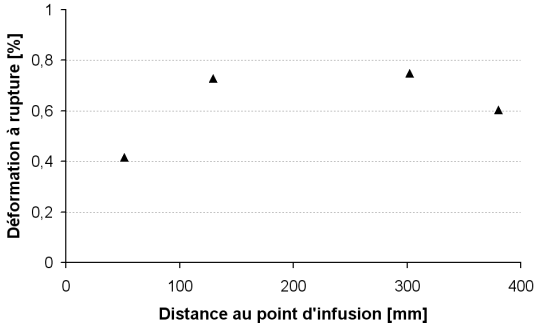
FIGURE D.23 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P26



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.24 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P26

D.6.5 Plaque 13

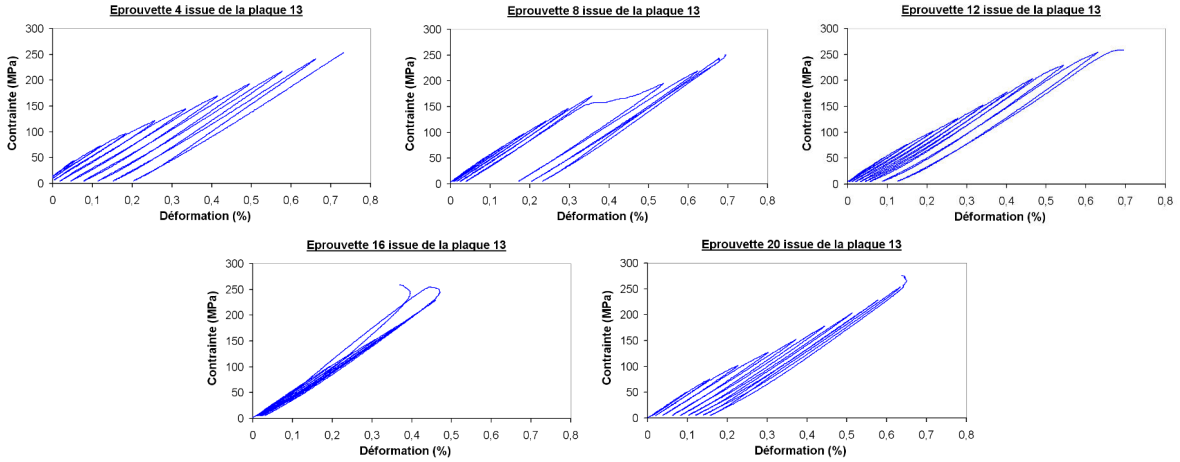
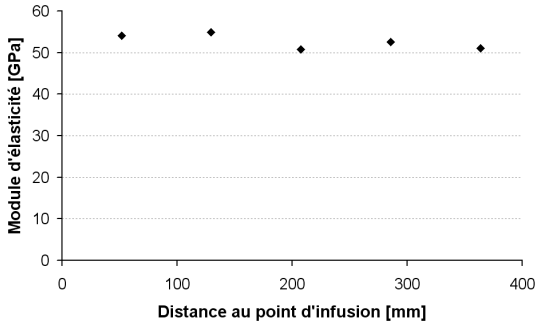
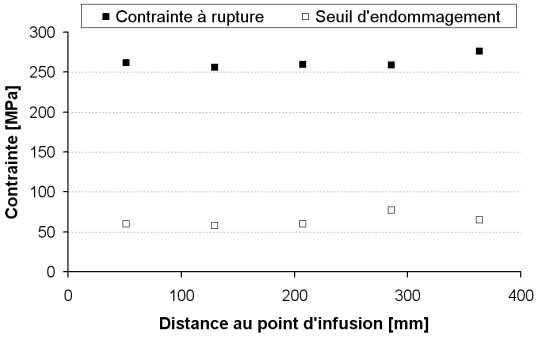


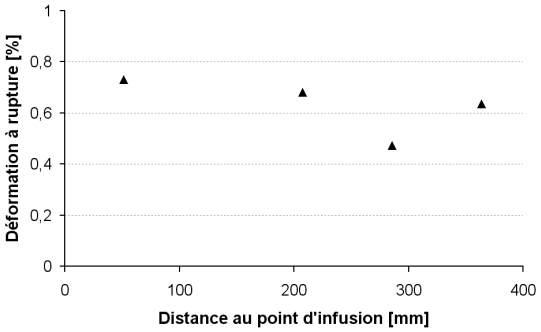
FIGURE D.25 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P13



(a) Module d'élasticité initial



(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

FIGURE D.26 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P13

D.6.6 Plaque 27

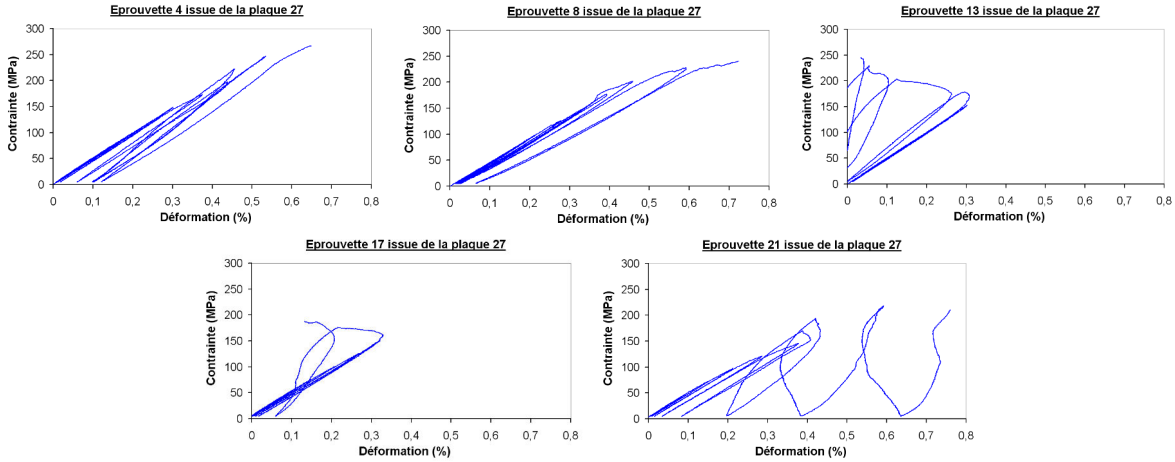
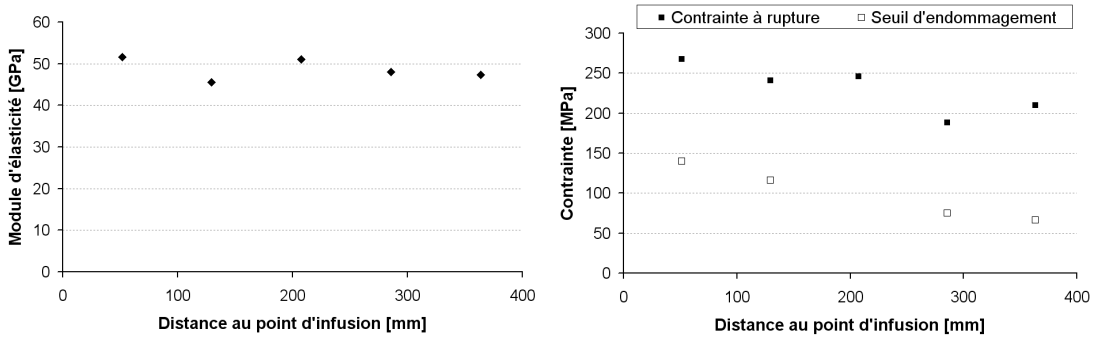


FIGURE D.27 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P27



(a) Module d'élasticité initial

(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement

FIGURE D.28 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P27

D.6.7 Plaque 28

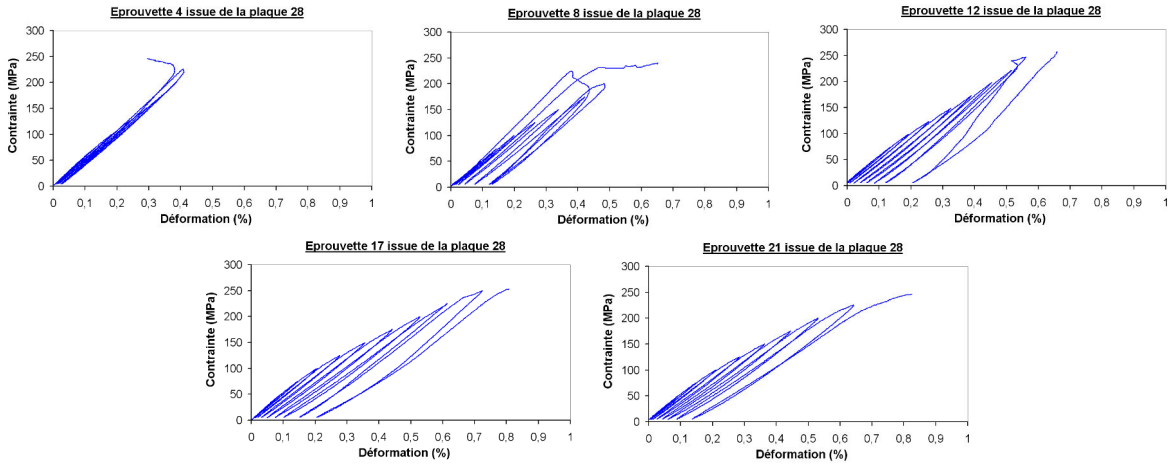
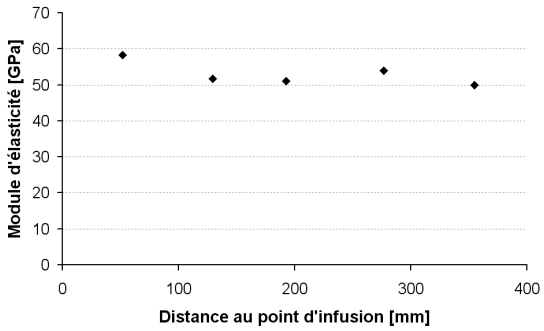
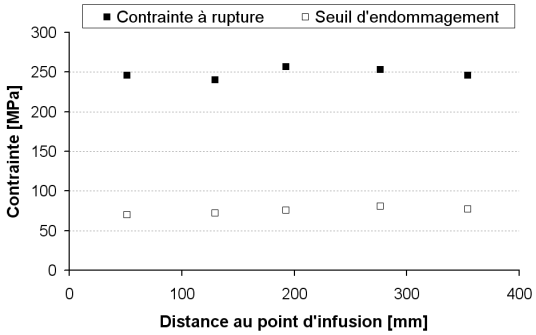


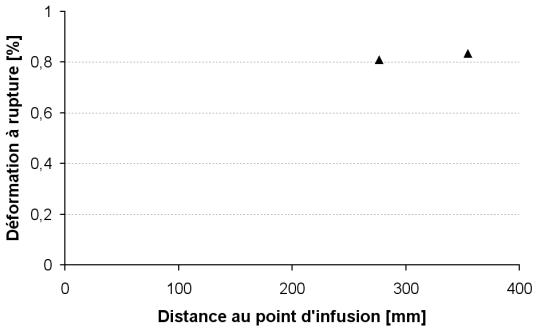
FIGURE D.29 – Courbes de comportement en traction de chaque éprouvette issue de la plaque P28



(a) Module d'élasticité initial



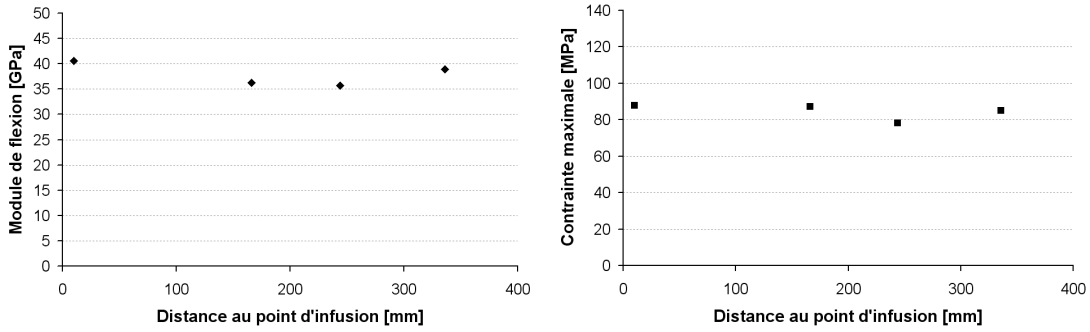
(b) Contrainte à rupture et seuil d'endommagement



(c) Déformation à rupture

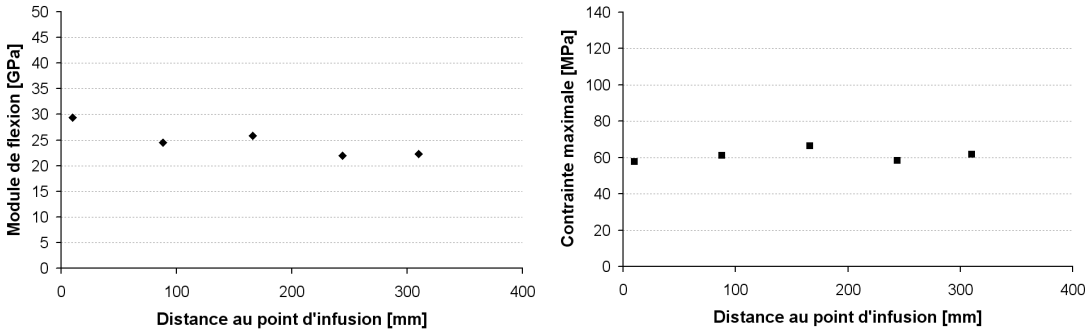
FIGURE D.30 – Module d'élasticité, contrainte à rupture, seuil d'endommagement et déformation à rupture en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, prélevée dans la plaque P28

D.7 Essais de flexion réalisés sur les éprouvettes issues de plaques RTM



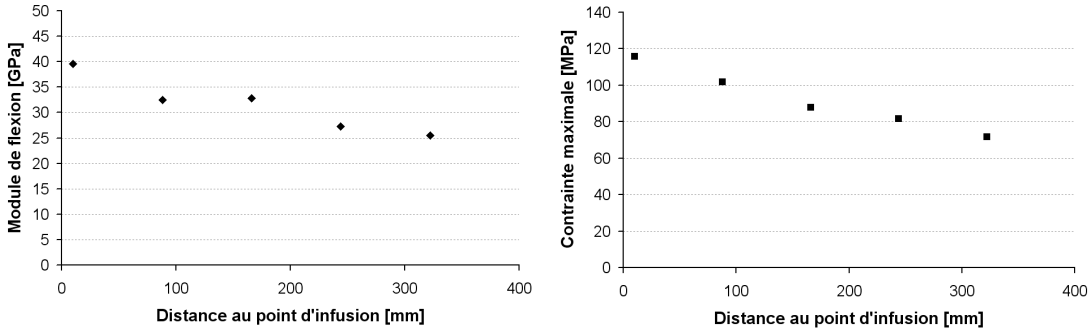
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.31 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P1



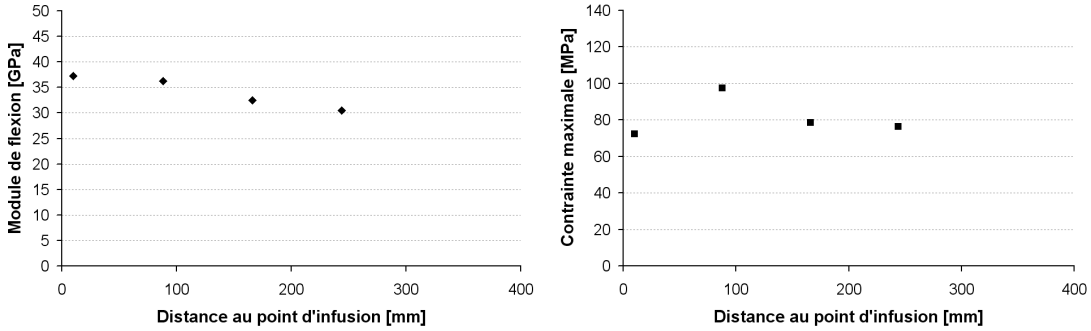
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.32 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P21



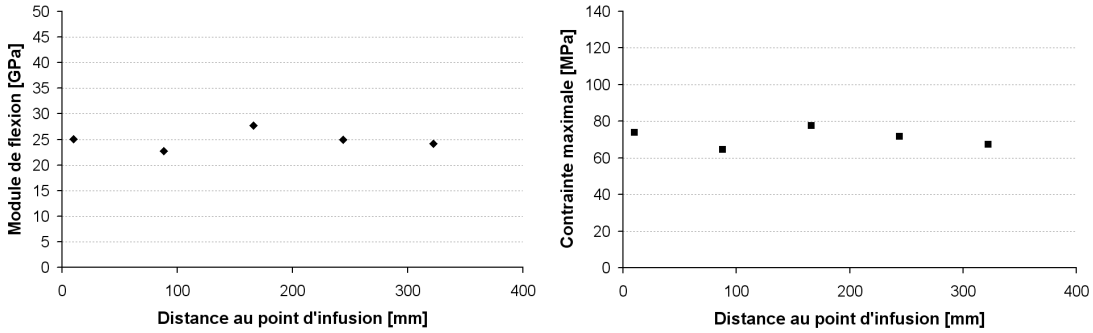
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.33 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P15



(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

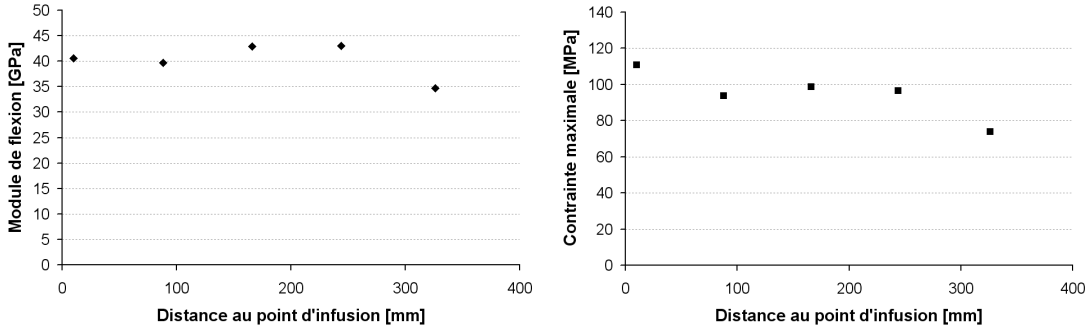
FIGURE D.34 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P12



(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

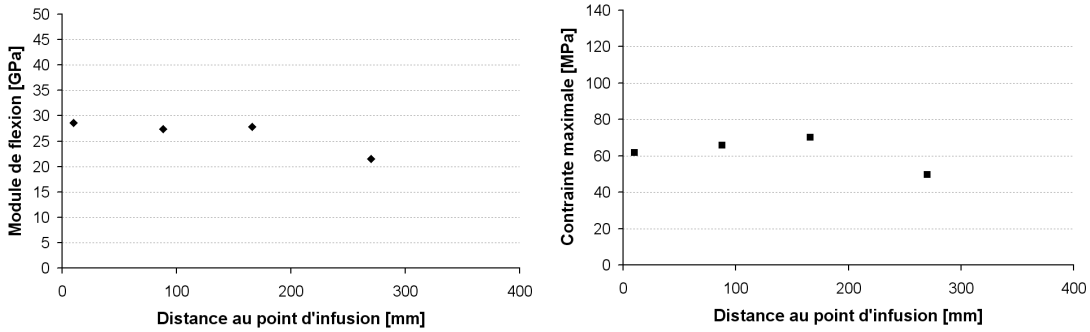
FIGURE D.35 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P17

D.8 Essais de flexion réalisés sur les éprouvettes issues de plaques LRI



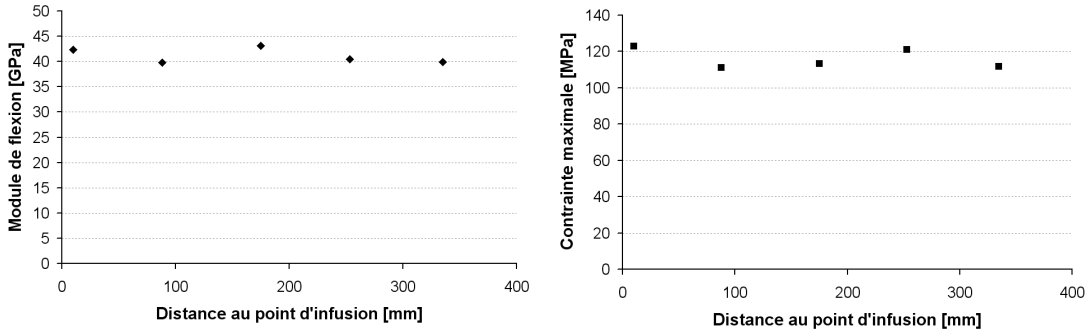
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.36 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P11



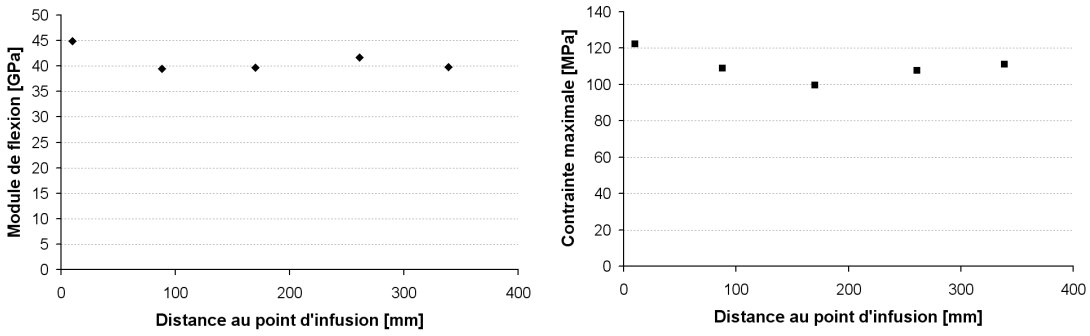
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.37 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P22



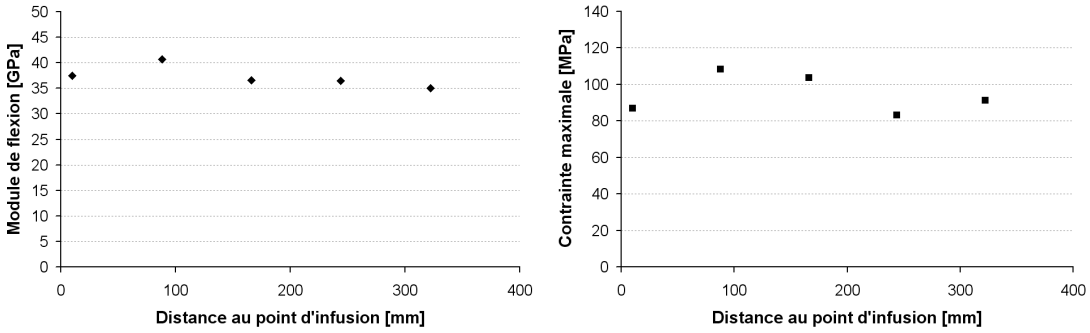
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.38 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P25



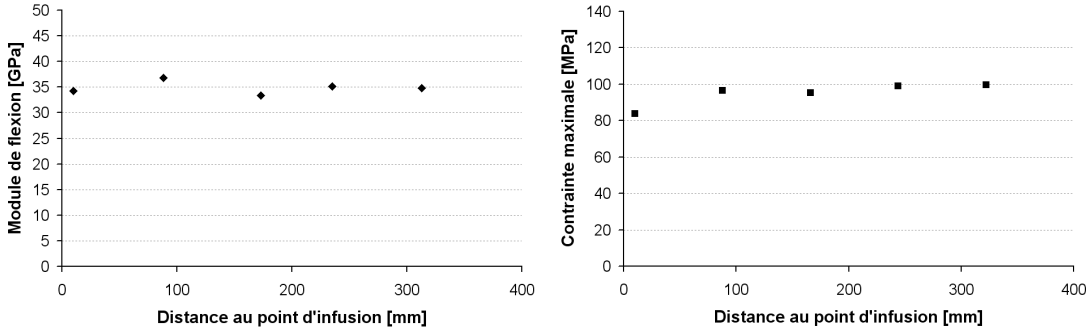
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.39 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P26



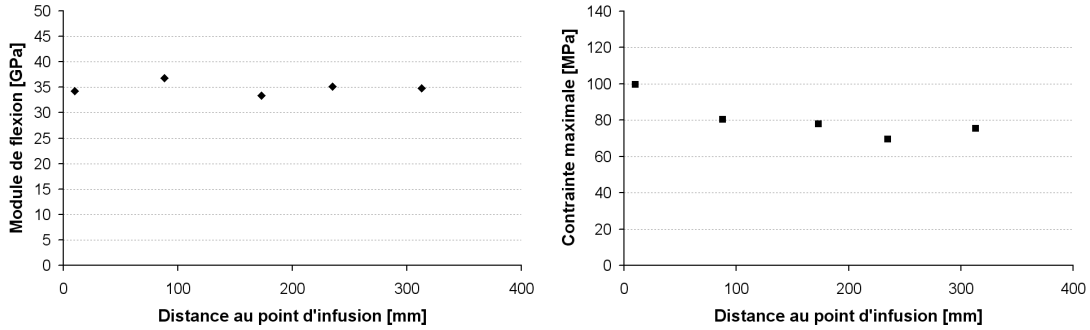
(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.40 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P13



(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.41 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P27



(a) Module de flexion (b) Contrainte maximale

FIGURE D.42 – Module et contrainte maximale en fonction de la distance au point d'infusion de chaque éprouvette, préfévée dans la plaque P28

Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide

Résumé : L'objectif du projet COMPTINN (COMPosites Tièdes INNovants) est d'obtenir des matériaux composites pouvant être utilisés sur de longues durées, à des températures comprises entre 150°C et 400°C, pour des applications structurales de l'aéronautique civile. Les travaux de thèse s'inscrivent dans un objectif de développement de matériaux thermostructuraux mis au point par un procédé industrialisable pour la production de pièces en série, respectueux de l'environnement et économiquement viable. Les procédés d'élaboration choisis sont ceux utilisés pour la mise en œuvre des CMO (Composites à Matrice Organique) thermodurcissables en moule fermé et par voie liquide. Les procédés les plus conventionnels ont été sélectionnés : l'injection par transfert de résine (RTM : Resin Transfer Molding) et l'infusion de résine sous vide (LRI : Liquid Resin Infusion). Les constituants des composites sont d'une part une matrice vitrocéramique, issue d'une résine dérivée d'un système géopolymérique, et d'autre part des renforts 2D et 3D en fibres de carbone. La viscosité d'une résine est la propriété principale qui conditionne sa mise en œuvre par les procédés d'élaboration par la voie liquide. La résine utilisée étant une suspension dont la viscosité est relativement élevée, la faisabilité de l'élaboration de composites par RTM ou LRI est a priori délicate. Une attention particulière a donc été portée à la rhéologie de la résine. Les résultats de cette étude ont permis d'optimiser d'importants paramètres procédés. L'étude s'est ensuite dirigée vers l'élaboration et la caractérisation des composites. L'impact du procédé de mise en œuvre sur la microstructure et sur les propriétés thermomécaniques des composites a été évalué. L'influence d'autres paramètres procédés, tels que le taux de dilution de la résine, la direction d'imprégnation du renfort et le différentiel de pression, a été étudiée.

Mots clés : Rhéologie, Matériaux composites, Matrice vitrocéramique, Procédé voie liquide, Comportement mécanique, Microstructure

---

Glass-ceramic matrix composites : liquid molding and mechanical behavior

Abstract : This research work is part of the collaborative project COMPTINN (Innovative composite materials for intermediate temperature applications). This project aims at enabling the manufacturing of competitive structural composites able to bear up continuous thermal exposure, such as in aircraft parts located close to engines. A new class of glass-ceramic matrices for structural composites was developed to reach this goal. These new matrices come from an inorganic thermosetting polymer derived from a geopolymeric system. Prepreg process is currently used to manufacture composites but these composites would be more competitive if they are produced by an easy and cost effective process technology. Liquid molding (LRI or RTM) seems to be a convenient solution. Two kinds of reinforcements were considered : a layup of several two-dimensional woven fabric plies and a three-dimensional preform. The rheological behaviour of the considered inorganic polymer was firstly investigated. The best conditions were identified to obtain the lowest viscosity of the resin in order to help the production of structural composite parts by liquid molding. Then, the research work investigates how changes in the manufacturing process impact the mechanical properties of the composites. A microstructural characterization help to link the mechanical behavior to the processing route. The effects of varying several processing parameters have been studied such as the dilution rate of the resin, the impregnation direction or the pressure differential.

Keywords : Rheology, Composite Materials, Glass-ceramic matrix, Liquid molding, Mechanical behavior, Microstructure