



**HAL**  
open science

# Étude du couplage entre diffusion d'eau et comportement mécanique de matériaux composites en milieu marin

Quentin Dezulier

► **To cite this version:**

Quentin Dezulier. Étude du couplage entre diffusion d'eau et comportement mécanique de matériaux composites en milieu marin. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Nantes Université, 2022. Français. NNT : 2022NANU4073 . tel-04054088

**HAL Id: tel-04054088**

**<https://theses.hal.science/tel-04054088>**

Submitted on 31 Mar 2023

**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 DE DOCTORAT

Quentin DEZULIER

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences pour l'Ingénieur*

Spécialité : Génie mécanique et science des matériaux

## Étude du couplage entre diffusion d'eau et comportement mécanique de matériaux composites en milieu marin

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du grade de Docteur de Nantes Université, à Saint-Nazaire, le 09/09/2022

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

### Composition du Jury :

Rapporteurs :	Yoann Joliff Philippe Olivier	Maître de conférences HDR, Université de Toulon Professeur des Universités, Université de Toulouse
Examineurs :	Pascal Casari Xavier Colin Stéphanie Mallarino	Professeur des Universités, Nantes Université Professeur des Universités, ENSAM Paris Maîtresse de conférences, La Rochelle Université
Dir. de thèse :	Frédéric Jacquemin	Professeur des Universités, Nantes Université
Co-dir. de thèse :	Peter Davies	Ingénieur de recherche HDR, Ifremer, Brest
Co-encadrant :	Alexandre Clément	Maître de conférences, Nantes Université







# THÈSE DE DOCTORAT

Quentin DEZULIER

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences pour l'Ingénieur*

Spécialité : Génie mécanique et science des matériaux

## Étude du couplage entre diffusion d'eau et comportement mécanique de matériaux composites en milieu marin

Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du grade de Docteur de Nantes Université, à Saint-Nazaire, le 09/09/2022

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

### Composition du Jury :

Rapporteurs :	Yoann Joliff Philippe Olivier	Maître de conférences HDR, Université de Toulon Professeur des Universités, Université de Toulouse
Examineurs :	Pascal Casari Xavier Colin Stéphanie Mallarino	Professeur des Universités, Nantes Université Professeur des Universités, ENSAM Paris Maîtresse de conférences, La Rochelle Université
Dir. de thèse :	Frédéric Jacquemin	Professeur des Universités, Nantes Université
Co-dir. de thèse :	Peter Davies	Ingénieur de recherche HDR, Ifremer, Brest
Co-encadrant :	Alexandre Clément	Maître de conférences, Nantes Université



# SOMMAIRE GÉNÉRAL

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	13
<b>Chapitre 1 : Contexte industriel et positionnement scientifique</b> .....	15
1. Enjeux industriels et verrous techniques : les polymères & composites dans les énergies marines et le naval .....	16
1.1. Les énergies marines renouvelables : un secteur en essor .....	16
1.1.1. Transition énergétique & développement de la filière renouvelable .....	16
1.1.2. Les EMR à l'image de l'éolien offshore, le vent en poupe .....	17
1.1.3. La présence des composites dans les énergies marines renouvelables .....	20
1.2. L'industrie navale : des sports & loisirs à la défense .....	22
1.3. Présentation du projet CEAUCOMP .....	23
2. Etat de l'art & positionnement scientifique .....	24
2.1. Vieillessement des matériaux composites en milieu marin .....	24
2.1.1. Diffusion d'eau au sein des polymères .....	25
2.1.2. Influence du vieillissement sur les composites à matrice époxy .....	29
2.2. Comportement mécanique à long terme .....	31
2.2.1. Modélisation du comportement à long terme .....	32
3. Etudes sur la viscoélasticité .....	37
3.1. Principe de Superposition Temps-Température .....	41
3.2. Couplage hygromécanique .....	43
3.2.1. Aspect expérimental .....	43
3.2.2. Approche numérique du couplage hygromécanique .....	45
4. Conclusion du chapitre .....	50
Références bibliographiques du chapitre 1 .....	51
<b>Chapitre 2 : Matériaux et méthodologie d'étude</b> .....	59
1. Introduction du chapitre .....	60
2. Choix des matériaux, des conditions de vieillissement et caractérisations initiales .....	60
2.1. Choix des matériaux d'études .....	60
2.1.1. Résine époxy .....	60
2.1.2. Composites verre et carbone époxy .....	61
2.1.3. Eprouvettes composites en « loop » .....	62
2.2. Caractérisations initiales .....	64
2.2.1. Contrôle dimensionnel des éprouvettes .....	64
2.2.2. Analyses microscopiques .....	65

2.2.3.	Analyses thermiques .....	73
2.3.	Choix des conditions de vieillissement .....	75
3.	Moyens d'essais et développements expérimentaux.....	77
3.1.	Caractérisations hygro-élastiques .....	77
3.1.1.	Conditionnement en phase de désorption / sorption .....	77
3.1.2.	Suivi gravimétrique .....	78
3.1.3.	Dilatométrie laser .....	78
3.2.	Essais mécaniques quasi-statiques.....	79
3.2.1.	Essais de traction et corrélation d'images .....	79
3.2.2.	Essais de fluage sur machine de traction universelle .....	81
3.3.	Essais couplés .....	81
3.3.1.	Cahier des charges et choix de l'instrumentation.....	82
3.3.2.	Développement final des essais <i>in situ</i> .....	83
4.	Conclusion du chapitre.....	86
	Références bibliographiques du chapitre 2 .....	87
<b>Chapitre 3 : Comportement hygro-élastique de matériaux composites à matrice époxy</b> .....		
1.	Introduction du chapitre .....	90
2.	Diffusion de l'eau au sein des matériaux composites .....	90
2.1.	Suivi gravimétrique .....	90
2.1.1.	Essais gravimétriques macroscopiques .....	90
2.1.2.	Cinétiques de diffusion et modèles diffusifs associés .....	93
2.2.	Dilatation hygroscopique.....	98
2.2.1.	Mesures laser du gonflement hygroscopique .....	99
2.2.2.	Détermination du coefficient de gonflement hygroscopique .....	102
2.2.3.	Dilatation hygroscopique hors plan.....	104
2.3.	Etude hygro-élastique en conditions environnementales cycliques .....	107
2.4.	Analyse des contraintes induites par une diffusion d'eau au sein de matériaux époxydiques.....	110
3.	Influence du vieillissement humide sur le comportement mécanique quasi-statique et physico-chimique des composites à matrice époxy .....	112
3.1.	Détermination des stades de vieillissement .....	112
3.2.	Conséquences du vieillissement humide sur le comportement mécanique des matériaux d'étude .....	114
3.2.1.	Essais mécaniques sur résine.....	114
3.2.2.	Influence du type de vieillissement sur le comportement mécanique de la résine époxy	115

3.2.3. Essais mécaniques sur matériaux composites .....	117
4. Conclusion du chapitre.....	125
Références bibliographiques du chapitre 3 .....	127
<b>Chapitre 4 : Comportement hygro-viscoélastique : influence du vieillissement sur le comportement en fluage de matériaux composites à matrice époxy.....</b>	<b>131</b>
1. Introduction du chapitre .....	132
2. Caractérisation expérimentale du comportement viscoélastique .....	133
2.1. Caractérisation en fluage en traction uni-axiale .....	134
2.1.1. Détermination des niveaux de chargement .....	134
2.1.2. Essais de fluage à l'état sain.....	137
2.1.3. Paliers de fluage sans histoire mécanique .....	141
2.2. Conséquence d'un vieillissement humide sur le comportement en fluage.....	142
2.2.1. Essais de fluage à différents stades de vieillissement .....	143
2.2.2. Evolution de la déformation résiduelle et étude de l'endommagement .....	145
3. Modélisation viscoélastique .....	153
3.1. Viscoélasticité linéaire et modèles rhéologiques.....	153
3.1.1. Modèles rhéologiques classiques et leurs dérivés .....	154
3.1.2. Détermination d'un modèle rhéologique adapté .....	155
3.2. Analyses du modèle de Burgers .....	157
3.2.1. Evolution des paramètres du modèle de Burgers .....	158
3.2.2. Conséquence du vieillissement humide sur ces paramètres.....	159
3.2.3. Détermination des paramètres de Burgers pour des cas de vieillissement et chargement intermédiaires .....	160
4. Simulations par éléments finis d'essais de fluage à différents stades de vieillissement	164
4.1. Description du problème éléments finis .....	164
4.2. Etude numérique du fluage.....	165
4.2.1. Simulations viscoélastiques sans diffusion d'eau .....	165
4.2.2. Simulations viscoélastiques couplées à une diffusion d'eau.....	166
5. Conclusion du chapitre.....	169
Références bibliographiques du chapitre 4 .....	170
<b>Chapitre 5 : Comportement en fluage à long-terme et couplages hygro-mécaniques.....</b>	<b>173</b>
1. Introduction du chapitre .....	174

2.	Essais de fluage à long terme .....	175
2.1.	Fluage en air .....	175
2.2.	Fluage en immersion .....	178
2.3.	Modélisation du comportement en fluage à long terme .....	183
2.3.1.	Application et analyses du modèle de Burgers sur le fluage temps long .....	183
2.3.2.	Prédiction du comportement à long terme à partir d'essais de fluage temps court .....	187
3.	Etude du couplage hygromécanique appliquée aux éprouvettes loop.....	190
3.1.	Caractérisation des loops .....	190
3.1.1.	Suivi gravimétrique et identification diffusive.....	190
3.1.2.	Comportement mécanique quasi-statique .....	192
3.2.	Mode opératoire lié aux bancs d'essais couplés .....	195
3.3.	Résultats de l'étude du couplage hygromécanique.....	197
3.3.1.	Fluage sur loop en air .....	198
3.3.2.	Fluage sur loop en immersion .....	199
4.	Conclusion du chapitre.....	204
	Références bibliographique du chapitre 5 .....	205
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE &amp; PERSPECTIVES D'ÉTUDES.....</b>	<b>207</b>





# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux composites sont dorénavant largement utilisés dans de nombreux secteurs de l'industrie comme le transport (automobile, aéronautique, naval), mais aussi dans les énergies (*on-shore* ou *off-shore*) ou les sports & loisirs. Pour ces différentes applications, une propriété majeure des matériaux composites est recherchée : un rapport poids/performances mécaniques très intéressant. Cette caractéristique des matériaux composites permet notamment un gain de masse important dans le dimensionnement de grands ouvrages (avions, navires, dispositifs de récupération d'énergie...). On retrouve également des spécificités remarquables qui renforcent leur légitimité dans différents domaines industriels comme la résistance à la corrosion pour les ouvrages maritimes. Ainsi, on constate une évolution croissante de l'utilisation de ces matériaux pour remplacer les métaux et alliages traditionnellement utilisés.

On se concentrera dans ces travaux à l'étude des matériaux composites pour des applications navales et EMR. Si ces matériaux composites sont insensibles à la corrosion, l'eau (douce ou salée) peut avoir d'autres conséquences à long terme sur ces matériaux, pouvant nuire à leur durabilité. A cet environnement aqueux s'ajoute un paramètre d'origine mécanique (poids propre, vent, vagues, etc.) qui est source d'endommagement pour ces matériaux. Il est donc nécessaire d'investiguer ces deux facteurs qui peuvent écourter la durée de vie en service des matériaux et structures composites.

Le premier chapitre de ces travaux positionne le contexte industriel lié aux matériaux composites étudiés à travers des applications coques (navires) ou pales (éoliennes et hydroliennes), qui posent le cadre de cette étude. Ce contexte permet de définir les paramètres à mettre en lumière dans ces travaux de thèse, à savoir l'eau et le chargement mécanique. Une étude bibliographique est proposée dans la continuité, afin de se pencher sur les phénomènes physico-chimiques induits par la diffusion de l'eau dans ces matériaux notamment à long-terme. Ce comportement à long-terme est également étudié d'un point de vue mécanique. Pour autant, on constate un manque de travaux autour des phénomènes couplés, qui sont encore peu abordés dans la littérature.

Le second chapitre est dédié aux matériaux d'études et aux moyens d'essais utilisés dans ce projet, afin d'apporter les informations nécessaires à l'analyse des résultats présentés dans les chapitres suivants. Une présentation d'une méthodologie d'étude du couplage hygromécanique est proposée, en exposant un nouveau type d'éprouvette que l'on retrouvera dans le dernier chapitre, sur des bancs d'essais conçus pour des essais couplés.

Une étude hygro-élastique est exposée dans le troisième volet de ce manuscrit, menée sur la résine et les matériaux composites associés à cette résine. Cette étude vise à comprendre les comportements diffusifs et mécaniques quasi-statiques découplés des matériaux d'étude. Un modèle mécanique est proposé afin de mettre en lien la diffusion d'eau, la dilatation hygroscopique et les contraintes induites par cette diffusion d'eau. Puis, une analyse du vieillissement en air humide et en immersion est détaillée à travers une caractérisation mécanique en traction.

Le quatrième chapitre complète le chapitre trois en ajoutant une dimension viscoélastique étudiée via une campagne expérimentale, analytique et numérique. Ainsi, une approche centrée sur le comportement en fluage est menée. Si des constats expérimentaux sont tout d'abord exposés, un modèle hygro-viscoélastique analytique est présenté et utilisé par la suite et finalement transposé sous un logiciel élément-finis afin d'étudier les champs hygro-mécaniques locaux.

Enfin, le dernier volet du manuscrit est consacré aux essais *in situ*, de longue durée, où diffusion d'eau et comportement en fluage sont étudiés de manière conjointe ou couplée. Des évolutions comportementales dues aux aspects hygroscopiques et viscoélastiques sont mises en évidence sur des éprouvettes classiques, avant de mettre en lien l'aspect diffusif et mécanique à long terme à travers éprouvettes et des bancs d'essais conçus spécifiquement pour les caractérisations couplées.

# Chapitre 1 : Contexte industriel et positionnement scientifique

L'allègement des dispositifs de récupération d'énergie en milieu marin ou des navires passe par l'utilisation de matériaux composites, souvent basés sur une résine époxy. Si ceux-ci résistent à la corrosion, ils présentent toutefois quelques inconvénients comme une sensibilité à l'eau liée au caractère hydrophile du polymère. L'étude de la durabilité de ces matériaux est donc primordiale, d'autant plus que ces matériaux et structures sont soumis à des chargements mécaniques continus qui sont sources d'endommagement à long terme. Ce chapitre posera les bases du contexte industriel dans lequel cette thèse s'est déroulée mais également des travaux sur lesquels cette étude s'est reposée. En effet, le vieillissement des composites en milieu marin a été largement étudié ces dernières décennies. Pourtant, l'étude de l'influence de la diffusion d'eau, combinée à un chargement mécanique, appelé couplage hygromécanique, reste quant à elle peu abordée, particulièrement pour des chargements mécaniques à long terme du type fluage.

---

Chapitre 1 : Contexte industriel et positionnement scientifique .....	15
1. Enjeux industriels et verrous techniques : les polymères & composites dans les énergies marines et le naval .....	16
1.1. Les énergies marines renouvelables : un secteur en essor .....	16
1.1.1. Transition énergétique & développement de la filière renouvelable .....	16
1.1.2. Les EMR à l'image de l'éolien offshore, le vent en poupe .....	17
1.1.3. La présence des composites dans les énergies marines renouvelables .....	20
1.2. L'industrie navale : des sports & loisirs à la défense .....	22
1.3. Présentation du projet CEAUCOMP .....	23
2. Etat de l'art & positionnement scientifique.....	24
2.1. Vieillissement des matériaux composites en milieu marin.....	24
2.1.1. Diffusion d'eau au sein des polymères .....	25
2.1.2. Influence du vieillissement sur les composites à matrice époxy.....	29
2.2. Comportement mécanique à long terme .....	31
2.2.1. Modélisation du comportement à long terme.....	32
3. Etudes sur la viscoélasticité .....	37
3.1. Principe de Superposition Temps-Température .....	41
3.2. Couplage hygromécanique .....	43
3.2.1. Aspect expérimental .....	43
3.2.2. Approche numérique du couplage hygromécanique .....	45
4. Conclusion du chapitre .....	50
Références bibliographiques du chapitre 1 .....	51

# 1. Enjeux industriels et verrous techniques : les polymères & composites dans les énergies marines et le naval

## 1.1. Les énergies marines renouvelables : un secteur en essor

### 1.1.1. Transition énergétique & développement de la filière renouvelable

Cette section ne vise pas à prendre part dans un sujet qui dépasse le cadre de ces travaux de thèse, mais de positionner le contexte politique et économique qui gravite autour du domaine d'application de ce projet, pour mettre notamment en évidence l'évolution des filières énergétiques renouvelables.

La transition énergétique et les défis climatiques sont au cœur des débats nationaux et internationaux, notamment à travers des successions de COP (Conférences des Parties). Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de trouver des sources d'énergies non fossiles, les moyens de production d'électricité renouvelables sont plus que jamais mis en lumière.

La trajectoire française, notamment depuis 2015 avec la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (LTECV) [1], avait pour principaux objectifs de réduire ses émissions de gaz à effet de serre, sa consommation énergétique, et de rééquilibrer le mix énergétique en diminuant la part du nucléaire à 50% en 2025 et en portant la part des énergies renouvelables à près d'un tiers (32%) de la consommation finale brute d'énergie en 2030.

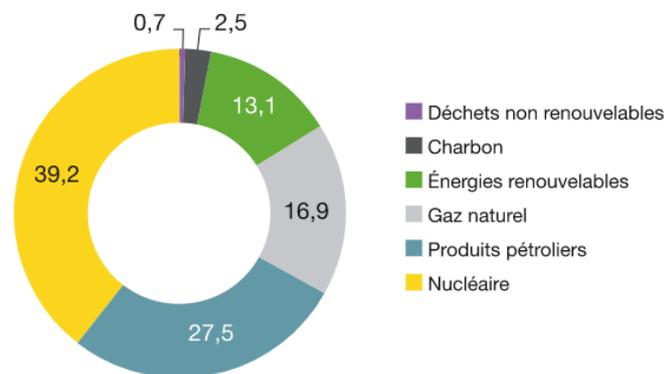


Figure I - 1 : Consommation d'énergie primaire par type d'énergie en 2020 [2]

En 2020, la part des énergies renouvelables était de 13,1% comme présentée sur la Figure I - 1, composée à majorité d'hydraulique renouvelable. Ces installations sont principalement installées dans le quart Sud-Est de la France où près de 90% de ce type d'énergie est produite à travers différents types de centrales (de lac, au fil de l'eau, éclusées) d'après le bilan électrique 2019 publié par RTE [3]. Parallèlement, depuis 2006, la part de l'éolien, encore très peu développé en France, s'accroît, pour devenir la 2<sup>ème</sup> source de production d'énergie renouvelable. La Figure I - 2 rend compte de cette évolution.

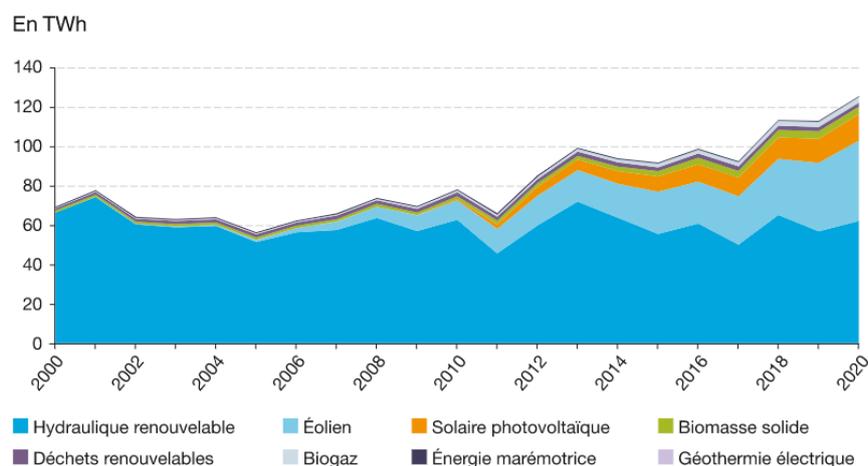


Figure I - 2 : Evolution de la production brute d'électricité renouvelable par filière [2]

Avec 16,5 GW de capacité installée en 2019, la filière éolienne française est la 4<sup>ème</sup> en Europe derrière l'Allemagne (60,8 GW), l'Espagne (25,7 GW) et le Royaume-Uni (23,9 GW), principalement concentrée dans le Nord-Est de la France. Cependant, l'expansion de cette filière, uniquement terrestre (jusqu'en 2017), est limitée par des contraintes géographiques et démographiques. La fin de cette décennie a été un tournant pour la filière de l'éolien à travers une nouvelle trajectoire prise, non pas terrestre, mais marine. Désormais, l'éolien fait partie intégrante des énergies marines renouvelables et les projets qui y sont associés, sont d'envergures. Ceux-ci sont présentés dans la section suivante.

### 1.1.2. Les EMR à l'image de l'éolien offshore, le vent en poupe

Les énergies marines renouvelables, ou EMR, regroupent les différents dispositifs de récupération d'énergies, évoluant en environnement marin. On retrouve les technologies suivantes :

- **L'éolien en mer (ou *off-shore*)**, utilisant l'énergie cinétique du vent, convertie en énergie mécanique par l'ensemble pale-rotor, puis en énergie électrique via l'arbre de la nacelle, relié à un alternateur. Sur cette technologie éolienne, on retrouve deux applications principales :
  - o **L'éolien posé**, pour des fonds marins allant jusqu'à 50 mètres. On retrouve actuellement, trois types d'installation, schématisés sur la Figure I - 3 :
    - Les structures monopieux pour des profondeurs allant jusqu'à 30 mètres, représentant la quasi-totalité des constructions d'éolienne off-shore. Ce type de construction sera notamment utilisé pour le parc éolien de Saint-Nazaire (80 éoliennes) en 2022.
    - Les structure de type « jackets », s'inspirant des technologies pétrolières, pouvant évoluer à des profondeurs légèrement supérieures.
    - Les installations dites en béton gravitaire, avec une structure en béton armé et remplie de ballast, posé sur le fond marin. Le parc éolien de

Fécamp (Normandie) a notamment utilisé cette technologie, présentant des avantages pour le transport en mer des éoliennes.

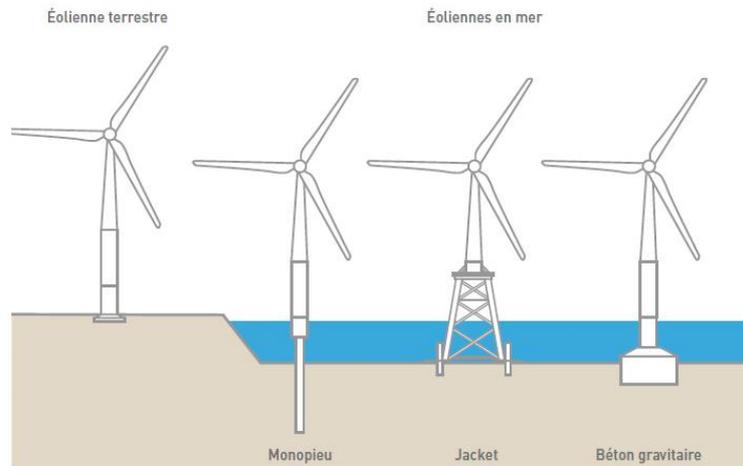


Figure I - 3 : Types d'installations d'éoliennes off-shore posées

- **L'éolien flottant**, s'affranchissant de cette contrainte bathymétrique, peut évoluer à des fonds marins supérieurs. Dans cette configuration, l'éolienne est stabilisée par des lignes de mouillage en fibres synthétiques, reliées à des ancrages au fond de l'environnement marin.



Figure I - 4 : Plateforme d'essais SEM-REV au large du Croisic (44) avec Floatgen

La première éolienne flottante française a vu le jour en 2017 en région nazairienne, avec le prototype « Floatgen » de 2 MW, placé sur la plateforme flottante « Ideol » sur le site expérimental Sem-Rev de l'Ecole Centrale de Nantes.

- **L'hydrolien** se base sur l'énergie cinétique au sein des courants (marins ou fluviaux). Les hydroliennes sont donc placées au fond de l'environnement aquatique afin de capter ces flux permettant ainsi, au même titre que pour les éoliennes, de mouvoir les pales et d'actionner le générateur produisant ainsi de l'énergie électrique. L'avantage de l'hydrolien

par rapport à l'éolien est de bénéficier d'une ressource naturelle inépuisable et toujours présente.

D'autres types d'EMR sont également utilisés, comme **l'énergie marémotrice** qui fonctionne sur le même principe que l'hydrolien, en se servant de turbines posées sur le fond marin et qui sont actionnées au fil des marées montantes et descendantes. On retrouve notamment ces dispositifs en zone portuaire ou estuaires, sujets à de forts marnages. Dans la dernière zone citée (estuaire), on pourrait par ailleurs voir dans les prochaines années l'arrivée de **centrales osmotiques**, exploitant la différence de salinité entre les fleuves d'eau douces et la mer ou l'océan dans lesquels ils se déversent. Plus loin des côtes, **l'énergie houlomotrice**, utilisant l'énergie cinétique de la houle est également en phase d'expérimentation avec différents prototypes dans la baie d'Audierne ou sur la plateforme Sem-Rev (SEAREV) [4][5].

Parmi les technologies mentionnées ci-dessus, c'est bel et bien l'éolien off-shore qui connaît un essor particulier. En effet, les technologies éoliennes en mer, bien que plus coûteuses que les éoliennes terrestres, du fait de leur installation (forage, raccordement électrique, transport) et leur maintenance, présentent toutefois de nombreux avantages. Tout d'abord, elles ont accès à un vent plus puissant et régulier que pour l'éolien terrestre et de ce fait, présentent un facteur de charge plus élevé.

Ce facteur de charge correspond au rapport entre le nombre d'heures de fonctionnement à pleine puissance de l'éolienne et le nombre d'heures théoriques d'une année, à savoir 8760 heures. Alors qu'il est d'environ 25% sur terre ferme (France), il a été estimé à 38% sur les fermes offshores européennes par WindEurope, tandis que le rapport du GWEC (Global Wind Energy Council) indique une fourchette entre 29 et 48% au niveau mondial.

En France, de nombreux appels à projets (AAP) voient le jour avec en fer de lance les Pays de Loire, la Normandie et la Bretagne, où les premiers parcs sont en cours d'installation ou vont l'être très prochainement. Ces projets font partie de la programmation pluriannuelle de l'énergie (PPE) qui fixe la trajectoire de l'éolien et donc de l'éolien off-shore, l'objectif étant d'atteindre d'une capacité de 2,4 GW en 2023 et 5 GW en 2028 (flottant et posé confondu), en partant du plus bas de l'échelle.

Le premier AAP, lancé en 2012 concerne les parcs de Fécamp (498 MW), Courseulles-sur-Mer (450 MW), Saint-Nazaire (450 MW) et Saint Brieuc (496 MW). Sur chacun de ces parcs, des éoliennes de 6 MW ont été prévues. Dans un second AAP, les parcs de Dieppe-Le-Tréport et des îles d'Yeu et de Noirmoutier représentent près d'1 GW supplémentaire. En ramenant cela à la consommation d'électricité française, ces parcs permettraient d'en couvrir 2,5% [6].

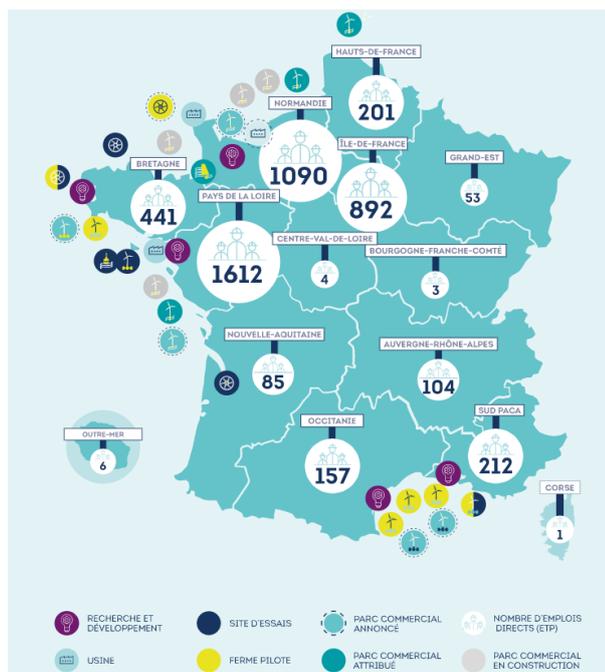


Figure I - 5 : Emplois générés en France par les énergies renouvelables en mer

La Figure I - 5 présente les emplois générés par les énergies marines renouvelables en 2021, d'après le rapport de l'Observatoire des Energies de la Mer [7]. Avec la construction des parcs éoliens à Saint-Nazaire (Pays de Loire), Saint-Brieuc (Bretagne) et Fécamp (Normandie), les investissements dans les énergies marines ont été multipliés par 15 et le nombre d'emplois a presque triplé sur les 5 dernières années.

Ces travaux s'appliquent principalement aux technologies éoliennes et hydroliennes, dans lesquelles on peut retrouver des composites principalement au niveau des pales, comme expliqué dans la section 1.1.3.

### 1.1.3. La présence des composites dans les énergies marines renouvelables

Evoluant en milieu marin, les dispositifs de récupération d'énergie en mer sont soumis à des conditions sévères environnementales (en termes d'humidité et de salinité) et de service. En effet, les éoliennes fonctionnent pour des vents compris entre 2 et 11 sur l'échelle de Beaufort, soit entre 10 km/h (3 m/s) et 90 km/h (25 m/s). Sur la Figure I - 6, on peut observer les différents régimes de fonctionnement des éoliennes. Ainsi, celles-ci peuvent être mises en rotation à partir de 10 à 15 km/h, mais ne fonctionnent qu'à plein régime à 45 km/h (12 m/s). Enfin, les rotors, actionnés par une girouette, se coupent aux alentours 90 km/h en se positionnant face au vent pour préserver l'intégrité électromécanique de la structure.

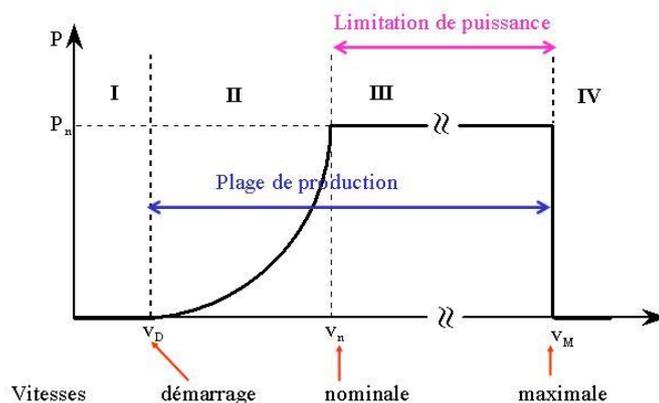


Figure I - 6 : Régimes de fonctionnement des éoliennes

De ce fait, le choix des matériaux utilisés pour résister à ces conditions durant une durée de vie estimée entre 25 et 30 ans, est primordial pour équiper ces « moulins à vent XXL ».

A Saint-Nazaire, ce sont 80 éoliennes Haliade 6 MW de 125 m de hauteur (dont 100 m au-dessus de l'eau), composée de 3 pales de 73,5 mètres de long, qui verront le jour courant 2022. La masse des composants est répartie de la manière suivante : 32,5 tonnes par pale, 360 tonnes pour l'ensemble nacelle et génératrice et 400 tonnes pour le mat. C'est donc plus de 850 tonnes de matériaux nécessaire à la fabrication de chacune de ces éoliennes, 1500 tonnes si l'on prend en compte les fondations associées [8].

Sur ce type de structure, on retrouvera principalement de l'acier pour la partie mat et nacelle, revêtues de peintures anticorrosion, assurant la tenue mécanique et une stabilité accrue, afin de limiter les phénomènes de résonances induits par le vent [9] ou les vagues [10] pouvant interagir avec la structure métallique et ses fondations.

Les pales quant à elles sont composées de différents matériaux, principalement tournés autour de matériaux composites. Ceux-ci résistent à la corrosion et présentent un rapport masse / propriétés mécaniques très intéressant [11]. Comme schématisé sur la Figure I - 7, le matériau composite est constitué d'une matrice (ici en gris clair) et de renforts (en noir). Alors que ces derniers confèrent les bonnes propriétés mécaniques du composite, la matrice assure la cohésion entre les fibres [12][13].

Dans le cadre des EMR, on retrouve principalement des fibres synthétiques, qui ne sont pas sujettes à un vieillissement humide comme peuvent l'être les fibres naturelles [14][15][16]. Au sein de la famille des fibres synthétiques, on retrouve les fibres de verre, qui représentent 90% des composites utilisés dans une pale tandis que les 10% restants sont attribués à l'utilisation de fibres de carbone, présentant de meilleures propriétés mécaniques mais également un coût supérieur [17].

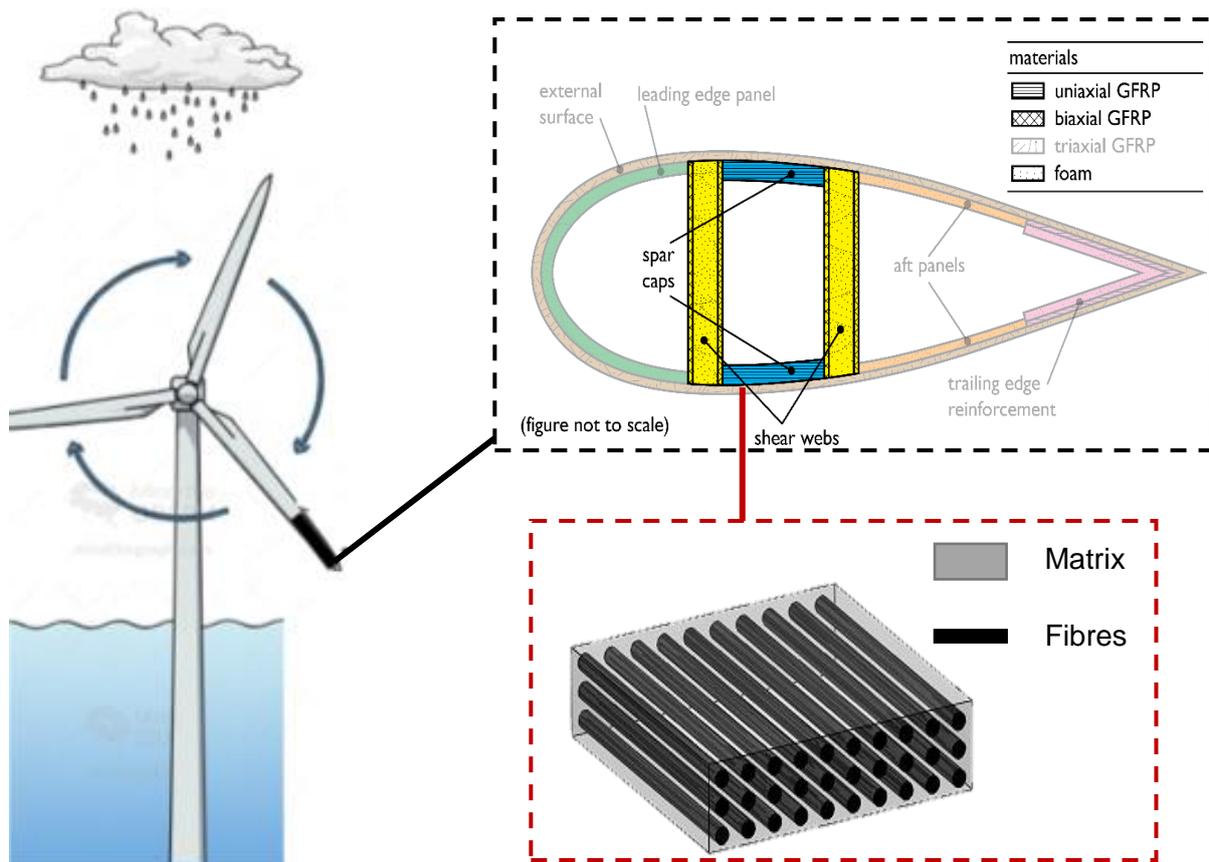


Figure I - 7 : Représentation des matériaux composites utilisés pour les pales d'éolienne

Dans le cadre de cette thèse, on ne s'intéressera pas spécifiquement aux structures EMR, mais bel et bien aux matériaux qui les composent et que l'on retrouve dans le domaine naval dont les spécificités sont présentées dans la section ci-après.

## 1.2. L'industrie navale : des sports & loisirs à la défense

L'apparition des pièces en composite en milieu marin ne se limite pas aux énergies marines renouvelables. Un des secteurs en essor ces dernières années n'est autre que le secteur naval dans lequel on peut les retrouver sous différentes formes, pour des applications bien précises. En effet, si l'allègement et la résistance à la corrosion sont les principales qualités des matériaux composites, on peut également apprécier les bonnes propriétés acoustiques, recherchées dans le domaine de la défense pour les sous-marins nucléaires [18][19][20].

D'autre part, hors de l'eau, ou de manière semi-immergée, les foils inondent le marché de la voile et des sports de glisse. S'ils étaient encore peu utilisés au début du siècle, la maîtrise technologique liée à la mise en œuvre de pièces composites complexes a permis l'essor de ces bras sous-marins. Ces foils permettent notamment de diminuer les zones de contact eau/structure et de ce fait, d'optimiser la vitesse de la structure à des régimes de vent plus faibles. Ainsi, différents sports ont émergés par la naissance et la démocratisation du foil : le

kite-foil, le wing-foil reprenant le concept du kitesurf et du wingsurf (planche à voile) ou plus simplement le surf-foil ou paddle-foil sans la partie voilerie [21].

Sur des plus grosses structures, de 60 pieds et plus, on retrouve également ces foils sur les IMOCA (International Monohull Open Class Association) du Vendée Globe depuis 2016, illustrés sur la Figure I - 8.



*Figure I - 8 : IMOCA l'Occitane d'Armel Tripon et ses foils en composites (en jaune sous la coque) / ©Pierre Bouras : L'Occitane en Provence*

On retrouve des sollicitations mécaniques multiaxiales importantes (vibrations, chocs, etc.) nécessitant une conception, une mise en œuvre et une utilisation de matériaux composites à hautes performances [22]. Là encore, une meilleure compréhension des phénomènes couplés (eau et chargement mécanique) est à apporter.

Afin de mieux comprendre dans quel cadre s'est déroulée cette thèse, la section suivante définira l'environnement industriel, les verrous techniques et les objectifs fixés pour apporter des réponses.

### 1.3. Présentation du projet CEAUCOMP

L'objectif de ce projet est de poursuivre, dans le cadre d'un projet cofinancé par l'ONR (Office of Naval Research), les travaux de Corentin Humeau afin de continuer l'étude du couplage hygromécanique et développer des modèles prédictifs pour des matériaux composites en conditions couplées. Le couplage ici résulte en l'exposition simultanée du composite à l'immersion dans l'eau et à un chargement mécanique. Ces deux sollicitations accélèrent le développement de l'endommagement par rapport à des conditions non-couplées prises en compte classiquement aujourd'hui (vieillesse hydrique suivi d'un chargement mécanique).

Le projet CEAUCOMP (modélisation du Couplage entre diffusion d'EAU et comportement mécanique de matériaux COMPosites) a bénéficié d'un financement RFI WEAMEC, soutenu par la CARENE de Saint-Nazaire. Il associe également deux partenaires académiques, l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) et l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER).

## 2. Etat de l'art & positionnement scientifique

Cette partie vise à positionner les travaux de recherche menés dans ce projet vis-à-vis de la littérature. Il convient de poser les bases scientifiques sur lesquelles ces travaux se sont reposés, au même titre que les manques qui nous ont motivés à travailler sur certains aspects expérimentaux et numériques.

La première partie de cette synthèse bibliographique couvre la thématique du vieillissement des matériaux composites (à matrice époxy) en commençant par l'aspect diffusif, et les répercussions de la diffusion d'eau sur ces polymères renforcés et leurs comportements physico-chimique et mécanique. Différents modèles diffusifs sont ainsi présentés et mis en lien avec des hypothèses de nature chimique pour expliquer les phénomènes de transports des molécules d'eau au sein de la matrice époxydique. Les interactions environnement/polymère seront détaillées afin d'avoir une vision globale des différents types de vieillissement pouvant affecter les matériaux d'étude.

La seconde partie de la synthèse est portée sur l'aspect mécanique à long-terme et la viscoélasticité des matériaux polymères et composites. Sont mis en évidence les travaux portés sur le fluage et la rhéologie de ces matériaux, tout en étudiant l'aspect prédictif et comportement à long terme.

Enfin, la dernière section du chapitre bibliographique couvre différentes études expérimentales et numériques menées sur le couplage hygromécanique appliquées à ces matériaux ou à des matériaux semblables, afin de mieux appréhender la méthodologie retenue pour étudier cette thématique complexe.

### 2.1. Vieillissement des matériaux composites en milieu marin

Pendant leur mise en service, les composites sont soumis à des facteurs environnementaux (milieu, conditions de service) qui peuvent altérer leur durabilité via une modification des propriétés physiques ou chimiques [23]. On parle ici de vieillissement. Il est possible de distinguer différents types de vieillissements qui affectent principalement la matrice (époxy dans le cas de cette étude) à travers des modifications structurales spécifiques.

Le vieillissement physique de manière générale peut se traduire par une altération des propriétés d'utilisation du composite sans modification chimique à l'échelle moléculaire ou macromoléculaire. Différents phénomènes peuvent être à l'origine. Les phénomènes de transport via l'absorption de solvant (diffusion d'eau, détaillée dans la section suivante) ou la migration d'adjuvants (perte de masse) sont source de vieillissement. Celui-ci se traduit généralement par un gonflement du polymère et par une plastification du réseau qui engendre des modifications du comportement mécanique du composite [24][25][26][27]. On observe fréquemment une diminution de la température de transition vitreuse ou  $T_g$ , comme exposé sur la Figure I - 9, marqueur de cette plastification.

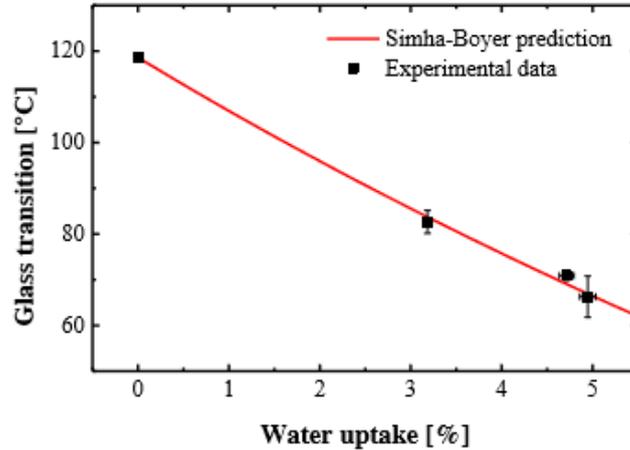


Figure I - 9 : Evolution de la température de transition vitreuse de la résine époxy LY556 par Humeau [28]

Une première explication serait l'apparition d'une modification de la structure de la macromolécule dans le temps (volume libre, orientation des chaînes et relaxation de contrainte). On parle de relaxation structurale ou de vieillissement par relaxation structurale (VRS). Les travaux de thèse de Elkebir [29] indiquent que le VRS ne conduit pas forcément à une diminution des propriétés mécaniques, et qu'en optimisant ce vieillissement, il est possible d'obtenir des propriétés élastiques supérieures au même titre qu'une augmentation de la contrainte au haut seuil de plasticité [30][31]. Il est important de noter que ce type de vieillissement ne conduit pas à une modification de la structure chimique mais consiste uniquement en une réorganisation interne des chaînes macromoléculaires, et est directement lié au volume libre du matériau.

Le vieillissement chimique regroupe toutes les interactions ayant lieu entre le milieu environnant et la structure macromoléculaire. On peut citer l'hydrolyse [32][33], interaction irréversible provoquée par l'absorption de solvant ou encore l'oxydation sous l'effet de températures élevées ou rayonnements UV, qui peuvent également modifier à la fois le comportement diffusif, comme mis en évidence dans les travaux de Wong et al [34] ou le comportement mécanique.

Enfin, le vieillissement mécanique correspond à l'ensemble des chargements subis par le matériau d'étude pendant sa durée de vie (fluage, fatigue) [35]. On se focalisera dans cette étude au phénomène de fluage, c'est-à-dire la réponse du comportement mécanique d'un matériau composite soumis à une charge constante dans le temps.

### 2.1.1. Diffusion d'eau au sein des polymères

Lorsqu'un matériau à matrice polymère est soumis à un environnement aqueux (air humide / immersion), s'en suit un phénomène de transport des molécules d'eau au sein de la matrice organique hydrophile. Crank définit ce transport comme un mouvement moléculaire aléatoire [36]. Pour apporter des précisions supplémentaires, ce mouvement aléatoire dans la matière se produit dans ce qui est appelé le « volume libre » (ou dans les cavités du matériau). Ce volume tridimensionnel peut être défini comme le volume non occupé par la matière, ou encore comme

la différence entre le volume total du polymère et le volume réellement occupé par les molécules, d'après Adamson [37], McKague et al [38] ou encore Flory [39].

Les molécules de solvant vont donc pouvoir se déplacer au sein de ce volume, privilégiant les sites polaires (amines notamment et hydroxyles pour les résines époxydiques), présentant une affinité particulière en créant des liaisons hydrogènes entre site polaire et molécules d'eau [40][41]. Certains auteurs, comme Zhou et Lucas [42], vont plus loin dans cette analyse chimique en proposant deux types d'eau, définies par des critères énergétiques. En effet, le premier type d'eau, dite de « type I », correspondrait à des molécules faiblement liées au réseau macromoléculaire par le biais de liaisons hydrogènes simples. Caractérisée par une énergie d'activation plus élevée, l'eau de « type II », conduirait à une réticulation plus importante, en formant de multiples liaisons hydrogènes, à travers des clusters d'eau plus difficiles à extraire du polymère lors des phases de séchage. Ces constats ont été mis en évidence à partir d'essais de spectroscopie RMN du proton (Résonance Magnétique Nucléaire) montrant un double pic dans les spectres, pour l'attribution du pic de l'eau.

#### 2.1.1.1. Cinétiques de diffusion d'eau et modèles associés

Afin d'évaluer l'influence de la diffusion d'eau sur un matériau ou une structure, il est souvent nécessaire d'introduire une notion temporelle qui permet de ramener l'évolution gravimétrique à un temps donné. Ainsi, on peut noter  $C(t)$  la teneur en eau macroscopique définie par l'équation (I-1)

$$C(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (\text{I-1})$$

avec  $m(t)$  la masse à l'instant  $t$  et  $m_0$  la masse initiale du matériau ou de la structure dont on suit l'évolution gravimétrique. Pour les matériaux polymères renforcés ou non de fibres synthétiques, on constate différents types de cinétiques de diffusion. Ces cinétiques sont illustrées sur la Figure I - 10, issue des travaux de thèse de Mercier [43], basés sur ceux de Weitsman [44].

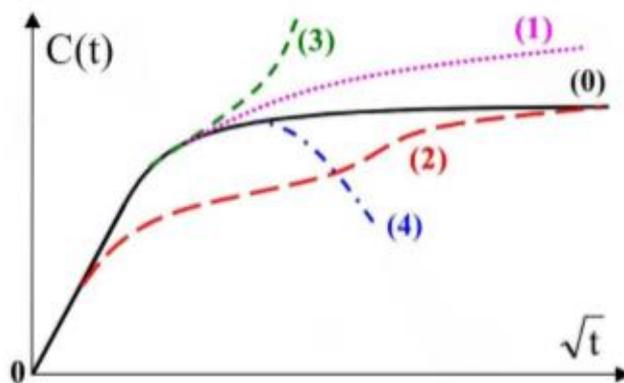


Figure I - 10 : Cinétiques de diffusion rencontrées dans les polymères [44]

Sur cette figure, Weitsman met en évidence différentes cinétiques de sorption issues de mesures récupérées sur polymères et composites. La courbe (0) représente une cinétique de diffusion dite fickienne (issue d'un modèle de Fick), mettant en lumière la notion de plateau de saturation. La courbe (1) suit la courbe du modèle de Fick mais ne présente pas de saturation, alors que la courbe (2) retrace une évolution gravimétrique par palier. Ces courbes, présentant des anomalies de diffusion ont fait l'objet de nombreux travaux et d'hypothèses physico-chimiques, basées sur le type d'eau (liée ou non liée) et la probabilité que celle-ci passe d'un état libre à un état lié. Des modèles de type Dual-stage Fick ou de Langmuir, mis en lumière respectivement dans les travaux de Loh et al [45] et Carter, Kibler et al [46], permettent de simuler ces comportements diffusifs. Puis, d'autres évolutions sont possibles, comme sur la courbe (3) où une augmentation drastique de la teneur en eau est observable. Ce type de comportement diffusif est généralement lié à la présence d'un chargement mécanique et d'endommagement comme exposé dans les travaux de Humeau et al [47] ou lié à la mise en œuvre de la résine notamment, comme indiqué dans l'étude de Gupta et al [48]. Enfin la courbe (4) rend compte d'une dégradation chimique de la matrice polymérique à travers du lessivage découlant de réaction d'hydrolyses cassant les chaînes macromoléculaires.

Pour des résines époxy, et leur composite associé, on retrouve très majoritairement des évolutions gravimétriques se rapprochant des courbes (0) et (1). Ainsi, la suite de l'étude bibliographique se concentrera uniquement sur les modèles de Fick et Dual-stage Fick permettant de simuler ce type de comportement diffusif.

#### 2.1.1.2. Modèle de Fick

Le modèle de Fick fait l'analogie à un transfert de chaleur [49], explicité par Fourier, pour représenter un déplacement de matière. Ainsi, la première loi de Fick, relie le flux de matière (massique)  $J$  à la teneur en eau locale  $c$  du matériau, dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, par :

$$J = -D \overrightarrow{\text{grad}} c \quad (\text{I-2})$$

où  $J$  est exprimé en  $[\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ ,  $D$  représente le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau (en  $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ ) et  $c$  la concentration en eau locale (en  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ ).

La seconde loi de Fick concerne la conservation de la matière dans le temps :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} J \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas de diffusion sur des plaques de faible épaisseur, en négligeant les effets de bord, une diffusion unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur (direction  $z$  dans la suite) peut être ici considérée, *i.e.*  $D_x = D_y = 0$ . De ce fait, le problème 1-D de Fick à résoudre peut-être écrit, en combinant les équations (I-2) et (I-3) :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_z \cdot \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{I-4})$$

Associé aux conditions initiales et limites suivantes:

$$c(z, t) = 0 \quad \text{pour} \quad 0 < z < e \text{ à } t = 0$$

$$c(z, t) = C_{sat} \quad \text{pour} \quad z = \{0, e\} \text{ à } t \geq 0$$

avec  $e$  l'épaisseur de la plaque considérée. La solution analytique à ce problème, donnée par Crank est la suivante:

$$C(t) = C_{sat} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2} \right] \right) \quad (\text{I-5})$$

où  $C_{sat}$  est la capacité maximale d'absorption du matériau, correspondant au plateau de saturation proche de 5% visible sur la Figure I - 11.

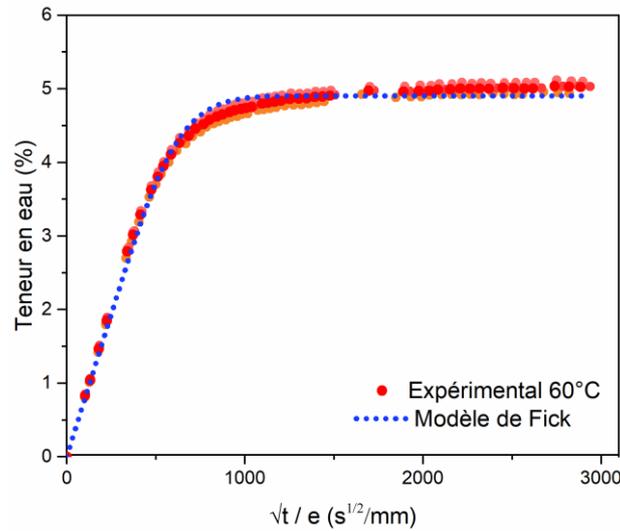


Figure I - 11 : Comparaison entre suivi gravimétrique expérimental et modèle de Fick (résine époxy LY556 à 60°C)

### 2.1.1.3. Modèle Dual-Fick

Le modèle Dual-stage Fick ou Dual-Fick résulte d'une combinaison de deux modèles de Fick, pour représenter un comportement diffusif ne présentant pas de plateau de saturation. L'hypothèse principale de ce modèle repose sur le postulat que deux types de diffusion sont en compétition durant le vieillissement du matériau en milieu humide, avec des cinétiques et

capacités maximales d'absorption spécifiques. Mathématiquement, ce modèle consiste en une addition de deux modèles de Fick présentant chacun un couple de paramètres  $D_i$  et  $c_i$ . Ainsi, pour un modèle Dual-Fick, la solution analytique du problème, dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle dans une plaque mince d'épaisseur  $e$ , l'équation (I-5) devient :

$$C(t) = \sum_{i=1}^2 \left[ C_{si} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \right) \right] \quad (\text{I-6})$$

Placette *et al.* postulent qu'un premier processus de diffusion correspond à un déplacement des molécules d'eau dans le volume libre du matériau tandis que le second est relié à un mécanisme réactionnel entre ces molécules d'eau et le réseau macromoléculaire *a priori* irréversible [50]. On retrouve également ce type de diffusion pour des résines ou adhésifs époxy, comme présenté sur la Figure I - 12 à travers les travaux de thèse de Grangeat [51].

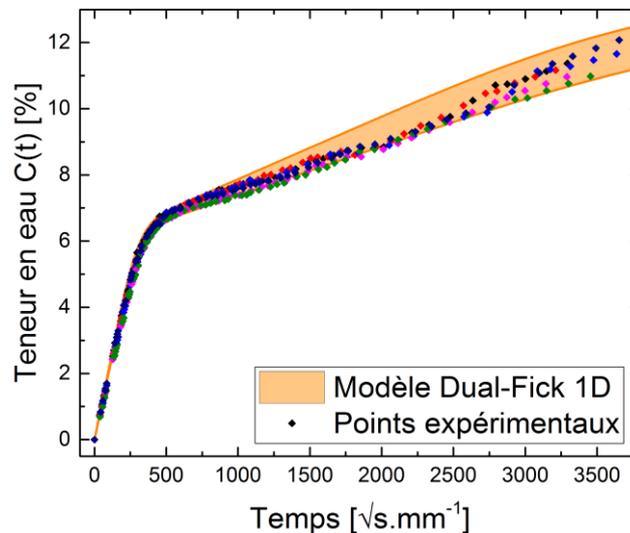


Figure I - 12 : Suivi gravimétrique à 40°C et modèle Dual Fick associé pour un adhésif époxy par Grangeat [51]

Si d'autres modèles diffusifs existent, tels que le modèle de Langmuir, ou des dérivés (Carter-Kibler) de ces modèles présentés précédemment, on constate une utilisation fréquente du modèle de Fick linéaire ou du modèle Dual-Fick dans le cas d'une cinétique de sorption ne présentant pas de plateau de saturation.

Une fois l'aspect diffusif introduit aux côtés des différents types de vieillissement pouvant intervenir lors d'une immersion prolongée, la section suivante met en lumière les différentes conséquences pouvant toucher les matériaux composites à matrice époxy.

### 2.1.2. Influence du vieillissement sur les composites à matrice époxy

Lorsqu'il est question d'étudier la durabilité des matériaux composites en lien étroit avec une immersion ou une exposition à un environnement humide, un des premiers aspects quantifié est

généralement d'origine mécanique. Que ce soit en traction ou en flexion, les études menées dans la littérature relient souvent la durabilité à une notion d'intégrité structurelle qui découle directement de la tenue mécanique des matériaux étudiés.

Les travaux de Tual [52], sur une résine époxy ont mis en évidence une diminution du module d'élasticité et de la résistance à traction dès les premiers jours d'immersion, puis une stabilisation de ces propriétés mécanique après 3 semaines, comme le montre la Figure I - 13. Il a également montré des diminutions des contraintes à ruptures sur des stratifiés carbone/époxy [+/-45] réalisés par infusion et préimprégnés. On retrouve des évolutions similaires dans les travaux de Perreux et al. [53] effectués sur un composite verre/époxy [+/-55], Garcia-Espinel et al.[54] ayant recensé des données sur des composites verre/vinylester, verre/polyester et verre/époxy ou encore Poodts et al. [55] sur des stratifiés verre/époxy également. Ainsi, il est reconnu que l'eau, sous forme liquide ou vapeur, peut modifier le comportement mécanique des polymères époxydiques et leurs composites associés (selon l'empilement des fibres bien entendu). Pour autant, cette modification du comportement mécanique n'est pas toujours néfaste. En effet, il est souvent constaté une augmentation de la déformation à rupture que l'on peut relier à une relaxation structurale engendrée par l'absorption d'eau.

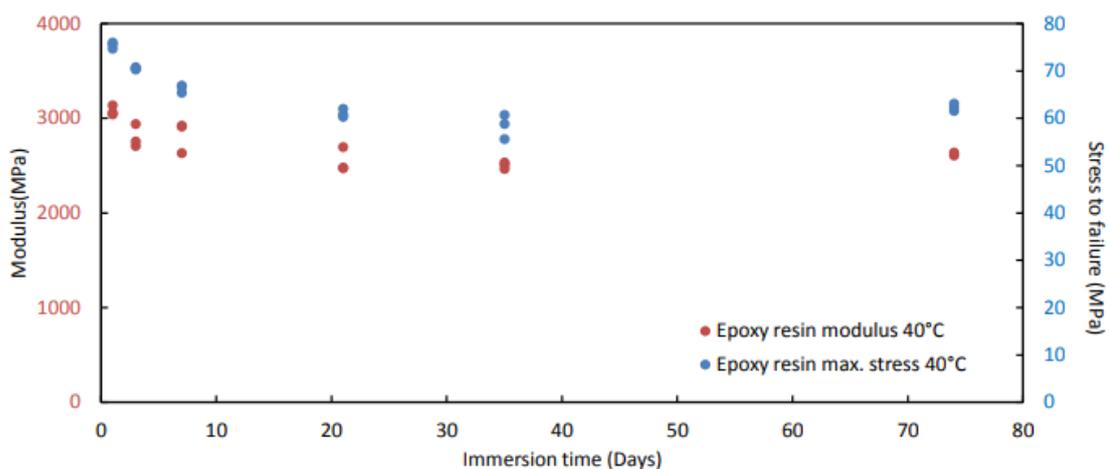


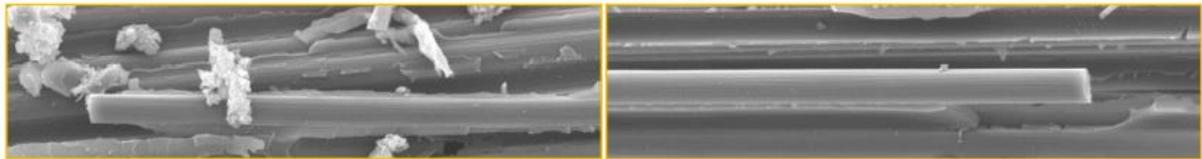
Figure I - 13 : Evolution du module et de la résistance à rupture en fonction du temps d'immersion par Tual [52]

Le marqueur de ce vieillissement humide est généralement la plastification, décrite dans les travaux de Le Guen et al. [26], Bouvet et al. [27] ou encore De'Neve et al.[25]. Cette plastification, phénomène réversible induit par la diffusion d'eau va principalement diminuer la contrainte maximale du matériau à travers une modification structurale du polymère.

La matrice n'est pas le seul constituant affecté par le vieillissement humide. Effectivement, l'eau a également un rôle important sur le comportement mécanique des matériaux composites à travers une influence sur l'interface fibre/matrice. Plusieurs auteurs comme Joshi et al [23], Zafar et al [56] ou encore Weitsman et al [57] l'ont mis en évidence dans leur travaux. En effet, selon l'ensimage des fibres, traitement chimique visant à améliorer la mouillabilité des fibres et assurant une tenue mécanique supérieure, différents phénomènes peuvent apparaître suite à

un vieillissement humide. Tout d'abord, il est important de préciser que l'interface fibre/matrice est une zone propice au développement de contraintes, d'origine mécanique ou hygroscopique, comme le souligne Joliff notamment dans différents travaux [58][59]. Ainsi, il est possible d'observer un endommagement, sans même une action mécanique extérieure, comme dans les travaux de Bezzou qui a appliqué des conditions hygrothermiques cycliques à des composites NCF carbone/époxy dans ses travaux de thèse [60]. Ces constats sont en accord avec l'étude de Bao et al [61] qui ont également montré des fissures à l'interface fibre/matrice de composites soumis à une immersion prolongée.

L'étude des faciès de rupture permet également de rendre compte de l'influence de l'eau sur l'interface fibre/matrice, notamment sur les composites  $[90^\circ]$  et  $[+/-45^\circ]$ . Si généralement une rupture cohésive est observée à l'état sain (avant vieillissement), il est possible d'observer une rupture adhésive après vieillissement. Expérimentalement, ces constats se traduisent par des observations de fibres dépourvues de matrice (rupture adhésive), indiquant que la tenue mécanique de l'interface fibre matrice a été affectée à travers une décohésion [57]. On retrouve notamment ces observations dans les travaux de Tual [52], à travers des observations au microscope électronique à balayage (MEB) après essais de traction dans le sens transverse, sur des éprouvettes de composites carbone/époxy infusés comportant 6 plis orientés à  $90^\circ$ . Ces observations, présentées sur la Figure I - 14, ont été réalisées avant et après vieillissement (immersion à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2 mois environ), suite aux essais mécaniques.



*Figure I - 14 : Faciès de rupture de composites carbone/époxy infusés  $[90^\circ]_6$  avant (gauche) et après 2 (droite) mois d'immersion à  $60^\circ\text{C}$*

Si on peut noter la présence de résine sur les fibres de carbone sur la Figure I - 14 à gauche, avant vieillissement, marqueur d'une rupture cohésive, on observe des fibres totalement à nu après 2 mois d'immersion, sur les faciès de rupture des éprouvettes de carbone/époxy, signe d'une rupture adhésive.

Dans la continuité de cette section, la suite de cette étude bibliographique se tourne vers des considérations mécaniques à long terme, à la différence des essais ponctuels effectués à différents stades de vieillissement présentés précédemment.

## 2.2. Comportement mécanique à long terme

Il est nécessaire de garder à l'esprit la notion de durabilité qui cadre cette étude et de manière plus générale, qui s'applique au contexte industriel de ce projet, pour des structures évoluant idéalement plus d'un quart de siècle en environnement marin. Après avoir balayé l'aspect diffusif ainsi que l'influence d'un vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques quasi-statique dans la section précédente, cette partie abordera les méthodes

utilisées pour étudier le comportement mécanique à long terme, d'un point de vue expérimental comme numérique.

Dans un premier temps, cette section visera à définir la notion de comportement à long-terme et les modèles mécaniques qui y sont associés. D'autre part il est important de positionner le cadre de notre étude au cœur de ce vaste sujet. On se concentrera ici principalement à l'étude du fluage des composites et de l'influence de l'eau sur ce comportement. Ce choix s'explique par la volonté d'aborder la thématique du couplage hygromécanique avec l'action mécanique la plus élémentaire possible pour comprendre les phénomènes couplés. Pour autant, un tour d'horizon des méthodes employées pour la modélisation de ce comportement à long terme est proposé.

### 2.2.1. Modélisation du comportement à long terme

Le comportement à long terme de matériaux époxydiques est souvent associé à la notion de viscoélasticité qui relie l'aspect temporel et l'aspect mécanique. Il convient ici de définir le cadre de la viscoélasticité et les liens existants entre viscoélasticité, température et vieillissement humide.

#### 2.2.1.1. Notions de viscoélasticité

L'étude de la viscoélasticité permet de déterminer des lois de comportement pour des matériaux polymères, associant leur déformation suite à une contrainte imposée pour un temps et une température donnée.

Le comportement viscoélastique d'un matériau polymère se situe entre celui d'un solide élastique (solide de Hooke) et d'un liquide visqueux (liquide newtonien). Les paramètres qui vont dicter le comportement du polymère sont la fréquence de sollicitation et la température. Ainsi, pour de faibles températures ou des fréquences de sollicitation élevées, le comportement sera qualifié de vitreux. A l'inverse, à basse fréquence de sollicitation ou température élevée, le polymère se comportera comme un caoutchouc. C'est entre les états vitreux et caoutchoutique que se situe la zone viscoélastique.

Dans le cadre de la viscoélasticité linéaire, il est admis que la réponse d'une combinaison linéaire quelconque de sollicitations sera donnée par une combinaison linéaire identique des réponses. Expérimentalement, si l'on impose une contrainte variable dans le temps suivant une succession d'échelons, on observe une déformation viscoélastique totale correspondant à la somme des déformations provenant de chaque échelon de contrainte. Il s'agit du principe de superposition de Boltzmann mis en évidence sur la Figure I - 15.

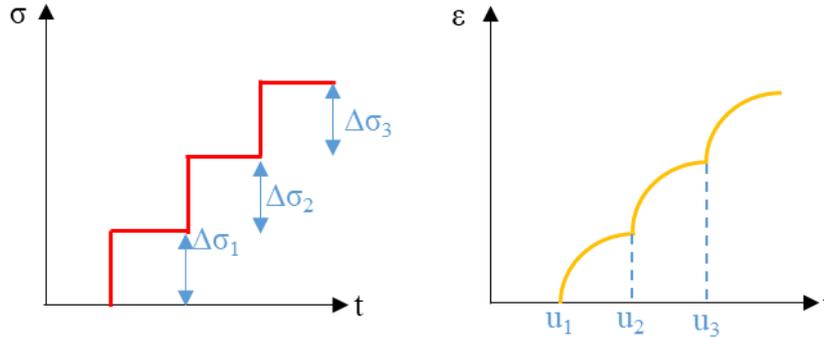


Figure I - 15 : Principe de superposition de Boltzmann

Mathématiquement, ce principe peut s'écrire sous la forme suivante (I-7) :

$$\varepsilon(t) = S_0 \cdot \sigma + \int_0^t S_t(t - \tau) \cdot \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} \cdot d\tau \quad (\text{I-7})$$

avec  $S_0$  correspondant à la complaisance de fluage initiale, définie comme étant la déformation  $\varepsilon(t)$  divisée par la contrainte  $\sigma_0$  appliquée au matériau considéré, et  $S_t$  la complaisance de fluage relative à un temps compris entre  $t$  et  $\tau$ .

Bon nombre des modèles viscoélastiques découlent de cette intégration et des principes thermodynamiques. Historiquement, Schapery est à l'origine de la formulation de plusieurs modèles viscoélastiques pour représenter le comportement en fluage et relaxation de matériaux caractérisés comme viscoélastiques non linéaires [62][63][64].

Cependant, il est nécessaire de détailler en amont les équations liées aux modèles viscoélastiques classiques pour mieux comprendre les complexifications apportées dans la littérature.

#### 2.2.1.2. Modèles viscoélastiques

Afin de représenter le comportement mécanique d'un matériau viscoélastique, il est courant d'utiliser des éléments spécifiques, explicités par la suite. Les instruments classiques des modèles rhéologiques présentent deux comportements caractéristiques et sont présentés sur la Figure I - 16 :

- Le ressort, caractérisé par sa raideur, pour lequel la déformation ne varie pas

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{I-8})$$

- L'amortisseur, pour lequel la déformation dépend du temps

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{I-9})$$



Figure I - 16 : Instruments classiques des modèles rhéologiques : ressort (à gauche) et amortisseur (à droite)

Dans les équations (I-8) et (I-9),  $\sigma$  correspond à la contrainte appliquée,  $E$  au module élastique relatif à la rigidité du matériau et  $\varepsilon$  à la déformation de ce dernier suite à l'application d'une contrainte. On retrouve également le paramètre  $\eta$ , définissant la viscosité du matériau considéré, qui s'exprime  $\eta = \tau E$ , avec  $\tau$  le temps de relaxation du matériau considéré.

De ces éléments constitutifs des modèles viscoélastiques découlent des modèles plus ou moins complexes proposant des combinaisons de ressorts et amortisseurs en parallèle et/ou en série pour représenter le comportement en fluage ou relaxation de matériaux polymères et composites.

### Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell associe en série un ressort et un amortisseur afin de représenter la réponse viscoélastique d'un matériau suite à une sollicitation mécanique.

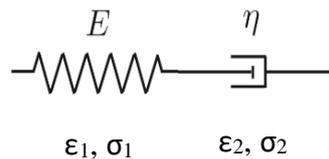


Figure I - 17 : Représentation schématique du modèle de Maxwell

D'après cette représentation, on peut écrire les relations (I-10) et (I-11) suivantes :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (\text{I-10})$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (\text{I-11})$$

En dérivant les équations ci-dessus et en utilisant les équations des éléments constitutifs, on obtient :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (\text{I-12})$$

Pour le cas du fluage où la contrainte est constante, on a donc la relation suivante :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta}t + \varepsilon_0 \quad (\text{I-13})$$

Ce modèle est peu représentatif car, dans la réalité la vitesse de déformation n'est pas constante dans le temps (mis à part dans le cas d'une phase de fluage stationnaire), ce qui n'apparaît pas dans le modèle de Maxwell.

### Modèle de Voigt

Le modèle de Voigt ou Kelvin-Voigt associe en parallèle un ressort et un amortisseur comme présenté sur la Figure I - 18.

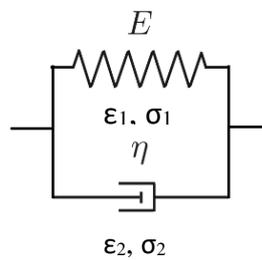


Figure I - 18 : Représentation schématique du modèle de Kelvin-Voigt

Les relations constitutives qui découlent de cette configuration sont :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (\text{I-14})$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (\text{I-15})$$

On obtient donc l'équation (I-16):

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (\text{I-16})$$

Pour le cas du fluage où la contrainte est constante, on a alors:

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} + E\varepsilon(t) = \sigma_0 \quad (\text{I-17})$$

Etant donné que la viscosité s'exprime :  $\eta = \tau E$ , avec  $\tau$  le temps de relaxation et  $E$  le module de Young du matériau considéré, on peut donc réécrire l'équation (I-17) :

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\tau E} \quad (\text{I-18})$$

Cette équation différentielle a alors pour solution l'équation :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{I-19})$$

### Modèles généralisés

Afin de prendre en compte l'étendue de la réponse réelle d'un polymère viscoélastique, certains modèles ne considèrent non pas un temps unique de relaxation mais une distribution des temps de relaxation  $\tau_i$  qui est exprimée dans les modèles généralisés présentant, comme exposé sur la Figure I - 19, des combinaisons de modèles classiques.

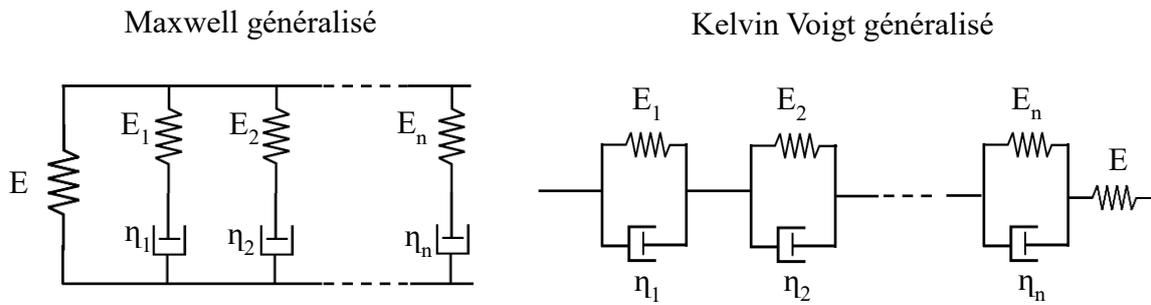


Figure I - 19 : Représentations schématiques des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt généralisés

Ainsi, à la différence des modèles précédents, les modèles généralisés présentent un spectre de temps de relaxation, appelé  $H(\tau)$ , renseignant sur la mobilité moléculaire du polymère considéré et donc relié à la viscosité de ce dernier [65]:

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) d\tau \quad (\text{I-20})$$

D'après Findley et al. [66], le spectre  $H(t)$  permet de calculer le module de relaxation  $G(t)$  par l'équation (I-21) :

$$G(t) = G_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} H(t) e^{-t/\tau} d \ln(\tau) \quad (\text{I-21})$$

avec  $G_{\infty}$  correspondant au module de relaxation obtenu pour un temps infini ou à très basse fréquence.

Ces considérations de spectres de temps de relaxation permettent ainsi une représentation fidèle du comportement en fluage ou en relaxation, mais présentent l'inconvénient d'une identification plus complexe.

### Modèles dérivés

Une dernière catégorie de modèles est ici présentée et correspond à des combinaisons d'instruments classiques (ressorts et amortisseurs). Il s'agit de modèles plus simples que les modèles généralisés et présentant l'avantage d'un nombre de paramètres inférieur à identifier pour la représentation du comportement à long-terme.

Les plus fréquemment retrouvés dans la littérature sont les modèles viscoélastiques de Zener (SLS : Standard Linear Solid) et de Burgers, présentés sur la Figure I - 20.

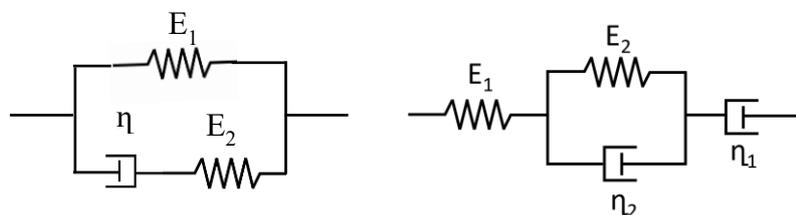


Figure I - 20 : Modèles viscoélastiques de Zener (gauche) et Burgers (droite)

On peut écrire pour le modèle de Burgers l'équation constitutive associée :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - \exp\left(\frac{-E_2 \cdot t}{\eta_2}\right)\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (\text{I-22})$$

Ceux-ci permettent de représenter avec adéquation le comportement en fluage ou relaxation de contrainte de matériaux polymères. En proposant des lois de comportement dont les paramètres dépendent du vieillissement (teneur en eau), on peut possiblement modéliser l'évolution du comportement en fluage de matériaux à matrice époxy dans le temps.

### 3. Etudes sur la viscoélasticité

Afin d'étayer les propos mentionnés précédemment, différentes études menées dans le cadre de la viscoélasticité sur des polymères à matrice époxy renforcés ou non par des fibres synthétiques sont ici exposées. Dans notre cas, on se penchera plus précisément sur l'étude de la viscoélasticité à travers des essais de fluage tout en abordant l'influence du vieillissement sur ce type d'essai. On a vu précédemment que le vieillissement pouvait avoir un impact sur les mécaniques dites quasi-statiques, mais peuvent également se retrouver sur des essais à long terme.

En effet, l'incorporation d'eau peut modifier le comportement en fluage de matériaux composites en impactant les propriétés du module de cisaillement viscoélastique de résine

époxy ou de stratifiés notamment pour les  $\pm 45^\circ$  où une grande partie des efforts est reprise par la matrice. Sun et al [67] se sont penchés sur l'étude du fluage en environnement humide, à différentes teneurs en eau (0%, 0,3% et 0,6%) pour des échantillons de composites verre/époxy  $[90/(+/-45)_3/90]_s$ . Ils ont notamment mis en avant que ce sont les plis à  $45^\circ$  qui sont les plus sujets à une évolution de comportement en fluage due au comportement fortement non linéaire qui augmente avec la charge et la teneur en eau. Sur la Figure I - 21, issue de leurs travaux, est représentée l'évolution de la déformation transverse en fonction du temps et de la teneur en eau, tandis que sur la Figure I - 22 est mis en évidence la déformation de cisaillement pour différents niveaux de charge et pour des teneurs en eau identiques au cas précédent.

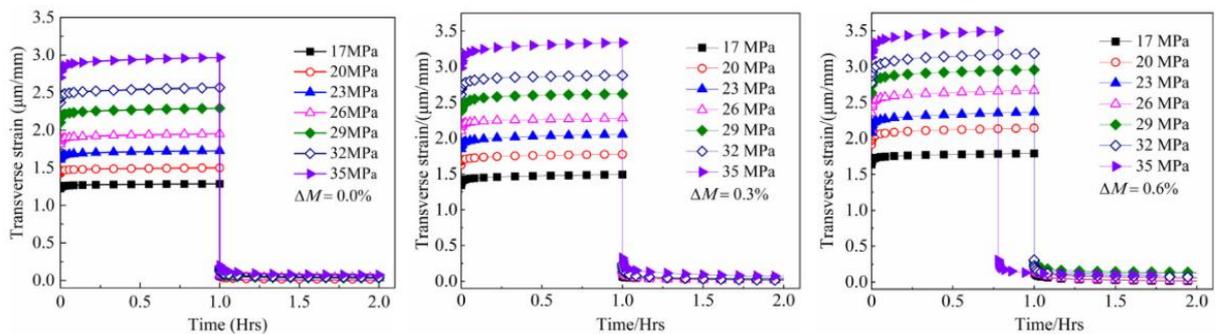


Figure I - 21 : Evolution de la déformation transverse de composites verre/époxy au cours d'essais de fluage à différents niveaux de chargement et différentes teneur en eau par Sun et al [67]

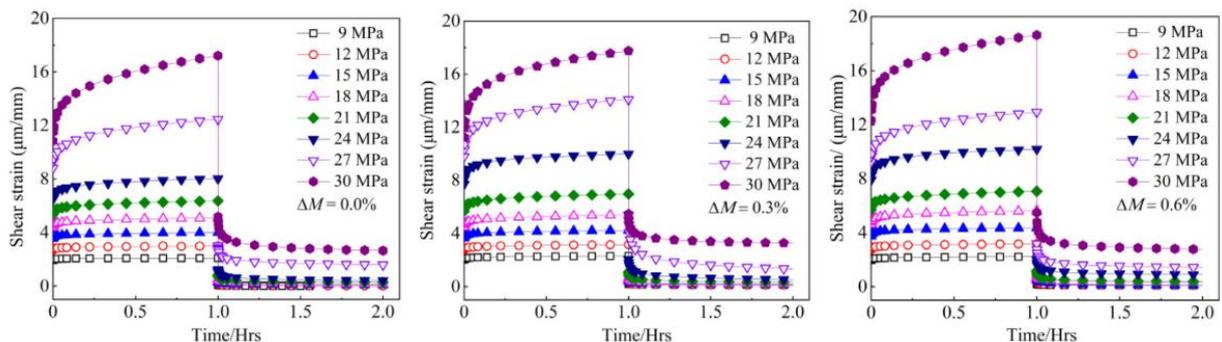


Figure I - 22 : Evolution de la déformation de cisaillement de composites verre/époxy au cours d'essais de fluage à différents niveaux de chargement et différentes teneur en eau par Sun et al [67]

Plusieurs études postulent que l'incorporation d'eau au sein de matériaux composites peut avoir des effets similaires à une augmentation de la température, lorsque l'on considère un comportement en fluage. Sullivan [68] a notamment étudié l'influence du vieillissement en température sur les propriétés viscoélastiques de résine thermodurcissables et composites, comme présenté sur la Figure I - 23.

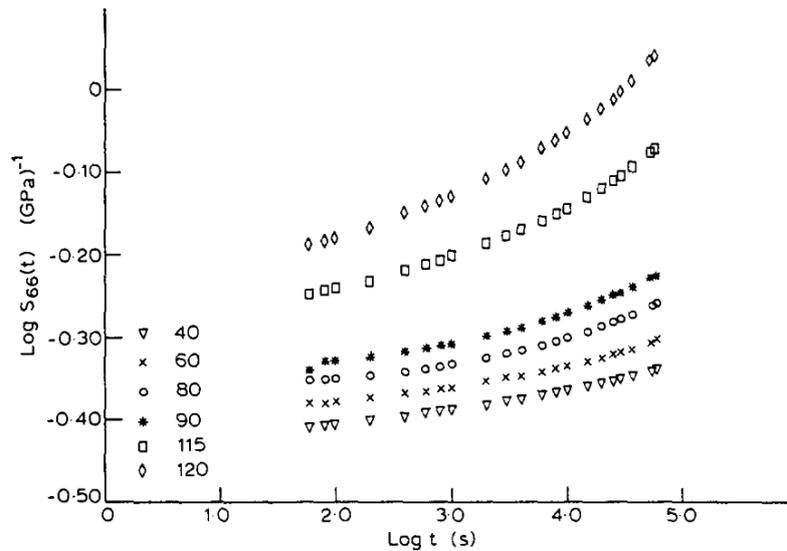


Figure I - 23 : Complaisance de fluage en cisaillement pour des échantillons de verre/époxy [ $\pm 45^\circ$ ] après 166h de vieillissement à différentes température par Sullivan [68]

Il a été montré que le fluage était un phénomène thermomécaniquement activé et augmente en accord avec la température et la contrainte appliquée. Les travaux de thèse de Risson vont également dans ce sens [69]. Des similitudes sont donc visibles entre température et vieillissement humide.

En allant plus loin, Woo a investigué sur le fluage de composites carbone époxy ( $\pm 45^\circ$ ) et leur sensibilité à l'humidité (sec et saturé à 0.9%) et à la température. Dans ses travaux [70], il a montré que l'on pouvait établir une relation entre le comportement en fluage d'un matériau sec et d'un matériau saturé en eau, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, notamment via l'équation de Fox (I-23) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,epoxy}} + \frac{w_2}{T_{g,eau}} \quad (\text{I-23})$$

où  $w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques d'époxy et d'eau absorbée. Cette équation permet de relier la diminution de la transition vitreuse en accord avec l'incorporation d'eau dans le matériau. Dans son étude, il a trouvé un écart de  $T_g$  d'environ  $50^\circ\text{C}$  entre l'état sec et l'état saturé de son matériau. Il a donc comparé le comportement en fluage de deux composites : l'un à  $104^\circ\text{C}$  à l'état sec, l'autre à  $60^\circ\text{C}$  à l'état saturé, comme exposé sur la Figure I - 24.

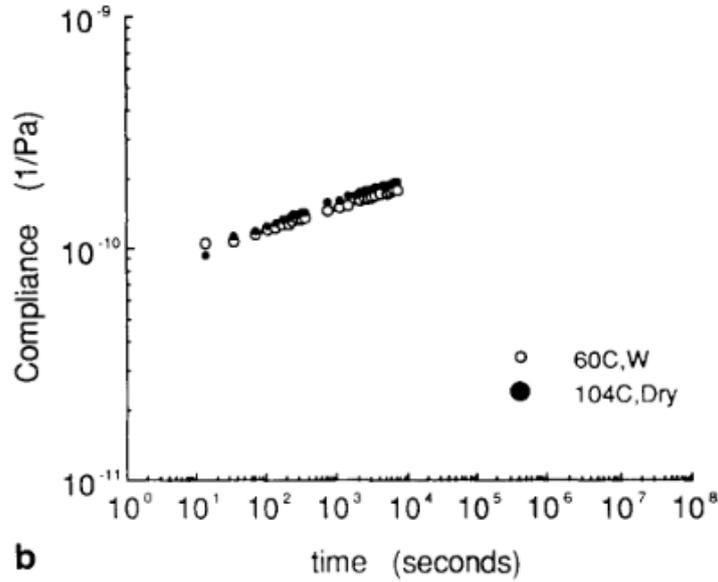


Figure I - 24 : Comparaison entre complaisance de fluage de composites carbone/époxy à l'état sec (à 104°C) et à l'état saturé (à 60°C) par Woo [70]

Si le comportement en fluage est ici équivalent, il faut rester prudent sur l'analyse et la comparaison puisque si la température favorise une mobilité moléculaire, l'humidité peut avoir d'autres répercussions comme une dégradation de l'interface fibre/matrice comme précisé dans la section précédente. Cette équivalence entre température et humidité est également détaillée dans la section suivante.

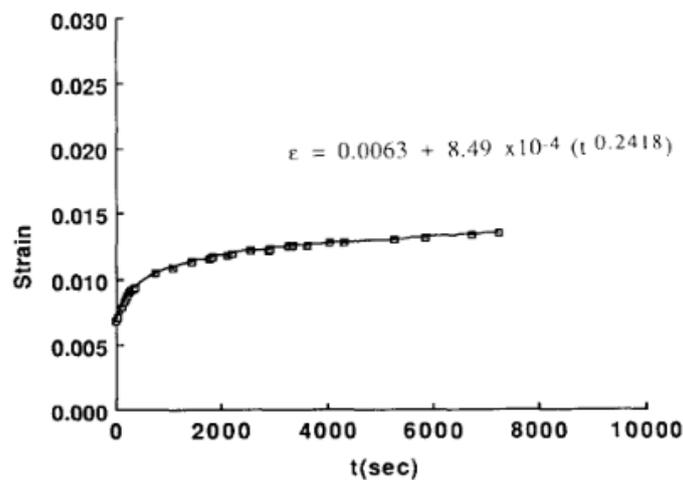


Figure I - 25 : Modélisation du comportement en fluage d'un composite carbone/époxy par une loi de puissance [70]

Par ailleurs, cet auteur a choisi une loi de puissance pour représenter le fluage de ces stratifiés carbone epoxy à  $\pm 45$  comme illustré sur la Figure I - 25. L'équation correspondante s'exprime sous la forme suivante:

$$\varepsilon(t) = a + b \cdot t^n \quad (\text{I-24})$$

Cette approche à l'avantage d'être simple d'utilisation mais peut être critiquée vis-à-vis de son sens physique. D'autres auteurs comme Guedes [71], Rafiee et al [72] ou encore Tuttle et Brinson [73] ont utilisé cette méthode pour représenter l'évolution de la déformation ou la complaisance de fluage en fonction du temps, et en proposant une analogie avec la température. Il existe justement d'autres principes liés à la correspondance entre température et temps (ou fréquence) de sollicitation, présentés ci-dessous.

### 3.1. Principe de Superposition Temps-Température

L'établissement de courbes maitresses repose sur le principe d'équivalence temps/température. Ces essais sont notamment utilisés pour prédire le comportement à long terme à partir d'essais de courte durée. Ce principe, évoqué par Leaderman (1941) [74] met en évidence la dualité temps de sollicitation / température. D'un point de vue expérimental, cette relation indique que la grandeur viscoélastique mesurée à température élevée sur une courte durée peut être égale à celle mesurée à basse température sur des temps plus longs.

De ce fait, on peut superposer les grandeurs viscoélastiques (module de stockage, de dissipation, etc.) provenant de sollicitations à même fréquences et températures différentes, puis multiplier l'échelle des temps par un facteur fonction de la température pour réaliser ces courbes maitresses, présentées sur la Figure I - 26.

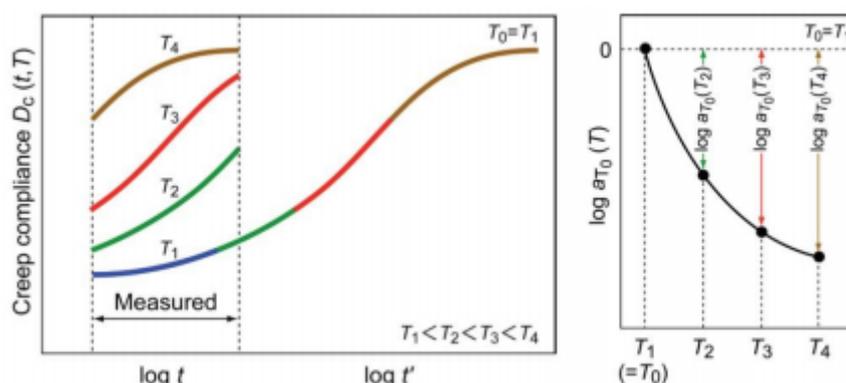


Figure I - 26 : Représentation d'une courbe maitresse de fluage par Goertzen et Keller dans [75]

Pour des températures supérieures à  $T_g$  (température de transition vitreuse), on peut modéliser le comportement viscoélastique d'un polymère avec une loi de WLF (Williams Landel Ferry) [76], avec l'équation (I-25) :

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (\text{I-25})$$

avec  $C_1$  et  $C_2$ , des constantes universelles (généralement  $C_1 = 17.4$  et  $C_2 = 51.6$  K) pouvant évoluer selon la nature du polymère. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, on privilégiera une loi d'Arrhenius de la forme :

$$a_T = \exp \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (\text{I-26})$$

avec  $T_0$  la température de référence (à laquelle seront effectuées les translations), et  $E_a$ , l'énergie d'activation associée à la relaxation et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits.

D'autres études sont allées plus loin en associant ce principe de superposition temps-température à un vieillissement physique ou mécanique. On peut notamment retrouver ces constats sur la Figure I - 27, issue des travaux d'Odegard et Bandyopadhyay [77],

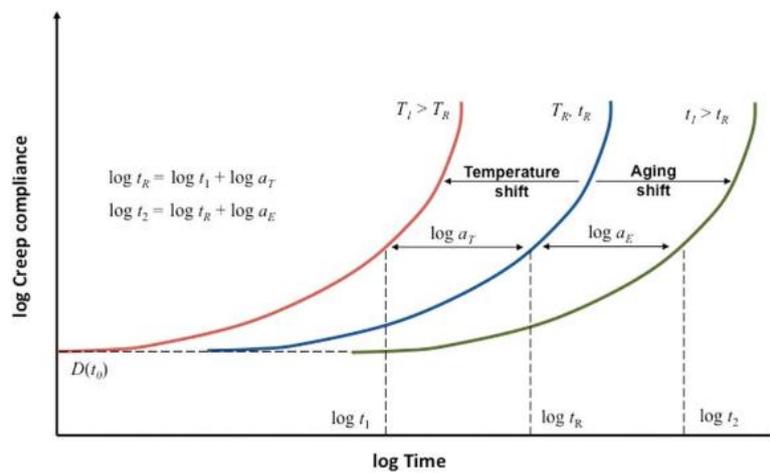


Figure I - 27 : Complaisance de fluage d'une résine époxy translaté d'un facteur lié à la température ou du vieillissement [77]

Ces auteurs indiquent que, comme pour le principe de superposition temps température, il est possible de superposer des courbes de fluage ou relaxation pour différents temps de vieillissement. Ainsi, on peut faire apparaître un facteur de translation de vieillissement, déterminé en fonction des temps de relaxations caractéristiques du matériau non vieilli ( $\tau_v^{ref}$ ) et de celui vieilli ( $\tau_v$ ) :

$$a_E = \frac{\tau_v}{\tau_v^{ref}} \quad (\text{I-27})$$

La nécessité d'effectuer des essais accélérés est primordiale pour caractériser à long terme le comportement viscoélastique de matériaux composites. La plupart de ces essais dits accélérés sont basés sur le principe d'équivalence temps-température ou temps-température-contrainte. Ils permettent de prédire le comportement à long terme en effectuant une superposition d'essais

réalisés en isothermes à des fréquences différentes comme dans les travaux de Tanks et al [78] ou Miyano [79]. Cependant, les géométries d'éprouvettes sont souvent différentes et les niveaux de sollicitation sont inférieurs à ceux proposés sur des éprouvettes de traction. Ainsi, les extrapolations et prédictions effectuées dans ce cadre se doivent d'être minutieuses pour ne pas engendrer de biais dans les travaux de modélisation du comportement à long terme.

### 3.2. Couplage hygromécanique

La finalité de ces travaux de thèse porte sur l'étude du couplage hygromécanique. Beaucoup d'études se sont penchées sur cette thématique au sens large, cependant des précisions s'imposent. En effet, il faut distinguer vieillissement humide et couplage hygromécanique. Le couplage hygromécanique représente une interaction entre le comportement diffusif et comportement mécanique, ici appliqué aux matériaux composites, comme schématisé sur la Figure I - 28. Ce schéma indique qu'une diffusion d'eau peut modifier la physico-chimie d'un matériau à matrice organique (hydrophile), et, de manière réversible, qu'un chargement mécanique peut impacter le comportement diffusif de ce dernier.

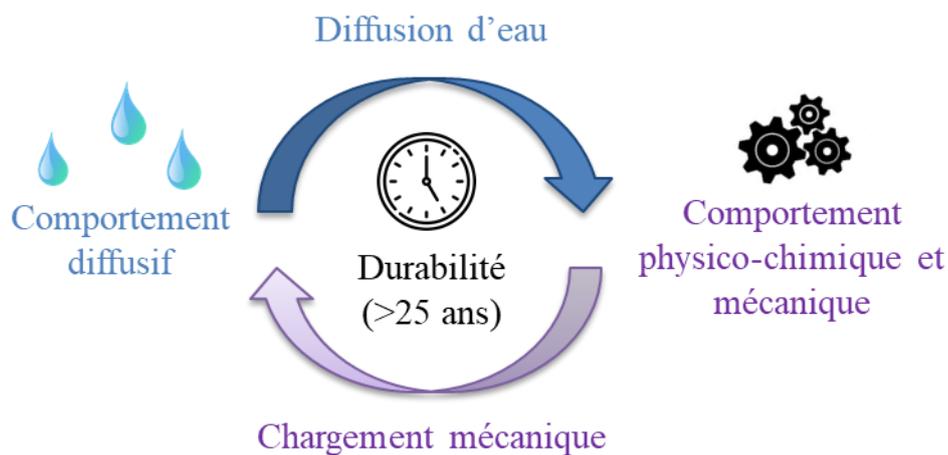


Figure I - 28 : Schématisation du couplage hygromécanique

L'étude du couplage hygromécanique (expérimentale ou numérique) devrait donc inclure la boucle complète. Evidemment, avant de développer des bancs d'essais ou des modèles numériques poussés, il est nécessaire de maîtriser les comportements diffusifs et mécaniques de manière séparée. Dans les sections suivantes, un éventail des travaux de la littérature sur le couplage hygromécanique sera détaillé afin de poser les verrous expérimentaux et numériques gravitant autour de cette thématique.

#### 3.2.1. Aspect expérimental

Dans cette partie, les travaux expérimentaux sur le couplage hygromécanique seront présentés pour mettre en exergue le positionnement scientifique retenu pour cette thèse. On se concentrera ici sur les essais *in-situ* prenant en compte une action mécanique appliquée à un matériau à matrice organique dans un environnement aqueux sous forme liquide ou vapeur. De l'influence d'un chargement mécanique sur la diffusion d'eau, à une évolution du comportement

mécanique due à une diffusion d'eau, les différentes études liées à cette thématique du couplage hygromécanique sont présentées afin de mieux comprendre les travaux menés dans cette thèse et retranscrits dans ce manuscrit.

Les travaux de Humeau [80], [28] ont apporté des informations sur la diffusion d'eau dans des éprouvettes de résine et composites  $\pm 45^\circ$  et quasi-isotropes soumises à un chargement mécanique ou une pression hydrostatique en immersion. Il s'avèrerait que la diffusion serait accrue lorsque l'éprouvette est soumise à un chargement mécanique notamment pour les composites comme exposé sur la Figure I - 29.

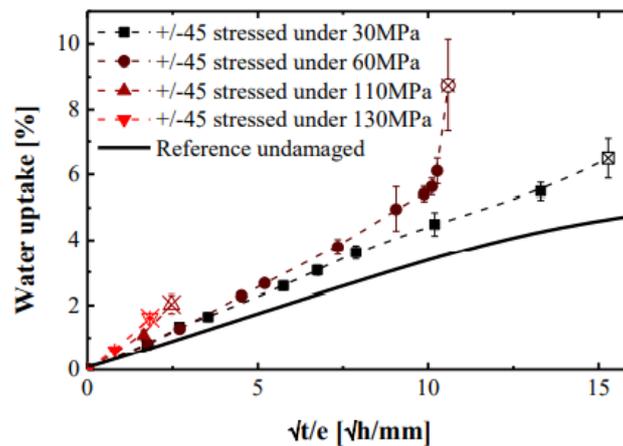


Figure I - 29 : Suivi gravimétrique d'éprouvette composites carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> en immersion à 25°C avec ou sans chargement mécanique par Humeau [28]

Cette étude d'une diffusion d'eau sous chargement mécanique a été complétée par des analyses de densité de fissuration qui expliquerait l'incorporation d'eau par des canaux préférentiels engendrés par un chargement important. Ces travaux ont été basés sur des premières considérations effectuées par Suri et Perreux [81][53] qui ont relié l'endommagement au comportement diffusif de matériaux composites stratifiés verre/époxy.

Cette accélération de la diffusion d'eau pour les composites peut également être observée lorsque ceux-ci sont soumis à une pression hydrostatique [82]. La mise en œuvre (processus de fabrication) est également prépondérante : les composites réalisés par mouillage au contact étaient sensibles à la variation de pression alors que les préimprégnés ou ceux réalisés par infusion l'étaient moins. Concernant la résine, aucune différence en termes de diffusion ne s'est manifestée lorsqu'elle était soumise à 1 ou 500 bar de pression. Cette disparité existante entre résine et composites s'expliquerait par la présence de porosité. Yaniv et al [83], ont montré dans leur étude, à travers un dispositif expérimental reposant sur un ressort imposant un effort en traction ou compression en immersion, que la prise en eau sur des résines époxydiques augmentait pour une sollicitation en traction et que l'inverse se produisait en compression. Ces auteurs ont notamment mis en relation l'évolution du volume libre des matériaux sollicités avec le niveau de contrainte appliqué pour répondre à cette problématique.

### 3.2.2. Approche numérique du couplage hygromécanique

Plusieurs auteurs se sont penchés également sur la simulation du couplage hygromécanique à différentes échelles.

Obeid s'est attaché à étudier l'évolution des propriétés mécaniques de composites à matrice thermoplastique en fonction de la teneur en eau locale [84]. En effet, il s'est penché sur les états mécaniques (contraintes de nature hygroscopique) engendrés par une diffusion d'eau. Dans ce cadre, un modèle hygro-élastique basé sur la définition d'un coefficient de dilatation hygroscopique, dépendant également de la teneur en eau locale et du module élastique a été développé [85], exposé sur la Figure I - 30.

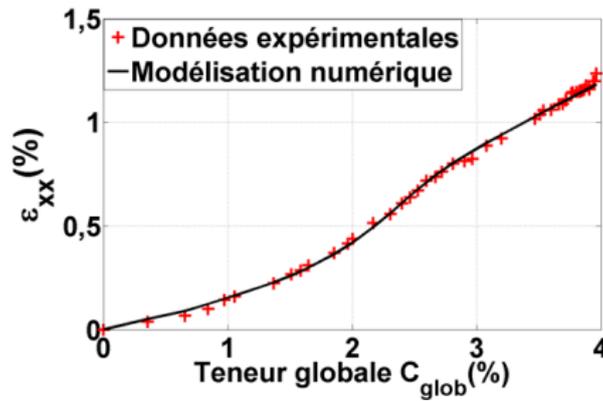


Figure I - 30 : Evolution de la déformation macroscopique longitudinale prenant en compte l'effet du champ de teneur en eau locale sur la raideur élastique et le coefficient de dilatation hygroscopique par Obeid [85]

Afin d'obtenir ces résultats, Obeid a défini le coefficient de dilatation hygroscopique par :

$$\beta(c) = \frac{\beta_{max}}{1 + \exp(-\lambda(c - c_s))} \quad (I-29)$$

avec  $\beta_{max}$  le coefficient de dilatation hygroscopique maximum,  $\lambda$  et  $c_s$  des paramètres optimisés représentant respectivement l'allure de la sigmoïde et la valeur pour laquelle  $\beta(c)$  vaut la moitié de  $\beta_{max}$ . Enfin, la modélisation numérique prend en compte également une évolution de la raideur du matériau définie par :

$$E(c) = E_{min}^{glob} + \frac{E_{max}^{glob} - E_{min}^{glob}}{1 + \exp(\alpha(c - c_s))} \quad (I-30)$$

où le module élastique  $E$ , dépend de la teneur en eau locale  $c$ , des valeurs maximales et minimales expérimentales mesurées au cours du vieillissement, et  $\alpha$  contrôle l'allure de la sigmoïde, présentée sur la Figure I - 31.

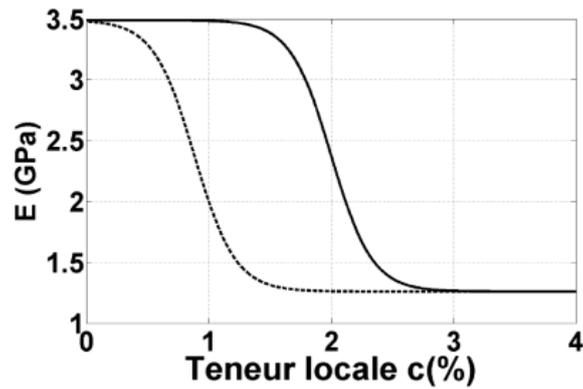


Figure I - 31 : Allure de la loi de comportement locale où le module d'Young dépend de la teneur en eau locale, pour deux  $\alpha$  différents [85]

Dans son étude, Meng a également proposé un modèle hygro-élastique pour mieux évaluer les contraintes générées à l'interface fibre/matrice dans les composites [86]. Cette étude est basée sur la définition de paramètres matériaux spécifiques pour la matrice, les fibres, mais également l'interface fibre/matrice, qui possède des propriétés mécaniques différentes.

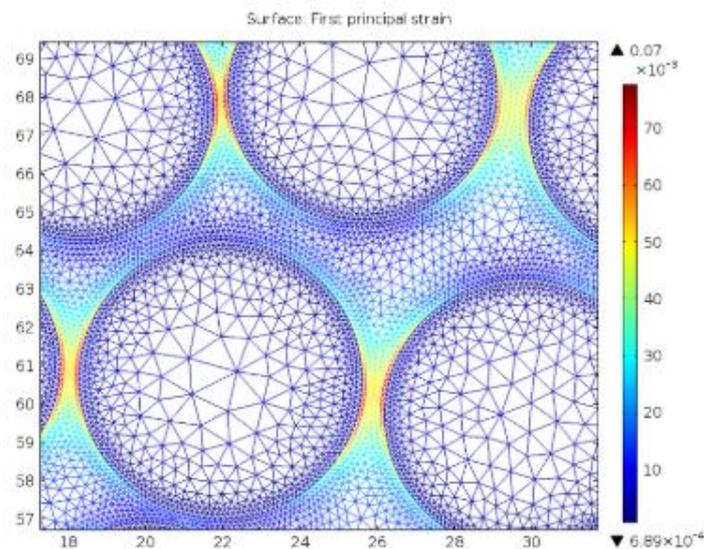


Figure I - 32 : Distribution des déformations maximales sur un échantillon de carbone/époxy simulé sous Comsol Multiphysics

La Figure I - 32 propose une représentation 2D du champ de déformation induit par la diffusion d'eau appliquée aux extrémités supérieures et inférieures, couplée à un chargement mécanique en traction appliqué sur le bord gauche du matériau. Elle a notamment été mise en lien avec des analyses fractographiques pour comprendre l'évolution des propriétés mécaniques de l'interface fibre/matrice sur le mode de rupture fragile/ductile apparaissant au cours du vieillissement humide.

Toujours dans cette thématique de gonflement hygroscopique et donc de déformation induite par une diffusion d'eau, Peret a réutilisé les constats expérimentaux de Yaniv à travers un modèle numérique basé sur la théorie du volume libre du composite, qui dépend de la

sollicitation mécanique et hydrique [87]. Si Yaniv dans ses travaux [83] avait mis en évidence des modifications diffusives suite à des sollicitations mécaniques en traction ou compression pour des adhésifs époxy, Peret s'est intéressé à l'influence de l'évolution du volume libre de polymères et composites soumis à un chargement mécanique en flexion 3 points sur la diffusion d'eau dans ces matériaux. Pour ce faire, l'auteur a d'abord comparé des simulations numériques prenant en compte ou non le couplage hygro-mécanique en reliant le volume libre dépendant de l'état mécanique et le coefficient de diffusion du composite considéré.

Tout d'abord, en se basant sur la théorie du volume libre défini par l'équation de Doolittle [88], il est possible de relier le ratio de la diffusivité  $D(\varepsilon, t)$  d'un polymère soumis à un état de déformation  $\varepsilon$  sur celle correspondant à un état de déformation nulle  $D_0$  aux volumes libres associés par :

$$\ln\left(\frac{D(\varepsilon, t)}{D_0}\right) = a\left(\frac{1}{v_0^f} - \frac{1}{v^f(\varepsilon, t)}\right) \quad (\text{I-31})$$

où  $v_0^f$  et  $v^f(\varepsilon, t)$  représentent respectivement la fraction de volume libre à l'état libre de déformation et à un état de déformation à un temps  $t$ , tandis que  $a$  est défini comme un facteur empirique sans unité.

Il est possible de relier  $v_0^f$  et  $v^f(\varepsilon, t)$  avec l'équation (I-32) :

$$v^f(\varepsilon, t) = v_0^f + \frac{\Delta V(\varepsilon, t)}{V_0} \quad (\text{I-32})$$

avec  $\Delta V(\varepsilon, t)$  la variation de volume induite par une action mécanique (contrainte ou déformation) et  $V_0$  le volume initial sans action mécanique. Enfin, en considérant que l'on se place pour de faibles déformations, on peut remplacer  $\frac{\Delta V(\varepsilon, t)}{V_0}$  par la trace du tenseur de déformation  $\varepsilon$ . L'équation (I-31) peut donc s'écrire :

$$D(\varepsilon) = D_0 \exp\left(\frac{a \text{ trace } \varepsilon}{v_0^f (v_0^f + \text{trace } \varepsilon)}\right) \quad (\text{I-33})$$

En prenant en compte ces considérations, l'auteur a simulé par éléments finis une diffusion fickienne sur 3,5h pour deux cas de figures : l'un où le volume libre est impacté par l'action mécanique extérieure et l'autre non. Ces résultats sont présentés sur la Figure I - 33.

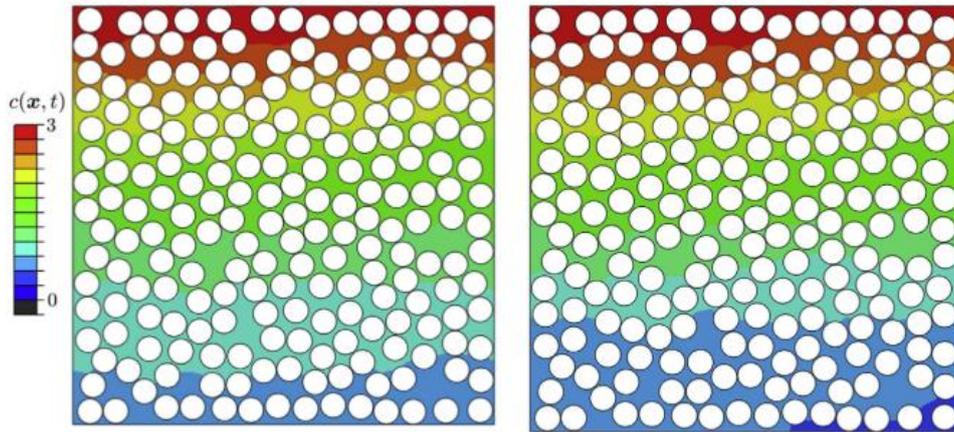


Figure I - 33 : Champs de teneur en eau obtenu pour un problème non-couplé (gauche) et couplé (droite) [89]

Les résultats mettent en évidence un léger retard dans la diffusion pour le cas du modèle basé sur la théorie du volume libre de par une prise en compte de l'état de compression pour la majeure partie de la résine qui vient freiner cette diffusion. Ces résultats peuvent être notamment mis en regard de la Figure I - 34, qui représente l'évolution de la cinétique macroscopique de diffusion pour différents niveaux de chargements.

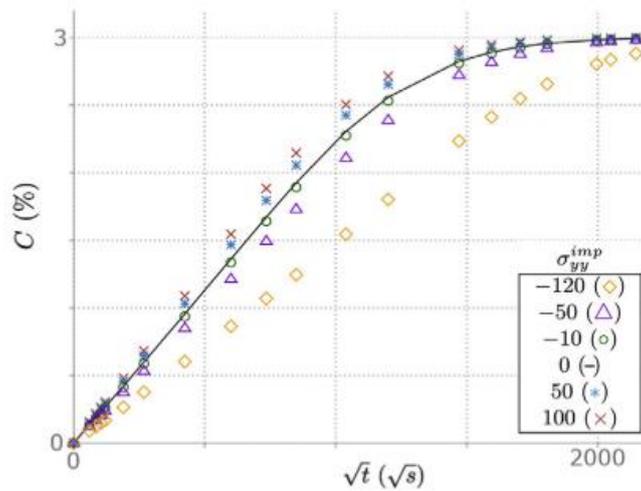


Figure I - 34 : Evolution de la cinétique de diffusion d'une résine époxy pour différents cas de chargements [89]

Enfin, Sun et al se sont penchés sur l'étude expérimentale et numérique de composites verre/époxy soumis à un essai de fluage en environnement humide dans [90]. Leurs travaux, réalisés notamment sur des échelles de temps peu communes dans la littérature (supérieurs à un mois d'essai) permettent d'apporter des réponses sur le couplage hygro-mécanique à long-terme. On peut retrouver ces travaux notamment à travers la Figure I - 35.

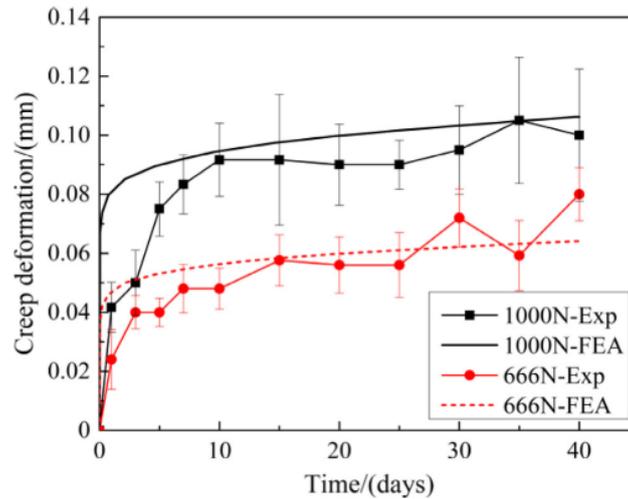


Figure I - 35 : Comparaison entre essais de fluage en immersion et simulations numérique

Dans ses travaux, Sun a utilisé un modèle couplant diffusion et fluage non linéaire à partir de paramètres identifiés à partir des essais présentés sur la Figure I - 21. Si l'identification des paramètres n'est pas explicitement précisée, une loi de puissance a été utilisée pour modéliser une courbe maîtresse à partir d'essais de courte durée (1h) à différents chargements. Enfin, la simulation numérique s'est reposée sur l'utilisation d'UMAT prenant en compte la diffusion d'eau, la dilatation hygroscopique, et la dépendance des propriétés viscoélastiques au niveau de chargement et à la teneur en eau. C'est notamment sur ces deux derniers points que beaucoup de verrous scientifiques se posent actuellement.

Si différentes études ont ici été présentées, un manque de données expérimentales et numériques apparaît ici comme conséquent pour pouvoir prédire le comportement en fluage de matériaux soumis à un environnement humide et encourageant à mener de plus amples études sur ce sujet.

## 4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a fait l'étalage du contexte industriel tourné autour des composites utilisés en milieu marin pour des applications pales ou coques et des problématiques scientifiques qui y sont liées notamment autour du vieillissement et des aspects couplés encore trop peu maîtrisés.

Il est certain que l'industrie des énergies renouvelables ne s'est jamais autant tournée vers la mer qu'au moment où ces travaux sont écrits. Entre la création de parcs éoliens sur les côtes françaises (éolien posé en Atlantique et flottant en Méditerranée) et le développement d'autres technologies de récupération d'énergies en mer (hydrolien ou marémoteur notamment) pour répondre à la demande énergétique croissante, la France et en particulier les régions Pays de Loire et Bretagne sont au cœur de ces enjeux industriels. De ce fait, il est nécessaire d'apporter des connaissances scientifiques autour de la durabilité de ces matériaux et structures afin de mieux appréhender le futur de ces technologies.

Parallèlement à ce défi énergétique, l'utilisation croissante des composites est relevée dans le nautisme, où l'on retrouve les composites aussi bien pour des applications dans la défense, que pour les bateaux de compétition ou de plaisance et autres moyens de transports dans la catégorie des sports et loisirs. Que ce soit pour des propriétés acoustiques, de légèreté, ou de résistance mécanique, ces matériaux prolifèrent en mer et sont également sujet à des sollicitations mécaniques diverses de manière quasi-permanente.

Il a donc été mis en évidence que les verrous industriels qui gravitent autour de ce projet sont liés à la compréhension des phénomènes couplés qui permettraient d'une part de dimensionner avec plus de maîtrise les ouvrages évoluant en milieu marin, mais aussi mieux comprendre et anticiper dans le temps, les phases de maintenance et/ou de démantèlement, qui sont coûteuses financièrement et énergétiquement.

Pour répondre à ces verrous industriels, une étude bibliographique a été menée afin de tracer un chemin clair à travers différentes études ayant permis de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des composites en milieu marin, d'un point de vue diffusif et mécanique. Si les travaux portés autour de la diffusion d'eau sont maintenant maîtrisés sur les matériaux composites couramment utilisés, il reste encore des points peu étudiés dans l'étude du comportement à long terme et notamment lorsque des couplages interviennent. Les verrous scientifiques autour du couplage hygromécanique se trouvent d'une part du côté expérimental, puisqu'il est difficile de mettre en place des dispositifs permettant d'étudier à la fois la diffusion d'eau et le comportement mécanique à long terme. D'autre part, il est difficile de pouvoir apporter des modèles numériques fiables sans comprendre physiquement le couplage hygromécanique.

Le chapitre suivant permettra donc de poser la méthodologie retenue pour répondre en partie aux problématiques relevées dans cette synthèse bibliographique.

## Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] “LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte.” [Online]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000031044385/>.
- [2] C. Phan and C. Plouhinec, “Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2021,” *Ministère de la transition écologique*, 2021. [Online]. Available: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energies-renouvelables-2021/>.
- [3] RTE, “Bilan électrique 2019 ,” Jan-2020. [Online]. Available: [https://bilan-electrique-2019.rte-france.com/wp-content/uploads/2020/02/pdf\\_BE2019.pdf](https://bilan-electrique-2019.rte-france.com/wp-content/uploads/2020/02/pdf_BE2019.pdf).
- [4] A. F. d. O. Falcão, “Wave energy utilization: A review of the technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 899–918, Apr. 2010.
- [5] R. Sabzehgar and M. Moallem, “A review of ocean wave energy conversion systems,” *2009 IEEE Electr. Power Energy Conf. EPEC 2009*, 2009.
- [6] F. Facq, V. Devriès, A. Georgelin, A. Gillmann, M. Monnier, and F. Piccione, “L’éolien offshore en France, un rattrapage indispensable,” *La Fabrique Ecologique*, 2019. [Online]. Available: <https://www.lafabriqueecologique.fr/app/uploads/2019/07/eolien-offshore.pdf>. [Accessed: 08-Nov-2021].
- [7] Observatoire des Energies de la Mer, “Rapport 2021, La réalité de la filère EMR,” 2021. [Online]. Available: <https://merenergies.fr/media/Rapport-OEM-2021.pdf>. [Accessed: 04-Aug-2021].
- [8] Parc du banc de Guérande, “Projet de parc éolien au large de Saint Nazaire, débat public : dossier du maître d’ouvrage,” 2013. [Online]. Available: [https://parc-eolien-en-mer-de-saint-nazaire.fr/wp-content/uploads/2013/09/SNA\\_dmo.pdf](https://parc-eolien-en-mer-de-saint-nazaire.fr/wp-content/uploads/2013/09/SNA_dmo.pdf). [Accessed: 08-Nov-2021].
- [9] B. Fu *et al.*, “Fatigue reliability analysis of wind turbine tower under random wind load,” *Struct. Saf.*, vol. 87, p. 101982, Nov. 2020.
- [10] M. Seidel, “Wave induced fatigue loads,” *Stahlbau*, vol. 83, no. 8, pp. 535–541, Aug. 2014.
- [11] P. Mallick, “Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design,” 2007.
- [12] J. Schultz and C. Martin, “The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites,” <http://dx.doi.org/10.1080/00218468708080469>, vol. 23, no. 1, pp. 45–60, Sep. 2007.
- [13] Z. Wang, G. Xian, and X. L. Zhao, “Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 161, pp. 634–648, Feb. 2018.

- [14] A. Céline, "Contribution a L Etude Du Comportement Hygro-Mecanique De Fibres Vegetales," *Thèse de doctorat*, pp. 1–13, 2013.
- [15] M. Péron, A. Céline, F. Jacquemin, and A. Le Duigou, "Hygroscopic stresses in asymmetric biocomposite laminates submitted to various relative humidity conditions," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 134, p. 105896, Jul. 2020.
- [16] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 7, pp. 1151–1162, 2009.
- [17] L. Mishnaevsky, K. Branner, H. N. Petersen, J. Beauson, M. McGugan, and B. F. Sørensen, "Materials for Wind Turbine Blades: An Overview," *Mater. 2017, Vol. 10, Page 1285*, vol. 10, no. 11, p. 1285, Nov. 2017.
- [18] A. P. Mouritz, E. Gellert, P. Burchill, and K. Challis, "Review of advanced composite structures for naval ships and submarines," *Compos. Struct.*, vol. 53, no. 1, pp. 21–42, Jul. 2001.
- [19] C. Qian, Y. Li, , "Review on Multi-scale Structural Design of Submarine Stealth Composite," *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> ICAENM*, 2017
- [20] B. Gu, C. Huang, T. Shen, Y. Lee, "Effects of multiwall carbon nanotube addition on the corrosion resistance and underwater acoustic absorption properties of polyurethane coatings," *Progress in Organic Coatings*, 2018
- [21] A. M. Fat Cheung and K. Bari, "Novel Reactive Flex Configuration in Kiwi Wing Foil Surfboard," *J. Compos. Sci. 2022, Vol. 6, Page 6*, vol. 6, no. 1, p. 6, Dec. 2021.
- [22] P. Casari, D. Choqueuse, P. Davies, and H. Devaux, "Applications marines des matériaux composites", *Techniques de l'Ingénieur*. 2008.
- [23] O. K. Joshi, "The effect of moisture on the shear properties of carbon fibre composites," *Composites*, vol. 14, no. 3, pp. 196–200, 1983.
- [24] A. E. Krauklis, A. I. Gagani, and A. T. Echtermeyer, "Hygrothermal Aging of Amine Epoxy: Reversible Static and Fatigue Properties," *Open Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 447–454, Jan. 2018.
- [25] B. De'Nève and M. E. R. Shanahan, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra," *Polymer (Guildf)*., vol. 34, no. 24, pp. 5099–5105, 1993.
- [26] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, and P. Davies, "Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing," *Polymer Degradation and Stability*, vol 168, 2019. .
- [27] G. Bouvet, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, and S. Mallarino, "Microstructural

- reorganization in model epoxy network during cyclic hygrothermal ageing,” *Polymer (Guildf)*, vol. 122, pp. 1–11, Jul. 2017.
- [28] C. Humeau, “Contribution to the study of coupling between moisture diffusion and mechanical stress, in high performance marine materials,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2017.
- [29] Y. Elkebir, “Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d’absorption d’eau dans les réseaux polyépoxydes.” *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*, 2019
- [30] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillissement physique des matériaux polymères,” *Techniques de l’Ingénieur*, 2002.
- [31] J. Guo, R. Xiao, C. Tian, and M. Jiang, “Optimizing physical aging in poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG),” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 502, pp. 15–21, Dec. 2018.
- [32] X. Colin and J. Verdu, “Humid Ageing of Organic Matrix Composites,” *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, pp. 47–114, 2014.
- [33] G. Capiel, J. Uicich, D. Fasce, and P. E. Montemartini, “Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 153, pp. 165–171, 2018.
- [34] T. C. Wong and L. J. Broutman, “Moisture diffusion in epoxy resins Part I. Non-Fickian sorption processes,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 521–528, 1985.
- [35] R. M. Guedes, “Durability of polymer matrix composites: Viscoelastic effect on static and fatigue loading,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 11, pp. 2574–2583, 2007.
- [36] J. Crank, “The mathematics of diffusion,” *Oxford Univ. Press*, vol. 2nd editio, 1975.
- [37] M. J. Adamson, “Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials,” *J. Mater. Sci.* 15, pp. 1736–1745, 1980.
- [38] E. L. McKague, J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, “Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1643–1654, 1978.
- [39] P. Flory, “Principles of polymer chemistry,” Book, *Cornell University*, 1953.
- [40] Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, “The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 3015–3025, 1981.
- [41] I. Merdas, F. ThomINETTE, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, “Factors governing water absorption by composite matrices,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, 2002.

- [42] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer (Guildf)*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, 1999.
- [43] J. Mercier, “Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites,” *Thèse de doctorat*, 2006.
- [44] Y. Weitsman, *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*, vol. 3, no. 2. 2012.
- [45] W. K. Loh, A. D. Crocombe, M. M. A. Wahab, and I. A. Ashcroft, “Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–12, Feb. 2005.
- [46] H. G. Carter and K. G. Kibler, “Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins,” *J. Compos. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 118–131, 1978.
- [47] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 94–104, Apr. 2018.
- [48] V. B. Gupta, L. T. Drzal, and M. J. Rich, “The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 4467–4493, Nov. 1985.
- [49] D. A. Fick, “V. On liquid diffusion,” <https://doi.org/10.1080/14786445508641925>, vol. 10, no. 63, pp. 30–39, Jul. 1855.
- [50] M. Placette, X. Fan, ... J. Z.-2011 12th intl. C. O., and undefined 2011, “A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds,” [ieeexplore.ieee.org](http://ieeexplore.ieee.org).
- [51] R. Grangeat, “Durabilité des assemblages collés en environnement humide: instrumentation par capteurs à fibre optique,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2019.
- [52] N. Tual, “Durabilité des matériaux composites carbone/époxy pour applications pales d’hydroliennes,” *Thèse de doctorat, Ensta Bretagne*, 2015.
- [53] D. Perreux and C. Suri, “A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 9–10, pp. 1403–1413, Jan. 1997.
- [54] J. D. Garcia-Espinel, D. Castro-Fresno, P. Parbole Gayo, and F. Ballester-Muñoz, “Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions,” *Mater. Des.*, vol. 66, no. PA, pp. 46–50, 2015.
- [55] E. Poodts, G. Minak, and A. Zucchelli, “Impact of sea-water on the quasi static and fatigue flexural properties of GFRP,” *Compos. Struct.*, vol. 97, pp. 222–230, 2013.

- [56] A. Zafar, F. Bertocco, J. Schjødt-Thomsen, and J. C. Rauhe, “Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 6, pp. 656–666, 2012.
- [57] Y. Weitsman, “Coupled damage and moisture-transport in fiber-reinforced, polymeric composites,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 23, no. 7, pp. 1003–1025, 1987.
- [58] Y. Joliff, L. Belec, and J. F. Chailan, “Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach,” 2012.
- [59] Y. Joliff, W. Rekik, L. Belec, and J. F. Chailan, “Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area,” *Compos. Struct.*, vol. 108, pp. 876–885, 2014.
- [60] H. Bezzou, M. Peron, P. Casari, and F. Jacquemin, “Microfissuration des composites Non-Crimp Fabric sous vieillissement hygrothermique,” *Journées Nationales sur les Composites*, 2019.
- [61] L. R. Bao and A. F. Yee, “Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I: uni-weave composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 16, pp. 2099–2110, Dec. 2002.
- [62] R. A. Schapery, “An engineering theory of nonlinear viscoelasticity with applications,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 2, no. 3, pp. 407–425, 1966.
- [63] Y. C. Lou and R. A. Schapery, “Viscoelastic Characterization of a Nonlinear Fiber-Reinforced Plastic,” *J. Compos. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 208–234, Feb. 1971.
- [64] J.-S. Kim and A. H. Muliana, “A combined viscoelastic–viscoplastic behavior of particle reinforced composites,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 47, no. 5, pp. 580–594, Mar. 2010.
- [65] D. Jaloča, “Modélisation du comportement viscoélastique d’un élastomère fortement chargé sous sollicitations multiaxiales,” *Thèse de doctorat*, 2015.
- [66] W. Findley, J. Lai, K. Onaran, and R. Christensen, “Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials with an introduction to linear viscoelasticity,” *Inequalities Mech. Phys.*, 1977.
- [67] T. Sun, C. Yu, W. Yang, J. Zhong, and Q. Xu, “Experimental and numerical research on the nonlinear creep response of polymeric composites under humid environments,” *Compos. Struct.*, vol. 251, p. 112673, Nov. 2020.
- [68] J. L. Sullivan, “Creep and physical aging of composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 3, pp. 207–232, 1990.
- [69] T. Risson, “Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrice époxyde

- et PEEK,” *Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon*, 1998.
- [70] E. M. Woo, “Moisture-temperature equivalency in creep analysis of a heterogeneous-matrix carbon fibre/epoxy composite,” *Composites*, vol. 25, no. 6, pp. 425–430, 1994.
- [71] R. M. Guedes, “Relationship between lifetime under creep and constant stress rate for polymer-matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7, pp. 1200–1205, 2009.
- [72] R. Rafiee and A. Ghorbanhosseini, “Analyzing the long-term creep behavior of composite pipes: Developing an alternative scenario of short-term multi-stage loading test,” *Compos. Struct.*, vol. 254, p. 112868, Dec. 2020.
- [73] M. E. Tuttle and H. F. Brinson, “Prediction of the long-term creep compliance of general composite laminates,” *Exp. Mech.*, vol. 26, no. 1, pp. 89–102, Mar. 1986.
- [74] H. Leaderman, “Textile Materials and the Time Factor,” *Text. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 171–193, Feb. 1941.
- [75] L. S. Lee, “Creep and time-dependent response of composites,” *Durab. Compos. Civ. Struct. Appl.*, pp. 150–169, Jan. 2007.
- [76] J. Ferry, “Viscoelastic properties of polymers,” 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., 1980.
- [77] G. M. Odegard and A. Bandyopadhyay, “Physical aging of epoxy polymers and their composites,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 24, pp. 1695–1716, Dec. 2011.
- [78] J. Tanks, K. Rader, S. Sharp, and T. Sakai, “Accelerated creep and creep-rupture testing of transverse unidirectional carbon/epoxy lamina based on the stepped isostress method,” *Compos. Struct.*, vol. 159, pp. 455–462, Jan. 2017.
- [79] Y. Miyano, M. Nakada, H. Kudoh, and R. Muki, “Prediction of Tensile Fatigue Life for Unidirectional CFRP,” *J. Compos. Mater.*, vol. 34, no. 7, pp. 538–550, Apr. 2000.
- [80] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 90–98, 2016.
- [81] C. Suri and D. Perreux, “The effects of mechanical damage in a glass fibre/epoxy composite on the absorption rate,” *Compos. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 415–424, 1995.
- [82] A. Pollard, R. Baggott, G. H. Wostenholm, B. Yates, and A. P. George, “Influence of hydrostatic pressure on the moisture absorption of glass fibre-reinforced polyester,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 5, pp. 1665–1669, 1989.
- [83] G. Yaniv and O. Ishai, “Coupling between stresses and moisture diffusion in polymeric

- adhesives,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 10, pp. 731–739, 1987.
- [84] H. Obeid, “Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygro-mécanique: étude multi-physique et multi-échelle des relations microstructure-propriétés,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2016.
- [85] H. Obeid, A. Clément, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, “On the identification of the coefficient of moisture expansion of polyamide-6: Accounting differential swelling strains and plasticization,” *Mech. Mater.*, vol. 118, pp. 1–10, Mar. 2018.
- [86] M. Meng, M. Rizvi, H. Le, S. G.-C. Structures, and undefined 2016, “Multi-scale modelling of moisture diffusion coupled with stress distribution in CFRP laminated composites,” *Composite Structures*, 2016.
- [87] T. Peret, “Caractérisation et modélisation multi-physique du comportement hygro-mécanique de microstructures hétérogènes : application à l’impact de l’environnement marin sur la durabilité des matériaux composites à matrice polymère,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2015.
- [88] S. Neumann and G. Marom, “Prediction of Moisture Diffusion Parameters in Composite Materials Under Stress,” *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 68–80, 1987.
- [89] T. Peret, A. Clement, S. Freour, and F. Jacquemin, “Effect of mechanical states on water diffusion based on the free volume theory: Numerical study of polymers and laminates used in marine application,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 118, pp. 54–66, Jun. 2017.
- [90] T. Sun, C. Yu, W. Yang, J. Zhong, and Q. Xu, “Experimental and numerical research on the nonlinear creep response of polymeric composites under humid environments,” *Compos. Struct.*, vol. 251, no. June, p. 112673, 2020.



## Chapitre 2: Matériaux et méthodologie d'étude

Dans ce chapitre, une définition complète des matériaux d'étude sera exposée, en précisant les caractérisations initiales ayant conduit au choix des conditions de vieillissement. Les dispositifs expérimentaux et les essais associés seront détaillés afin de comprendre la méthodologie d'étude adoptée pour mettre en évidence le couplage hygromécanique de matériaux composites.

Chapitre 2: Matériaux et méthodologie d'étude.....	59
1. Introduction du chapitre .....	60
2. Choix des matériaux, des conditions de vieillissement et caractérisations initiales .....	60
2.1. Choix des matériaux d'études.....	60
2.1.1. Résine époxy .....	60
2.1.2. Composites verre et carbone époxy .....	61
2.1.3. Eprouvettes composites en « loop » .....	62
2.2. Caractérisations initiales.....	64
2.2.1. Contrôle dimensionnel des éprouvettes.....	64
2.2.2. Analyses microscopiques .....	65
2.2.3. Analyses thermiques .....	73
2.3. Choix des conditions de vieillissement .....	75
3. Moyens d'essais et développements expérimentaux.....	77
3.1. Caractérisations hygro-élastiques .....	77
3.1.1. Conditionnement en phase de désorption / sorption .....	77
3.1.2. Suivi gravimétrique .....	78
3.1.3. Dilatométrie laser .....	78
3.2. Essais mécaniques quasi-statiques.....	79
3.2.1. Essais de traction et corrélation d'images .....	79
3.2.2. Essais de fluage sur machine de traction universelle .....	81
3.3. Essais couplés .....	81
3.3.1. Cahier des charges et choix de l'instrumentation.....	82
3.3.2. Développement final des essais <i>in situ</i> .....	83
4. Conclusion du chapitre .....	86
Références bibliographiques du chapitre 2 .....	87

# 1. Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, le choix des matériaux sera expliqué, de la nature, aux caractéristiques géométriques, afin de répondre aux attentes industrielles et scientifiques du projet.

La première partie concernera les informations techniques des matériaux d'études. Afin de déterminer le(s) type(s) de matériau(x), l'architecture, l'orientation et leur épaisseur, plusieurs paramètres sont rentrés en jeu. Tout d'abord, il y a eu une volonté de minimiser l'épaisseur des matériaux pour favoriser les phénomènes de diffusion et de ce fait, d'accélérer le vieillissement associé. Notons que ces travaux de thèse se concentrent principalement à l'échelle macroscopique, du matériau et non de la structure. Les matériaux présentés par la suite seront donc étudiés de manière dissociée.

Dans un second temps, une partie des caractérisations initiales sera exposée afin d'apporter des informations supplémentaires quant à la physico-chimie des matériaux d'études. Dans ce cadre, des essais de DSC ont été réalisés pour déterminer leur température de transition vitreuse, permettant par la suite de proposer des conditions de vieillissement adéquates (suffisamment éloignées de cette température de transition vitreuse). La qualité des matériaux d'études sera également présentée (contrôle santé matière) à travers des analyses microscopiques permettant d'évaluer leur taux de fibres, taux de porosité ainsi que leur architecture générale.

Enfin, la majeure partie de ce chapitre sera dédiée aux moyens d'essais utilisés dans ces travaux de thèse. Des essais conventionnels (normés) aux développements expérimentaux innovants, la méthodologie d'étude sera détaillée afin de mettre en évidence les besoins expérimentaux nécessaires pour caractériser le couplage hygromécanique, et l'instrumentation associée pour répondre à ces besoins.

## 2. Choix des matériaux, des conditions de vieillissement et caractérisations initiales

### 2.1. Choix des matériaux d'études

#### 2.1.1. Résine époxy

Le choix de la résine époxy retenue pour le projet a été dicté par trois principaux critères : le type d'application, la compatibilité avec un système préimprégné pour les composites associés, et enfin l'enrichissement de la base de données expérimentale établie dans les précédents travaux de thèse menés par Corentin Humeau [7].

La résine choisie est la résine LY556 de chez Huntsmann, bi-composant, associée à un durcisseur amine XB3403. Notons ici que si la résine est identique aux travaux de thèse de Humeau, le durcisseur a changé suite à des réglementations REACH. Ces matériaux ont été fournis par Vitech et mis en œuvre par FMC Composites selon le cycle de cuisson recommandé à savoir 120°C pendant 2 heures, en autoclave. Des plaques de 2,2 mm d'épaisseur ont été obtenues, pour une densité de 1,19 g/cm<sup>3</sup>, mesures obtenues au pycnomètre.

Une fois les plaques mises en œuvre, une découpe au jet d'eau a été réalisée pour obtenir les différentes géométries souhaitées, dictées par les différents types d'essais du projet. Ces géométries sont détaillées dans la section 2.2.1.

### 2.1.2. Composites verre et carbone époxy

Des composites à matrice époxy (LY556 également), renforcés par des fibres de verres et fibres de carbone ont également été choisis pour cette étude. Leur présence est justifiée par l'utilisation croissante en milieu marin de composite, comme expliqué dans le 1<sup>er</sup> chapitre.

Ces composites dits « *tow-preg* » sont issus de fibres synthétiques, pré-imprégnés de résine puis enroulés autour d'un mandrin. C'est ce qui est communément appelé l'enroulement filamentaire. A la suite de cet enroulement filamentaire, les rouleaux de *tow-preg* (1m x 1m) sont ensuite découpés et placés sur des plaques puis sont placées en autoclave avec le même cycle de cuisson que la résine (section 2.1.1). Pour ces composites, trois empilements ont été retenus :  $[\pm 45]_6$ ,  $[\pm 45/0/\pm 45]_s$  et  $[\pm 45/90/\pm 45]_s$ .

Ce choix s'explique par la volonté d'étudier en priorité les composites avec des plis orientés à 45°. Pouvant atteindre des seuils de déformation supérieurs à 10% en traction uniaxiale, ces composites bi-axiaux sont caractérisés par une forte sollicitation de l'interface fibre/matrice. Or, comme évoqué dans le chapitre précédent, dans la section (2.1.2), dans l'influence du vieillissement humide sur les composites à matrice époxy, non seulement la matrice est affectée par le vieillissement à travers une diminution de certaines propriétés mécaniques (module d'élasticité, résistance à la traction...), mais aussi l'interface fibre/matrice. Cette interface joue un rôle crucial dans le comportement mécanique des composites car c'est à cet endroit précis que la tenue mécanique globale est assurée. En plus de cette configuration biaxiale, des architectures triaxiales ont été proposées pour se rapprocher de celles des séquences quasi-isotropes, retrouvées dans l'industrie.

Les épaisseurs des différents composites sont détaillés dans le Tableau II - 1. Celles-ci ont été obtenues au pied à coulisse avec 3 prises de mesures par éprouvette. Les épaisseurs ici relevées soulignent la volonté d'étudier des matériaux de faible épaisseur. Notons que tous les composites sont composés de 6 plis.

Tableau II - 1 : épaisseurs des différentes architectures de composites

Composite	Verre/époxy			Carbone/époxy		
Configuration	$[\pm 45]_6$	$[\pm 45/0/\pm 45]_s$	$[\pm 45/90/\pm 45]_s$	$[\pm 45]_6$	$[\pm 45/0/\pm 45]_s$	$[\pm 45/90/\pm 45]_s$
Epaisseur (mm)	1,53	1,51	1,51	2,02	2,01	2,01

Les composites carbone/époxy présentent une épaisseur supérieure à ceux composés de fibres de verre. Cette différence provient du grammage des tissus utilisés. Lors de la fabrication des composites *tow-preg*, des tissus de 350g/m<sup>2</sup> ont été choisis pour le carbone. Pour un grammage identique avec le tissu de verre, des problèmes de mouillabilité des fibres se sont manifestés, entraînant un placement de fibres non adéquat, pouvant être à l'origine de divers défauts (mauvaise répartition du taux de fibres, porosités inter-laminaires). Ainsi, il a été décidé de passer sur un grammage en verre plus faible, de 250g/m<sup>2</sup>, pour avoir un meilleur étalement des fibres durant le procédé de fabrication et de ce fait, une meilleure imprégnation de la résine.

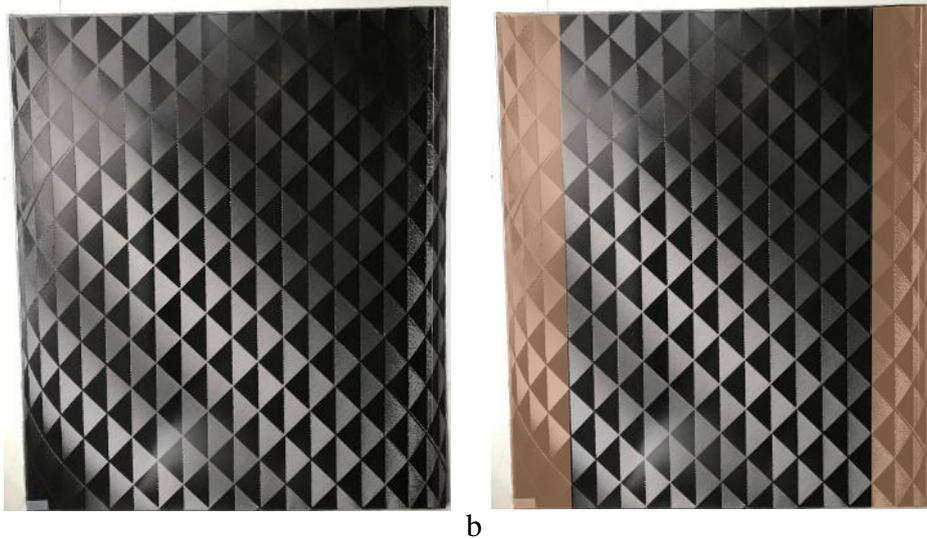


Figure II - 1 : Plaque de carbone/époxy [ $\pm 45$ ]<sub>6</sub> – a) avant découpe - b) après découpe des bords

Notons que la technique d'enroulement filamentaire permet un placement de fibre très précis avec une répétition des motifs très juste. Cependant les bords de plaques présentent un désalignement des fibres par rapport à l'axe de 45° désiré. De ce fait, des bandes de 15 cm ont été usinées aux extrémités latérales de la plaque afin d'obtenir des éprouvettes avec un placement de fibre quasi identique.

### 2.1.3. Eprouvettes composites en « loop »

Une particularité de ce projet de thèse a été de vouloir travailler avec un nouveau type d'éprouvette. Dans le reste du manuscrit, ce type d'éprouvette sera appelé « loop » en référence à leur aspect de boucle et de forme oblongue. Ces éprouvettes sont présentées sur la Figure II - 2.



Figure II - 2 : Epreuve composite « loop »

Des éprouvettes de formes similaires ont également été retrouvées dans les travaux de thèse de Winistoerfer en 1999 [1], puis plus récemment dans les études menées au laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (Empa) en Suisse, par Baschnagel et al. [2].

#### 2.1.3.1. Cahier des charges des éprouvettes « loop »

Les loops servent à remplacer les éprouvettes conventionnelles en haltère ou de forme parallélépipédique, nécessitant l'utilisation de mors pour des essais en traction en immersion. C'est notamment pour les essais en environnement humide que les éprouvettes conventionnelles peuvent rencontrer des problèmes de glissement au niveau des mors ou nécessiter l'utilisation de talons (en métal ou composite) pour des essais mécaniques en air après vieillissement. De plus, elles ont l'avantage de pouvoir être plus facilement amovibles pour des caractérisations ponctuelles comme les pesées notamment.

#### 2.1.3.2. Fabrication des loops

Ce type d'éprouvette, développé au GeM par Pascal Casari, est entièrement mis en œuvre au laboratoire, avec le même « towpreg » (préimprégné) que les éprouvettes de carbone/époxy conventionnelles.



Figure II - 3 : Processus de fabrication (gauche) et moule de drapage désassemblé (droite)

Pour ce faire, un moule spécifique a été conçu, en 3 parties principales comme présenté sur la Figure II - 3. La spécificité de ce moule réside dans le fait qu'il est amovible et permet notamment de tendre les plis de composites une fois posés sur les différentes strates de consommables (tissu anti-adhérent, tissu de délaminage). L'autre avantage vient de la partie centrale qui peut être retirée afin de faciliter le démoulage des plaques de composites.



Figure II - 4 : Etape de drapage (gauche) et mise sous vide (droite)

Les loops ont été mis en œuvre avec le même cycle de cuisson que les éprouvettes réalisées par FMC, à savoir 2h à 120°C, sous 1 bar de pression en étuve. La Figure II - 4, rend compte des étapes de drapage réalisées à l'aide d'un porte-moule en broche soudé spécifiquement pour cette application.

## 2.2. Caractérisations initiales

### 2.2.1. Contrôle dimensionnel des éprouvettes

Le premier contrôle effectué sur les éprouvettes après fabrication et découpe de celles-ci a été un contrôle dimensionnel au pied à coulisse (précision à  $10^{-2}$  mm). Sur 330 éprouvettes référencées (résine et composites confondus), 2022 mesures dimensionnelles au pied à coulisses ont été effectuées. Les différents types d'éprouvettes sont présentées dans le Tableau II - 2 ci-dessous

Tableau II - 2 : Descriptif géométrique des éprouvettes utilisées pour le projet

		Résine seule	Composite
<b>Suivi gravimétrique</b>	Forme	Carrée	Carrée
	Dimensions (mm)	50x50	50x50
<b>Dilatation hygroscopique</b>	Forme	Parallélepipedique	Parallélepipedique
	Dimensions (mm)	200x20	200x20
<b>Essais mécaniques</b>	Forme	Haltère	Parallélepipedique
	Dimensions (mm)	150x10	250x25

Les types d'éprouvettes, leur forme et dimensions ont été dictés par différents critères. Les caractérisations diffusives nécessitent d'avoir des éprouvettes présentant une largeur et longueur suffisamment grandes face à l'épaisseur pour émettre l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle dans l'épaisseur. Les dimensions des éprouvettes de dilatation hygroscopique

ont été régies par la taille du banc d'essai laser dédié à ces mesures, présenté dans la section (3.1.3).

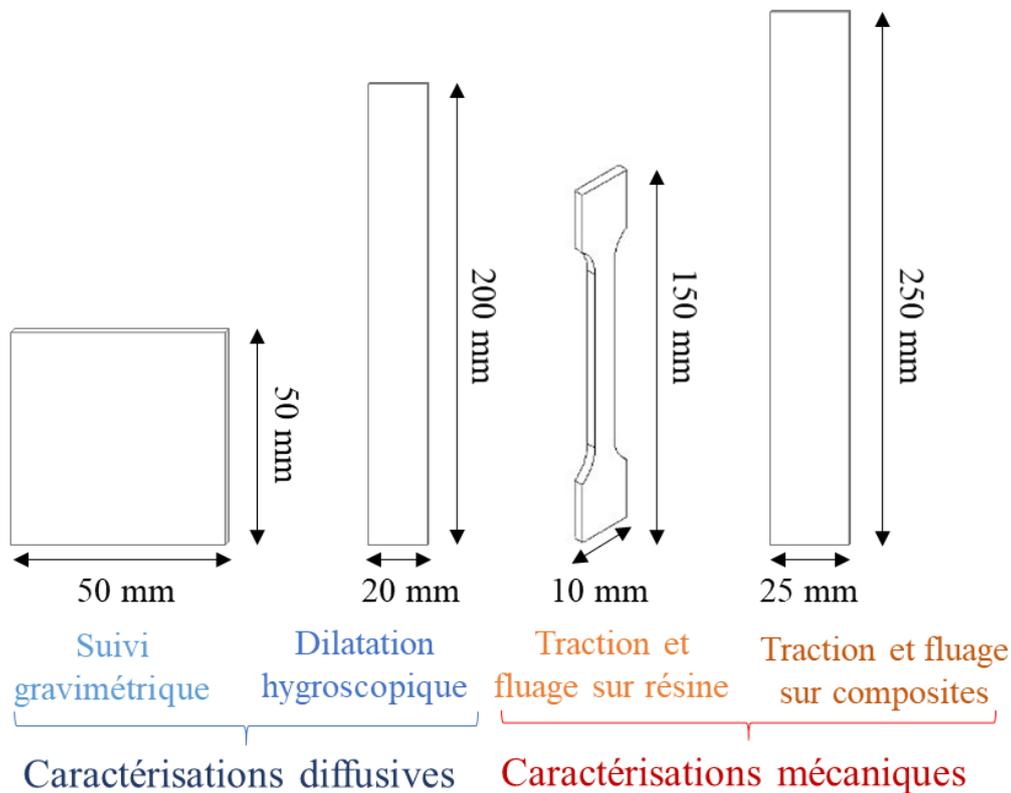


Figure II - 5 : Types d'éprouvettes utilisées

Concernant les essais mécaniques (fluage et traction), les éprouvettes ont été conçues de manière à respecter la norme ISO 527 des essais mécaniques sur plastiques renforcés. Ainsi, les éprouvettes de résine présentent une forme en haltère avec une largeur utile de 10 mm, tandis que les composites à base de fibres de verre et carbone sont de types parallélépipédique de 25 mm par 250 mm, comme présenté sur la Figure II - 5.

Pour les essais de dilatation hygroscopique et essais mécaniques, 3 mesures ont été prises dans la largeur et l'épaisseur (6 mesures au total). Concernant les essais gravimétriques, 3 mesures supplémentaires ont également été effectuées dans la longueur.

## 2.2.2. Analyses microscopiques

### 2.2.2.1. Analyses architecturales

Des analyses au microscope numérique KEYENCE VHX\_7000 ont été réalisées pour les différents types de matériaux afin d'évaluer leur taux de fibres, leur taux de porosité ainsi que leur architecture générale.

Pour ce faire, des échantillons de 20mm de côté ont été enrobés dans une résine EpoFix transparente pour être polis avant analyse microscopique. Dans le cadre d'une thèse au GeM, Hicham Bezzou [3] a développé un protocole de polissage adapté pour des analyses optiques

fines de composites à fibres synthétiques avec des papiers abrasifs du P320 – 46  $\mu\text{m}$  au P4000 – 5  $\mu\text{m}$  puis avec des draps de polissage en feutrine MD-DAC – 3  $\mu\text{m}$  au MD-NAP 0,25  $\mu\text{m}$  avec une suspension diamantée, le tout sur une polisseuse automatique.

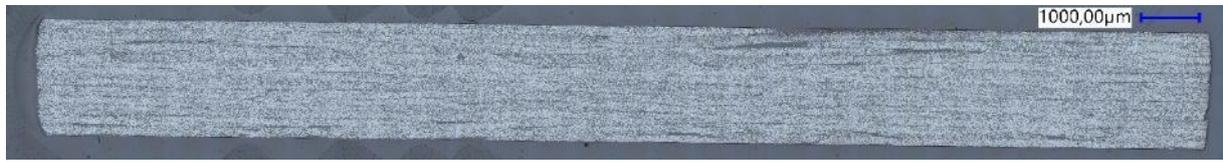


Figure II - 6 : Reconstruction 2D d'un échantillon de carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  au microscope numérique

La Figure II - 6 a été obtenue en mettant bout à bout des clichés pris avec un objectif x500, afin d'avoir une vision globale de l'échantillon tout en gardant une résolution fine. Ce type d'observation permet notamment d'avoir une information qualitative en termes de porosité et répartition des composants *i.e.* des ZRR (Zones Riches en Résine) et ZRF (Zones Riches en Fibres) au sein du matériau composite.



Figure II - 7 : Observation microscopique d'un échantillon de carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  (gauche) – architecture du composite doté de 6 doubles plis (droite)

A une échelle plus fine (grossissement x500), la Figure II - 7 met en lumière ces différentes zones, faisant ainsi ressortir l'architecture du composite doté de 6 doubles plis dont les fibres sont orientées à  $\pm 45^\circ$ .

On constate que les ZRR se situent à trois endroits majeurs : aux interplis (lignes noires sur la Figure II - 7 (droite), aux intraplis et aux overlaps (chevauchement des intraplis). Ces zones sont mises en évidence sur la Figure II - 8.

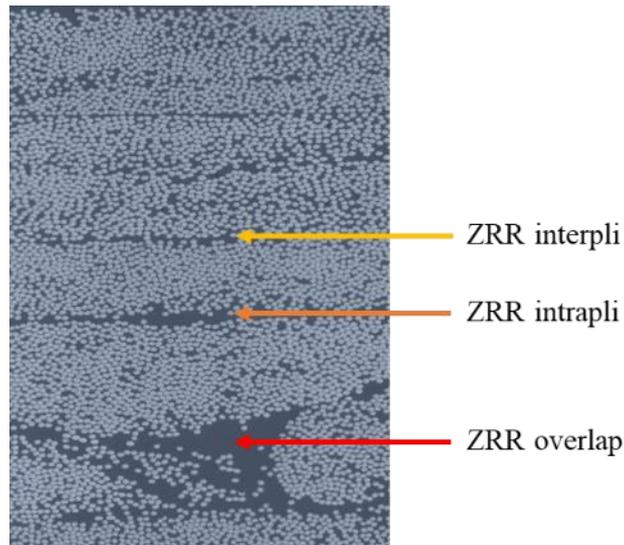


Figure II - 8 : Localisation des ZRR sur une observation microscopique de carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>

Les ZRR inter et intrapli sont sensiblement les mêmes et distinguables uniquement si l'on a une vue globale de l'épaisseur de l'échantillon. Le fait que ces zones soient identiques indique d'un processus de mise en œuvre de bonne qualité. En revanche, les ZRR d'overlap ou chevauchement, sont dues au type de matériau utilisé, à savoir ici le *tow-preg* biaxial. Elles se situent aux extrémités des carrés (motif) de la Figure II - 1 présentée dans la section précédente.

L'analyse de ces ZRR est importante puisqu'elles conditionnent le comportement diffusif puisque seule la matrice est hydrophile et peut apporter des éléments de réponses dans les discussions des résultats des chapitres suivants.

#### 2.2.2.2. Analyse du taux de fibres et taux de porosités

L'analyse du taux de fibres des échantillons a été effectuée avec un logiciel intégré au KEYENCE VHX\_7000 permettant d'analyser le nombre et la taille de grain avec des nuances de couleur ou nuances de gris. Dans le cas des échantillons de carbone/époxy, sur la Figure II - 9, une analyse par nuance de gris a permis de distinguer les fibres de carbone (en gris clair) de la matrice époxydique (en gris foncé).

Afin d'avoir une analyse microscopique pertinente, 3 échantillons de chaque configuration a été observée au microscope. Sur chacun des échantillons 10 mesures de taux de fibres ont été réalisés sur des zones de 500 $\mu$ m de côté (0,25mm<sup>2</sup>), à des endroits différents de l'échantillon, comme présenté sur la Figure II - 9.



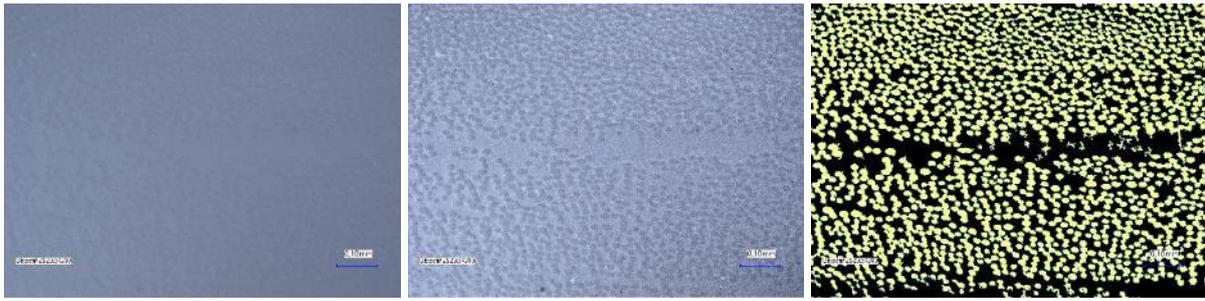


Figure II - 11 : Détermination du taux de fibres de composite verre/époxy  $[\pm 45]_6$  d'image brute (gauche), après augmentation du contraste (centre) et définition des niveaux de gris (droite)

La détermination du taux de fibres à partir de l'image brute, (sans traitement), n'est pas possible directement. Une augmentation du contraste et une lumière polarisée sont requises (centre) pour distinguer la matrice ici en gris clair, des fibres en gris foncé.

Une analyse du taux de porosité a également été réalisée, de la même manière que pour le taux de fibres. Seul les seuils de niveaux de gris ont été modifiés.

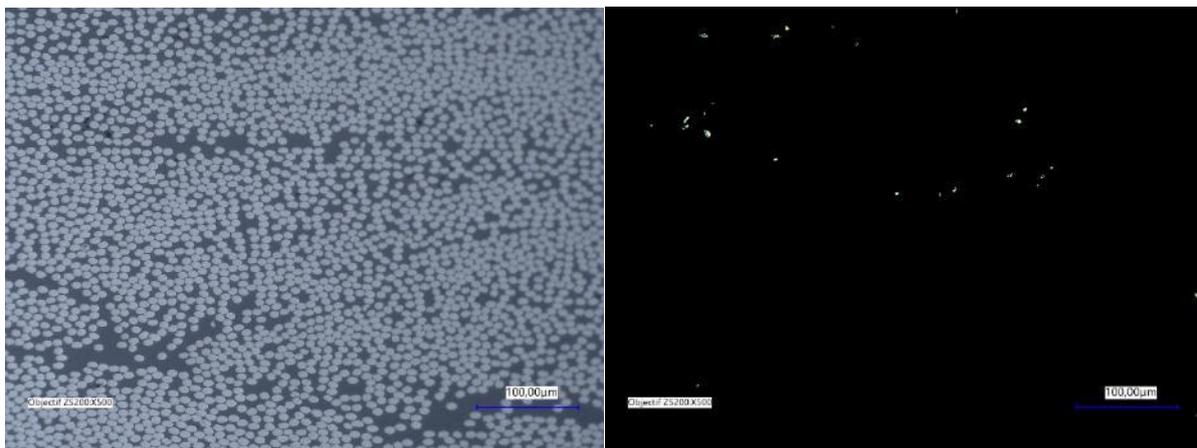


Figure II - 12 : Détermination du taux de porosité pour un échantillon de carbone époxy  $[\pm 45]_6$  avant (gauche) et après traitement d'image par nuance de gris (droite)

Les porosités, apparaissant noires, bien que peu distinguables à l'œil nu de la matrice époxy, notamment sur les échantillons de carbone, sont bien révélées après traitement d'images comme exposé sur la Figure II - 12.

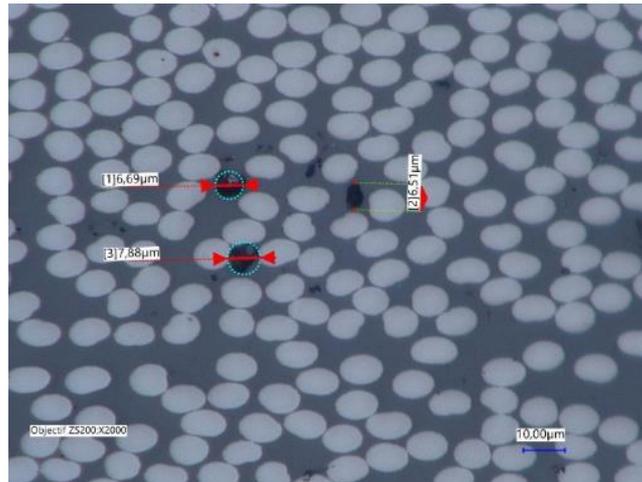


Figure II - 13 : Analyses de porosités sur un échantillon de carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>

La taille, la répartition et la forme des porosités ont également fait l'objet d'une étude. Au-delà du faible taux de porosité (<0.1%), leur taille est toujours inférieure à la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Elles sont situées au sein de la matrice et proviennent certainement de la mise en œuvre lors de laquelle certaines bulles d'air n'ont pas pu s'échapper. Cependant, le taux ici exposé est minime et rend compte d'un processus de fabrication sous autoclave adapté. Les résultats associés aux taux de fibres et de porosité sont présentés dans le Tableau II - 3.

Tableau II - 3 : Taux de fibres volumique et taux de porosité des composites étudiés

Composite	Verre/époxy	Carbone/époxy
Taux volumique de fibres (%)	54.5 ± 1.5	58.12 ± 0.8
Taux de porosité (%)	0.09 ± 0.07	0.05 ± 0.01

### 2.2.2.3. Caractérisation des éprouvettes loops

Au même titre que les éprouvettes classiques, les éprouvettes loops ont été caractérisée avant essai afin de s'assurer de l'état santé matière de ces échantillons réalisés en laboratoire. En effet, si le même préimprégné carbone/époxy a été utilisé pour les éprouvettes classiques que pour les éprouvettes loops, les moules et conditions de fabrication ont été différents. Rappelons que le cycle de mise en œuvre a toutefois été identique.

La première particularité des éprouvettes loop est de présenter une irrégularité dans la distribution de l'épaisseur. En effet, on note une surépaisseur sur les parties oblongues de l'éprouvette du au recouvrement de chaque pli. On peut très clairement l'observer sur la Figure II - 7.

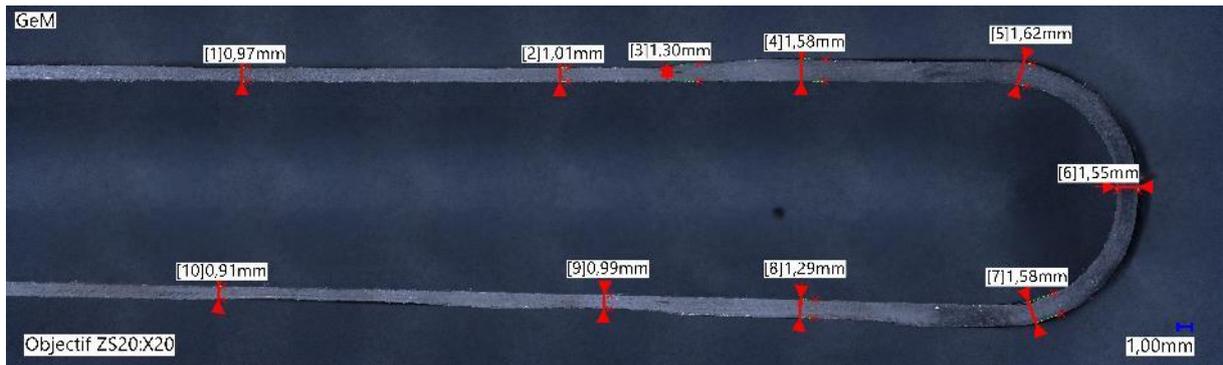


Figure II - 14 : Observation de la surépaisseur d'une éprouvette loop carbone/époxy [ +/-45]

Si sur la majeure partie de l'éprouvette on a une épaisseur d'1mm ( $0,95 \pm 0,07$  mm), correspondant à 3 plis biaxiaux, sur la partie oblongue, on retrouve des sections à 1,3 et 1,6 mm. Ces observations sont importantes notamment pour le dernier chapitre où une étude diffusive est proposée sur ces éprouvettes. Une attention particulière à l'épaisseur de ces éprouvettes doit être portée. De plus, non seulement l'aspect dimensionnel est à retenir, mais également la répartition des constituants du composite doit être étudiée. On peut notamment se pencher sur la Figure II - 15.

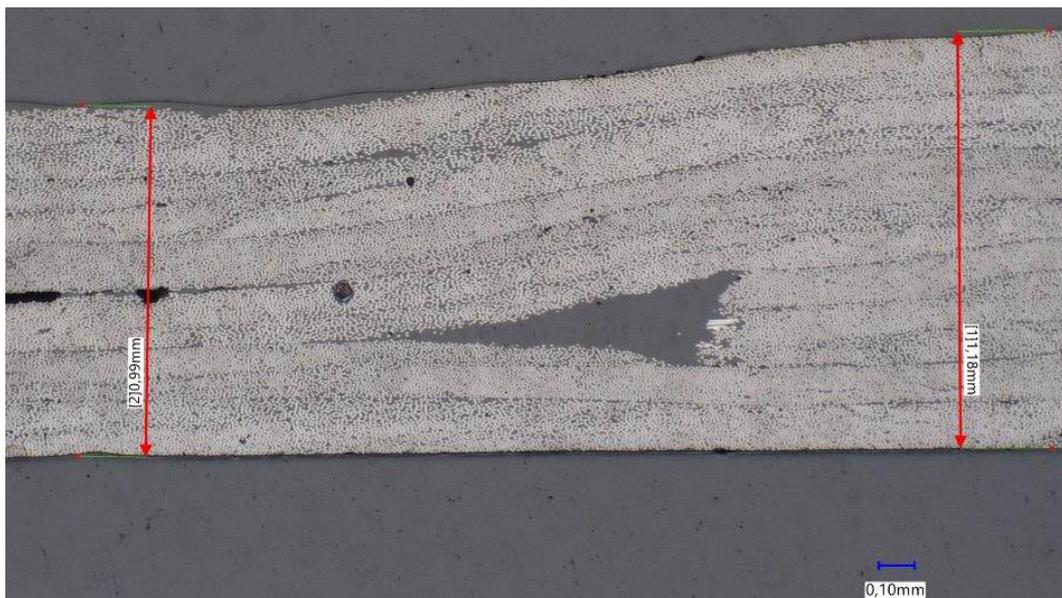


Figure II - 15 : Zone riche en résine dans la partie oblongue d'une éprouvette loop

On constate qu'au niveau du recouvrement de plis, dans la section qui évolue de 3 à 4 plis, on a une zone riche en résine. En dehors de ces zones de recouvrement de plis, on observe une microstructure identique à celle des éprouvettes de carbone/époxy conventionnelles. La Figure II - 16 confirme ces propos.

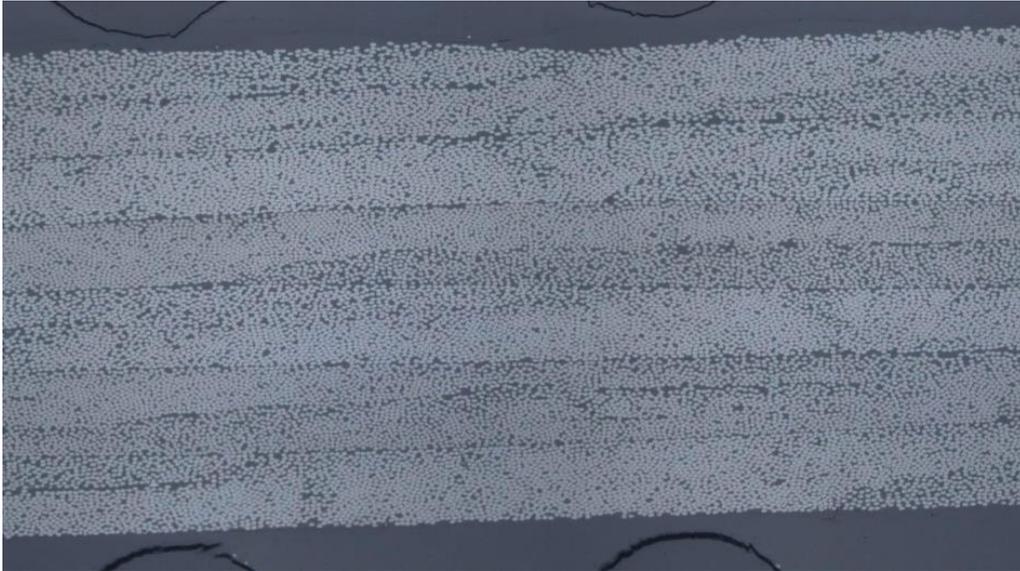


Figure II - 16 : Zone plane de l'éprouvette loop

On remarque par ailleurs que malgré la fabrication en laboratoire, on n'observe pas ou peu de porosité. Il apparaît également plus de zones riches en fibres que pour les éprouvettes conventionnelles. Autrement dit, le taux volumique de fibres est plus élevé (64% pour les éprouvettes loop contre 58% pour les éprouvettes classiques). Cette information indique qu'un pourcentage de résine plus important a été évacué du préimprégné lors de la mise en œuvre en laboratoire. Concernant le taux de porosité, si la zone plane ne présente pas de différences vis-à-vis des éprouvettes classiques, la zone oblongue quant à elle a mis en lumière d'importantes porosités comme observé sur la Figure II - 17.



Figure II - 17 : Observations de porosités sur la zone oblongue d'une éprouvette loop

Tout d'abord on peut noter la présence d'importantes porosités comprises entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  au sein de différents plis. On a également une porosité interplis qui pourrait être expliquée par une mauvaise compaction des plis dans la mise en œuvre. Il faut rappeler ici que les éprouvettes sont fabriquées sans contre-moule. Ainsi, la phase de drapage est aussi cruciale que délicate, notamment pour des plis à  $\pm 45^\circ$  qui doivent être suffisamment tendus pour favoriser la compaction et éviter les porosités, mais suffisamment peu tendus pour ne pas modifier l'orientation des fibres.

Ces caractérisations optiques ont conduit à des taux volumiques de fibres et porosités suivants, présentés dans le Tableau II - 4.

*Tableau II - 4 : Taux de fibres volumique et taux de porosité des éprouvettes loops étudiées*

<b>Composite</b>	<b>Loop (Carbone/époxy)</b>
<b>Taux volumique de fibres (%)</b>	64,09 $\pm$ 0,52
<b>Taux de porosité (%)</b>	0,66 $\pm$ 0,21

On constate une augmentation du taux de fibre de 6% pour les loops vis-à-vis des éprouvettes conventionnelles, et de 0,6% pour le taux de porosités.

### 2.2.3. Analyses thermiques

#### 2.2.3.1. Détermination de la température de transition vitreuse par DSC

Des essais de DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont permis d'apporter des informations sur la physico-chimie des matériaux d'étude et en particulier la température de transition vitreuse  $T_g$  à l'état sain (avant vieillissement). Ces essais ont été réalisés sur une DSCQ200 TA Instruments, sur une plage de température de 10 à 200°C, avec une rampe de 10°C/min. D'autres essais ont été réalisés en cours de projet avec une DSC500 TA Instruments avec le même protocole expérimental.

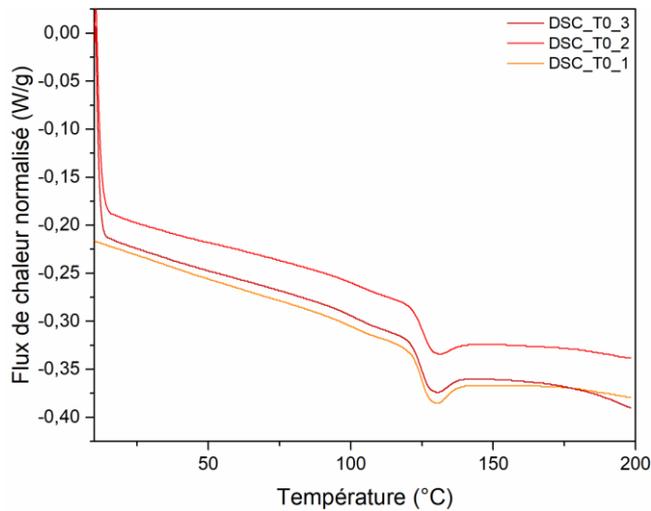


Figure II - 18 : Essais de DSC sur résine à  $T_0$  (après séchage)

Ces analyses de DSC, présentés sur la Figure II - 18, mettent en évidence cette zone de transition vitreuse, où le polymère époxydique passe d'un état vitreux pour  $T < T_g$ , à un état caoutchoutique pour  $T > T_g$ . Celles-ci ont été réalisées sur des échantillons de résine LY556 après séchage, état appelé  $T_0$ , sur 3 éprouvettes différentes. Les températures de transition vitreuses ont été mesurées selon l'« onset », correspondant à l'intersection des tangentes de l'état vitreux et de la transition vitreuse. Sur la figure Figure II - 19 (gauche), cette température correspond à  $T_1$ .

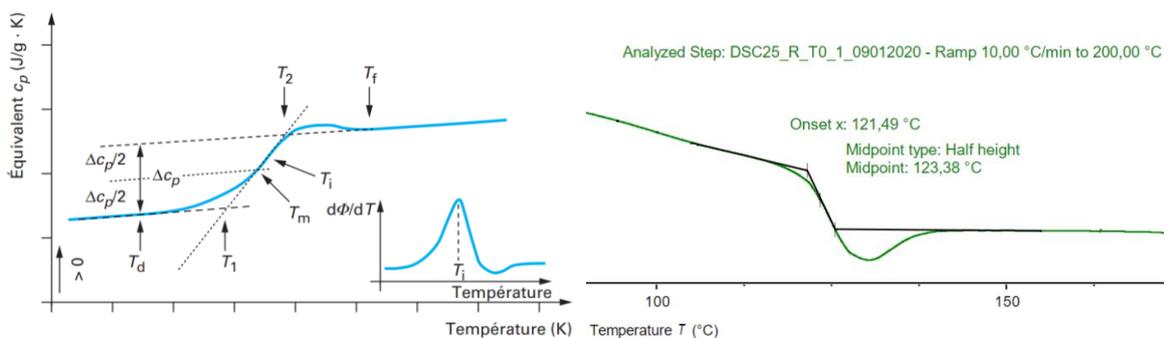


Figure II - 19 : Exemple d'une détermination de transition vitreuse sur un polymère

Suite aux caractérisations physico-chimiques en DSC, on a pu relever une  $T_g$  après séchage, de  $121^\circ\text{C}$ , mesurée à l'onset.

Par la suite, le suivi de la  $T_g$  notamment, permettra d'indiquer l'évolution de la physico-chimie du matériau et de ses évolutions. Une chute de  $T_g$  peut signaler une plastification comme expliqué dans le chapitre précédent.

### 2.2.3.2. Détermination du taux de fibres par ATG

Sur composites, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour obtenir leur taux massique de fibres. Ces essais d'ATG ont été exécutés sur une machine SDT Q600 de chez

TA Instruments également. Des échantillons de 20 à 25 mg de composites ont été prélevés puis testés sur une plage de 20 à 450°C, à 20°C/min, sous atmosphère d'azote. Une fois la température de 450°C atteinte, un maintien pendant 2h est effectué pour s'assurer de la dégradation totale de la matrice. Pour chaque type d'empilement, 3 essais ont été effectués par éprouvette, sur 3 éprouvettes de test (9 essais par architecture).

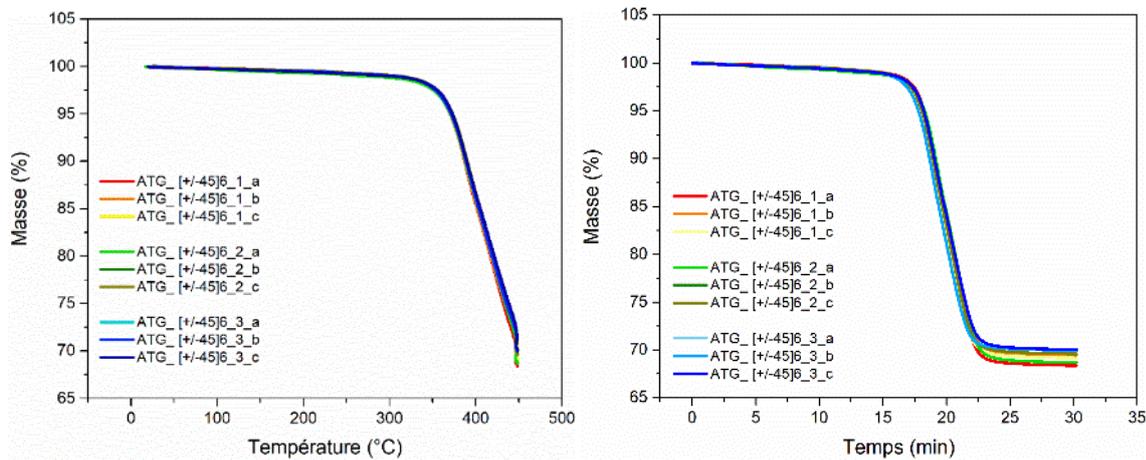


Figure II - 20 : Analyses thermogravimétriques sur composite carbone/époxy  $[\pm 45]_6$

La masse obtenue en fin d'essai rend compte du taux massique de fibres suite à la dégradation de la matrice. La Figure II - 20, présente une série d'essais effectués sur 9 échantillons de carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  en base température (gauche) et base temps (droite). Une perte de masse de 30% est observée en phase de chauffe, indiquant un taux massique de fibre de 70% pour cette configuration. Les taux massiques de fibres  $X_f$  pour les différents composites sont présentés dans le Tableau II - 5 avec leur écart type standard associé, relatif aux 9 mesures par architecture.

Tableau II - 5 : Taux de fibres (massique) obtenus par ATG pour les différents composites

Composite Architecture	Carbone/époxy		Verre/époxy	
	biaxial	triaxial	biaxial	triaxial
$X_f$ (%)	69,02 (0,48)	69,75 (0,61)	73,34 (0,60)	73,14 (0,52)

### 2.3.Choix des conditions de vieillissement

Mener une campagne de vieillissement et étudier la durabilité des matériaux en environnement aqueux nécessite une réflexion quant à leur conditionnement hygrothermique. Les paramètres qui vont influencer cette décision sont : le temps d'étude, la physico-chimie des matériaux d'étude et enfin l'environnement extérieur auquel ils sont soumis.

Le premier paramètre est peut-être le plus contraignant. En effet, vouloir qualifier et quantifier la durabilité de matériaux composites sur de longues durées (20/25 ans) en moins de 3 ans reste compliqué expérimentalement. Il est donc nécessaire d'accélérer le vieillissement en

augmentant la température du conditionnement hygrothermique puisque la diffusion d'eau est un phénomène thermoactivé. Cependant, travailler à trop haute température peut engendrer des processus physico-chimiques indésirables. On peut notamment citer le vieillissement physique, qui intervient lorsque le matériau est soumis à une température proche de sa température de transition vitreuse, engendrant des phénomènes de relaxation structurale, que l'on retrouve dans les travaux de thèse d'Elkebir [8]. Par ailleurs, des contraintes induites par la température peuvent également s'ajouter et biaiser l'analyse hygro-élastique. Enfin, travailler à température proche de l'ambient reste plus simple notamment sur des montages d'essais qui peuvent évoluer tout au long de l'année dans des environnements non climatisés.

De ce fait, deux températures ont été sélectionnées pour les conditions en immersion : 25°C et 60°C. C'est à la première température (25°C) que la quasi-totalité des essais a été effectuée. A 60°C, uniquement un suivi gravimétrique et une évolution de la Tg ont été réalisés.

Une volonté de ce projet a également été de travailler en air humide, plus proche du type de condition dans laquelle les éoliennes et leurs pales peuvent évoluer. Un pourcentage de 85% d'humidité relative (HR) a été choisi, correspondant à une valeur moyenne relevée sur des zones côtières à Saint-Nazaire (44), ou à Brest (29), comme indiqué sur la Figure II - 21.

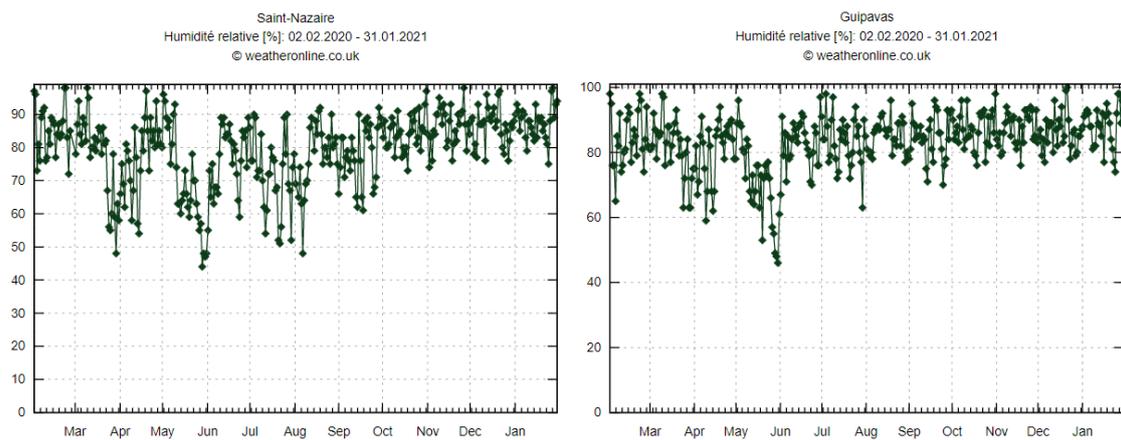


Figure II - 21 : Relevés d'humidité relative à Saint-Nazaire (gauche) et Brest-Guipavas (droite) sur l'année 2020

N'ayant à disposition qu'une seule enceinte hygrothermique pour les essais en air humide, une seule température a pu être étudiée pour la condition en air humide. Une température de 40°C a été choisie, afin d'accélérer significativement la diffusion d'eau.

Ce sont donc 3 conditions de vieillissement qui ont été choisies pour ce projet. La répartition des matériaux pour chaque condition de vieillissement est expliquée ci-après. Seule la résine a été étudiée pour toutes les conditions (air humide et immersion). Les composites à base de fibres de carbone ont seulement subi un vieillissement en immersion, en lien avec les applications nautiques, sous-marines, et hydroliennes, tandis que les composites en fibres de verre ont été soumis à un environnement en air humide, avec comme principale application les pales d'éoliennes.

Le récapitulatif des conditions de vieillissement apparaît dans le Tableau II - 6.

Tableau II - 6 : Choix des conditions de vieillissement pour les différents matériaux d'étude

	Condition	Résine époxy	Carbone/époxy	Verre/époxy
Air humide	40°C 85%HR	X		X
Immersion	25°C	X	X	
	60°C	X	X	

### 3. Moyens d'essais et développements expérimentaux

Cette partie détaille les différents moyens d'essais utilisés, leur fonction et le mode opératoire choisi en lien avec les normes d'essais, pour faciliter la lecture des résultats dans les chapitres suivants. On y présente également la méthodologie d'étude retenue pour l'étude du couplage hygromécanique.

#### 3.1. Caractérisations hygro-élastiques

##### 3.1.1. Conditionnement en phase de désorption / sorption

Les éprouvettes utilisées ont d'abord été séchées en étuve dans un dessiccateur pendant 2 mois, à 50°C et une HR (Humidité Relative) inférieure à 5%, pour obtenir une teneur en eau la plus faible possible. Durant cette phase de séchage 0,7% d'eau ont été retirés pour les éprouvettes de résine notamment. 63 éprouvettes attribuées à différents essais (pesées, dilatation hygroscopique et essais mécaniques) ont été pesées régulièrement afin de suivre cette désorption.

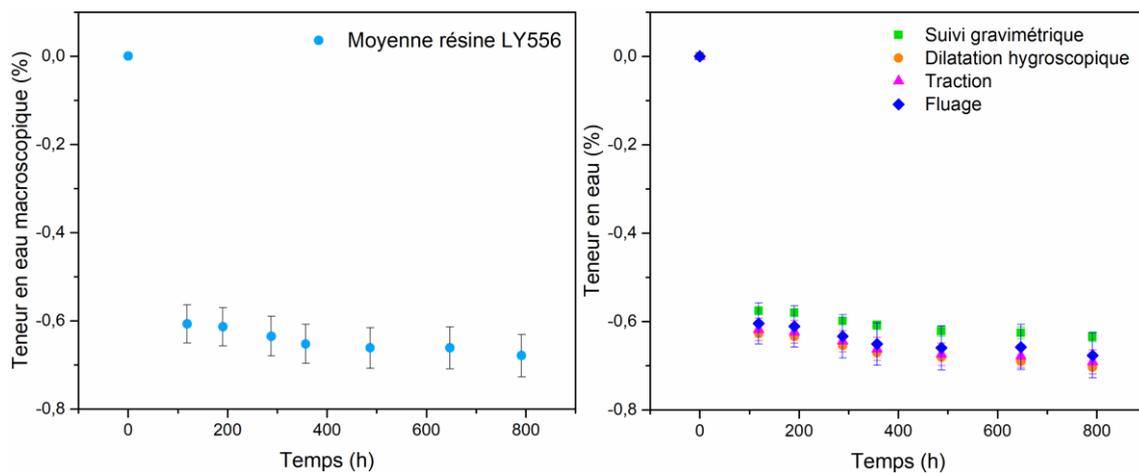


Figure II - 22 : Suivi gravimétrique des éprouvettes de résine pendant la phase de conditionnement, moyenné (gauche) et par type d'éprouvette (droite)

La Figure II - 22 présente ces pesées régulières pour les différents types d'éprouvettes (carrées, parallélépipédiques, haltères).

Par la suite, le vieillissement en air humide a été réalisé en enceinte hygrothermique BINDER KMF 720 à 40°C et 85%HR tandis que le vieillissement en immersion a été réalisé dans des bains thermostatés à 25°C et 60°C en eau déionisée. Le choix d'un vieillissement en eau déionisée plutôt qu'en eau de mer s'explique par une volonté d'homogénéité dans les conditions de vieillissement, du suivi gravimétrique aux essais mécaniques. Or la présence d'eau salée (et de ce fait d'ion chlorure) est souvent un frein pour les développements expérimentaux en acier. Les phénomènes de corrosion ou de biofouling suite à un contact permanent entre une structure en acier et une eau salée sont fréquents et peu désirés dans cette étude. De plus, différents travaux [4][5] ont montré qu'un vieillissement en eau distillée permettait une diffusion plus rapide dans les matériaux époxydiques de par l'absence de minéraux ne pouvant pénétrer dans le réseau macromoléculaire.

### 3.1.2. Suivi gravimétrique

Les essais gravimétriques ont été réalisés en parallèle sur le site nazairien du GeM et brestois de l'IFREMER sur les balances de précision suivantes : Sartorius MC BA 100 et Sartorius LA 310 S, toutes deux précises à  $10^{-4}$  grammes. Des éprouvettes carrées de 50mm de côté ont été utilisées. 3 éprouvettes par condition de vieillissement et par type (empilement et nature des fibres) ont été testées. Ceux-ci servent à caractériser le comportement diffusif en déterminant notamment le coefficient de diffusion et la capacité maximale d'absorption, utilisés par la suite pour les modèles hygro-élastiques.

### 3.1.3. Dilatométrie laser

Deux dispositifs de dilatométrie laser ont été utilisés pour quantifier les évolutions dimensionnelles des matériaux étudiés en phase de sorption ou de séchage. Le dispositif initial consiste en une plaque sur laquelle est fixée un laser ainsi qu'un support pour caler les éprouvettes rectangulaires de 200x20mm. Celui-ci est présenté sur la Figure II - 23

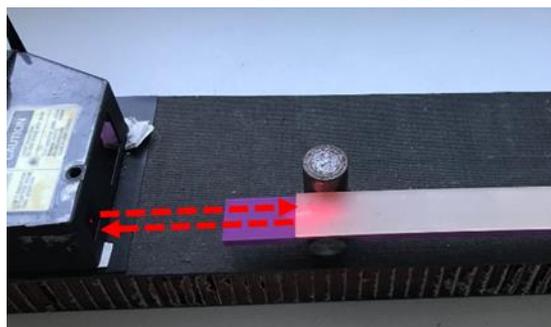


Figure II - 23 : Schéma du dispositif de dilatation hygroscopique au GeM

Le premier dispositif est constitué d'un capteur laser KEYENCE LK-G32, qui, relié à un voltmètre, transmet une tension relative à la distance mesurée entre la face de l'éprouvette et le laser. Des cales en inox de dimensions connues L1 et L2 (200 et 205mm) ont été usinées et servent de référence pour ces mesures. Par régression linéaire, la longueur  $L_x$  de l'éprouvette est obtenue à partir de sa tension  $V_x$  comme présenté sur la Figure II - 24.

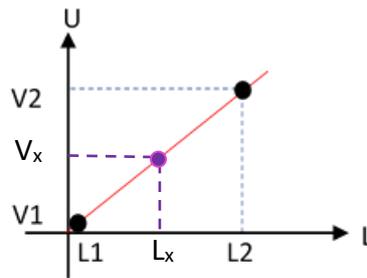


Figure II - 24 : Obtention de la longueur  $L_x$  de l'éprouvette par dilatométrie laser

Le second dispositif laser (Figure II - 25), basé sur le même principe de mesure est doté d'un laser KEYENCE LKG152 pour la mesure longitudinale et d'un laser supplémentaire LKG32 permettant de mesurer l'épaisseur du matériau désiré, afin d'étudier la dilatation hors plan.



Figure II - 25 : Montage laser pour mesure longitudinale et hors plan, utilisé à IFREMER

Les deux montages présentent une incertitude de mesure estimée à  $5\mu\text{m}$  en prenant en compte les erreurs liées à la chaîne de mesure (capteur laser et voltmètre) et à la répétabilité. De même que pour le suivi gravimétrique, 3 éprouvettes sont testées par condition et par type.

## 3.2. Essais mécaniques quasi-statiques

### 3.2.1. Essais de traction et corrélation d'images

Afin d'obtenir les propriétés mécaniques des matériaux organiques étudiés, initialement et à différents stades de vieillissement, des essais de traction uni-axiaux ont été effectués. Ces essais de traction sur résine et composites ont été réalisés selon la norme ISO 527-4 sur deux machines de traction universelle INSTRON (5566 et 5500R) de capacité 10kN pour les éprouvettes de résine et 200kN pour les composites. La vitesse de traction pour tous les essais est de 2mm/min.

Les déformations ont été mesurées par corrélation d'images, permettant d'aller jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Pour ce faire, 2 caméras BASLER aca2500 20gm ont été utilisées. C'est à partir de ces mesures de déformation que différentes propriétés mécaniques ont été obtenues, après traitement sur ARAMIS.

Parmi ces propriétés, on retrouve notamment le module d'Young  $E$ , déterminé entre 0,2 et 0.5% de déformation selon l'équation (II-1).

$$E = \frac{\sigma_{0,5} - \sigma_{0,2}}{\varepsilon_{0,5} - \varepsilon_{0,2}} \quad (\text{II-1})$$

La contrainte maximale  $\sigma_{\max}$  est également un paramètre étudié, qui correspond au maximum de la courbe de traction, rapporté sur l'axe des ordonnées, tandis que la déformation à rupture  $\varepsilon_{\max}$  est relevée en fin d'essai et correspond à la déformation maximale obtenue sur l'axe des abscisses du même graphe, comme indiqué sur la Figure II - 26.

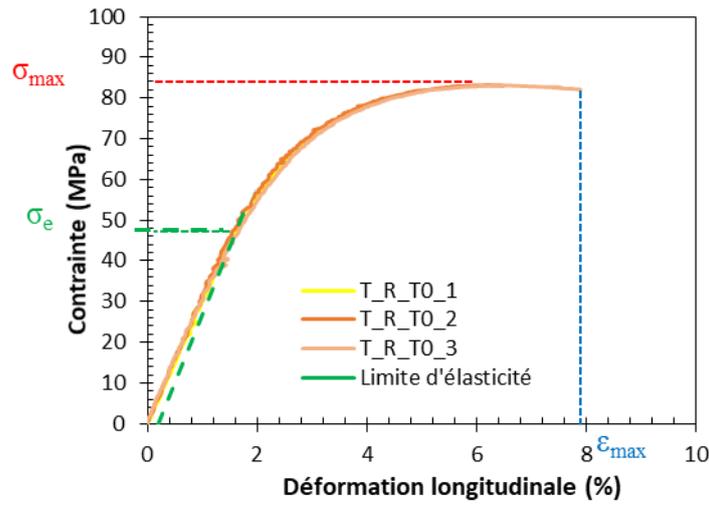


Figure II - 26 : Essai de traction initiaux sur résine LY556

La limite élastique ou limite d'élasticité  $\sigma_e$  a également été obtenue en traçant une droite de pente égale au module élastique moyen des essais de traction, et ayant pour abscisse à l'origine 0,2%. Cette limite élastique (en MPa) correspond à l'ordonnée de l'intersection entre cette droite et les courbes expérimentales. Celle-ci servira notamment pour le chapitre 4, pour la détermination de niveaux de chargements de paliers de fluage dans les zones élastique ou plastique.

Des essais de cisaillement sur composites (traction à  $\pm 45^\circ$ ) ont également été réalisés. Dans ce cadre, différentes propriétés mécaniques sont relevées. Tout d'abord, le module de cisaillement  $G_{12}$  est défini par l'équation (II-2) comme :

$$G_{12} = \frac{\Delta\tau_{12}}{\Delta\gamma_{12}} = \frac{\tau_{12}'' - \tau_{12}'}{\gamma_{12}'' - \gamma_{12}'} \quad (\text{II-2})$$

où  $\tau_{12}$  est la contrainte de cisaillement définie suivant l'équation (II-3)

$$\tau_{12} = \frac{F}{2bh} \quad (\text{II-3})$$

avec  $F$  la force appliquée,  $b$  et  $h$  les largeur et épaisseur de l'éprouvette.  $\gamma_{12}$  représente la déformation de cisaillement, donnée par la formule (II-4) :

$$\gamma_{12} = \varepsilon_x - \varepsilon_y \quad (\text{II-4})$$

où  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_y$  sont les déformations mesurées dans les sens longitudinal et transversal.

Enfin,  $\tau_{12}'$  et  $\tau_{12}''$  correspondent aux contraintes de cisaillement relatives aux déformations de cisaillement  $\gamma_{12}' = 0,01\%$  et  $\gamma_{12}'' = 0,05\%$ . Les autres propriétés mécaniques relevées pour les essais de cisaillement sont identiques à celle présentées sur la Figure II - 26, à savoir la déformation (de cisaillement) à rupture et la contrainte (de cisaillement) maximale.

### 3.2.2. Essais de fluage sur machine de traction universelle

Les essais de fluage de courte durée (1 à 28h) ont été réalisés sur des machines de traction universelles. Un extensomètre mécanique a été choisi pour ce type d'essai ne conduisant pas à la rupture. D'autre part, la quantité de données générée par la corrélation d'images sur plus de 24h aurait nécessité un post-traitement trop lourd.

Les essais sur éprouvettes de résine et composite  $[\pm 45]_6$  et  $[\pm 45/90/\pm 45]_8$  ont été effectués sur une machine de traction électromécanique Instron 5966, tandis que les essais sur  $[\pm 45/0/\pm 45]_8$  ont été fait sur une machine de traction à vérin hydraulique MTS, nécessitant une capacité de charge supérieure pour atteindre les niveaux de déformation souhaités.

Les normes de fluage [6] ne donnant que peu d'indications sur les niveaux de charge et temps associés, deux types d'essais de fluage ont été réalisés sur résine et composites : des essais à paliers multiples d'une heure, pour trois heures de recouvrance, présentés dans le chapitre 4, et des essais de fluage de plusieurs mois, présentés dans le chapitre 5.

### 3.3. Essais couplés

Cette partie détaille la réflexion portée autour du développement expérimental mené pour mettre en évidence le couplage hygromécanique. Dans un premier temps, la finalité et l'utilité de ces montages seront exposées pour comprendre les tenants et aboutissants de ces travaux expérimentaux. Par la suite, certaines phases de test seront présentées pour illustrer l'instrumentation choisie.

### 3.3.1. Cahier des charges et choix de l'instrumentation

L'objectif de ces bancs d'essais est de réaliser des essais de longue durée, en immersion, sur des éprouvettes classiques et sur des éprouvettes loop, tout en suivant l'évolution de la déformation et de la prise en eau. Le terme « longue durée » est utilisé ici dans le cas où la durée est suffisante pour que l'eau puisse se diffuser dans les éprouvettes durant l'essai mécanique. Sur les matériaux d'études ici considérés et la diffusion associée à ceux-ci, les essais seront alors de l'ordre de 2 mois.

Concernant le bâti, deux structures développées à IFREMER dans les années 1970 ont été remises en état, ainsi qu'un bâti développé pendant les travaux de thèse de Humeau [7] puis adaptées pour le cadre de cette thèse.



*Figure II - 27 : Bancs d'essais de fluage à IFREMER*

Trois bancs d'essais ont été utilisés pour ce projet comme on peut l'apercevoir sur la Figure II - 27. Ceux-ci reposent sur le même principe détaillé sur la Figure II - 28.

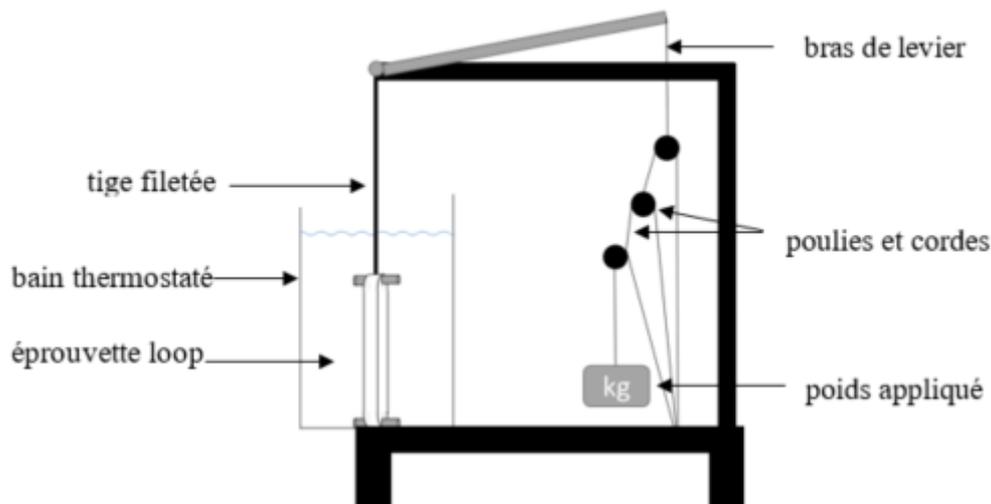


Figure II - 28 : Schéma d'un des bancs de fluage utilisé pour des essais en immersion

Un poids est appliqué en bout de ligne, permettant de tendre un système de cordes et poulies, qui, relié à un bras de levier, transmet une force verticale à une tige filetée, raccordée à l'éprouvette loop, prises entre deux goupilles jouant le rôle de mors. C'est donc un essai de fluage en traction uniaxiale que subit l'éprouvette, en immersion, dans un bain thermiquement isolé et thermostaté à 25°C.

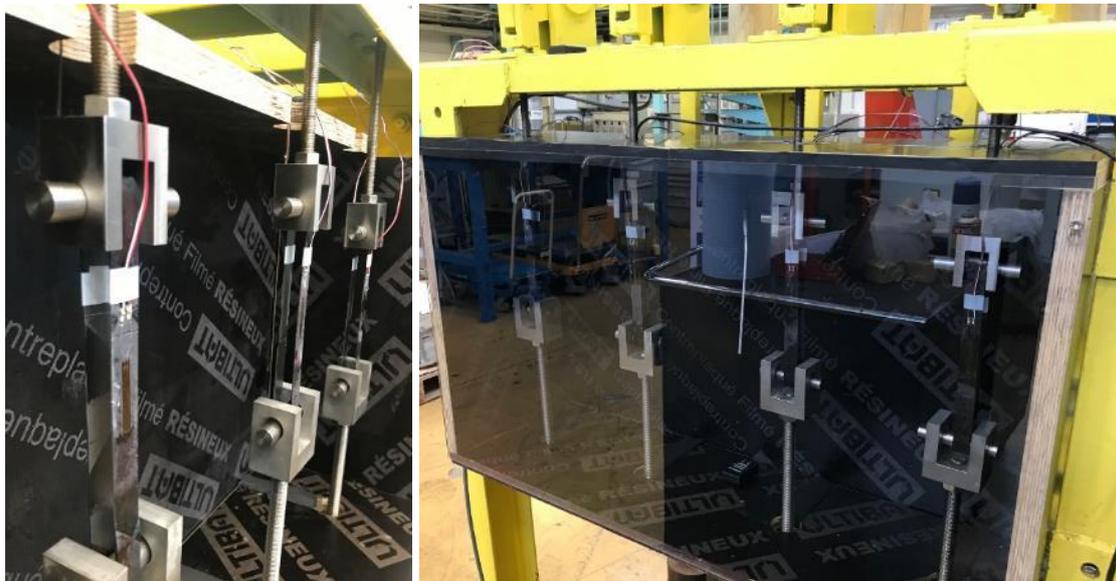
### 3.3.2. Développement final des essais *in situ*

Les essais de fluage *in situ* sont répartis sur les 3 bancs d'essais. Le premier, nommé BJ6 (banc jaune 6 bras), sert au fluage longue durée sur éprouvette classique (en haltère pour la résine et en parallélépipède pour les composites). Le principe de mise en charge est le même que celui présenté sur la Figure II - 28. La différence par rapport aux bancs d'essais destinés aux loops, réside dans le type de mors utilisés. Sur ce banc (BJ6), il s'agit de mors serrés avec 6 vis.



Figure II - 29 : Banc de fluage (BJ6) pour éprouvettes classique en air et en immersion

Celui-ci, est équipé de 6 lignes de charge indépendantes, toutes équipées d'un capteur de force en S. Une sonde de température Pt100 permet de mesurer cette condition environnementale à l'intérieur de l'enceinte. Reliée à une armoire électrique, elle permet également de communiquer avec une résistance chauffante qui maintient l'environnement (air ou eau) à une température de 25°C. Concernant les mesures de déformations, elles sont assurées par des jauges de déformation collées sur une face de l'éprouvette. Pour les essais en immersion, les jauges sont recouvertes de mastic afin d'assurer leur étanchéité.



*Figure II - 30 : Banc de fluage BJ4 pour essais en air*

Pour les essais de fluage en air sur les éprouvettes loop, des jauges de déformations ont été collées sur les deux faces des éprouvettes comme on peut l'apercevoir sur la Figure II - 30 sur la gauche. Ces jauges sont ensuite reliées à une centrale d'acquisition.

Le dernier banc, présenté sur la Figure II - 31, est celui qui a nécessité le plus de réflexion quant à son instrumentation et notamment pour les mesures de déformation. En effet, une instrumentation par jauge de déformation n'aurait pas permis de peser les éprouvettes loop de manière ponctuelle. L'option des caméras pour un suivi de point a également été écartée car nécessitant un usinage trop important. D'autre part, la présence d'un plexiglass et d'une eau en mouvement aurait pu perturber les mesures. Il a donc été décidé de travailler avec des capteurs de déplacement, placés en dehors de l'enceinte. L'hypothèse ici formulée est donc que lors de la mise en charge, l'ensemble tige filetée, mors et raccords sont infiniment rigides et que le déplacement mesuré correspond uniquement à la déformation de l'éprouvette de carbone/époxy.

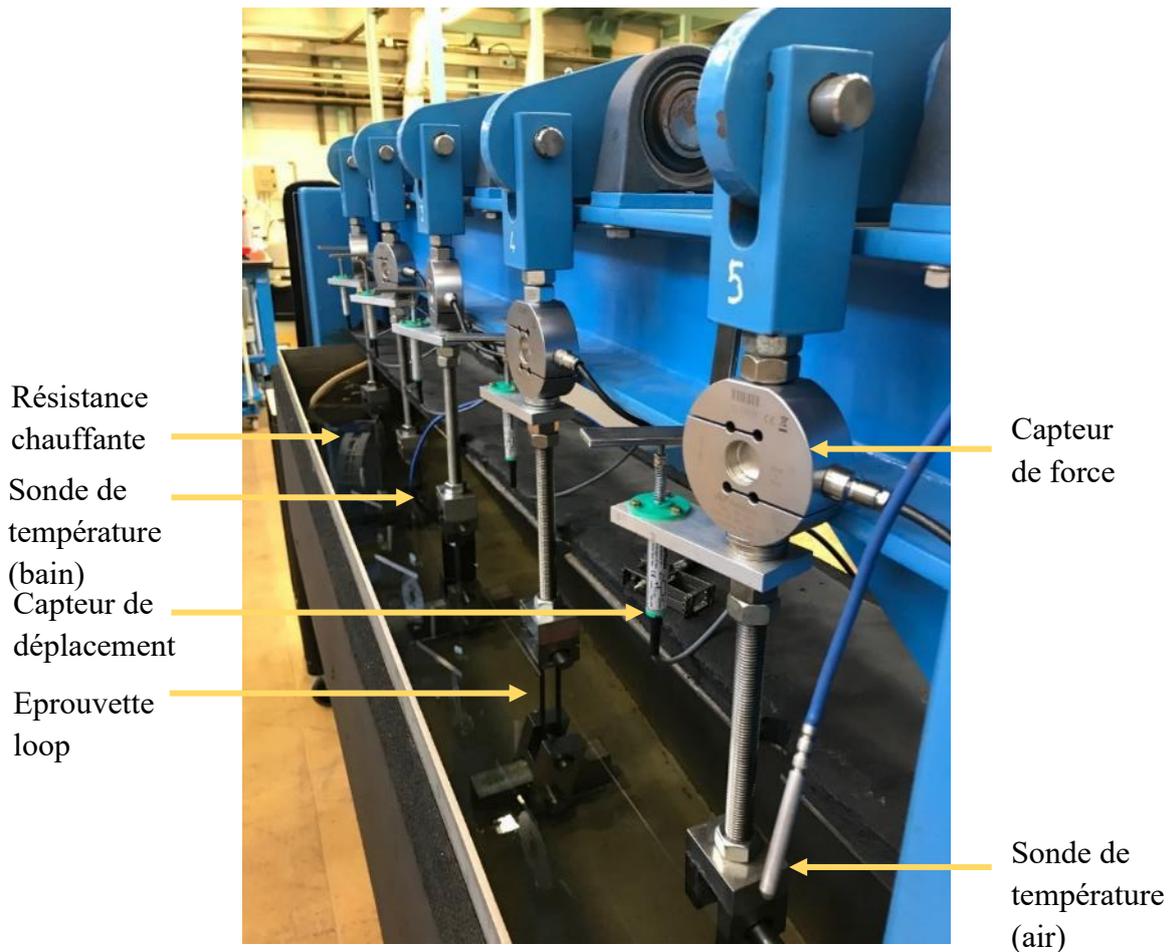


Figure II - 31 : Banc de fluage BB pour essais en immersion

Les mesures de calibration et les résultats de fluage et prise en eau liés à cet essai seront présentés dans le dernier chapitre. Enfin, le Tableau II - 7, permet de faire le bilan des bancs d'essais utilisés pour les essais couplés.

Tableau II - 7 : Récapitulatif des attributs des différents montages expérimentaux

	Banc jaune 6 bras (BJ6)	Banc jaune 4 bras (BJ4)	Banc bleu (BB)
<b>Type d'éprouvette</b>	Haltère / parallélépipédique	Loop	Loop
<b>Environnement</b>	Air / immersion	Air uniquement	Air / Immersion
<b>Type de mors</b>	6 vis (serrant)	Goupille	Goupille
<b>T° d'essai</b>	25°C	25°C	25°C
<b>Capteur de force</b>	Oui	Non	Oui
<b>Capteur de déplacement</b>	Non	Non	Oui
<b>Jauges de déformation</b>	Oui	Oui	Non
<b>Sonde de T° (Pt100)</b>	Oui (air/immersion)	Oui (air)	Oui (air/immersion)

Alors que le premier banc (BJ6) est destiné à accueillir des éprouvettes normées, en haltère ou parallélépipédiques, en air ou en immersion, les deux autres (BJ4 et BB) sont utilisés uniquement pour des éprouvettes loop, avec des mors différents. Tous les essais sont réalisés à 25°C. On verra par la suite (chapitre 5) l'importance d'une régulation en température.

## 4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de faire l'état des lieux des matériaux utilisés pour ce projet. Les caractérisations initiales ont servi notamment à déterminer les conditions de vieillissement pour ces matériaux. Ainsi, la résine sera étudiée à la fois en air humide à 40°C 85%HR et en immersion à 25°C et 60°C, tandis que le verre/époxy sera soumis à l'air humide uniquement, à l'inverse du carbone/époxy qui sera placé en immersion.

De nombreuses observations microscopiques ont été effectuées afin de mieux appréhender l'architecture des matériaux composites testés par la suite. Ces analyses ont permis de relever les taux de fibres et porosités mais également de définir les zones de répartition de fibres et résines qui pourront servir d'éléments de discussions dans les prochains chapitres.

Ce second chapitre a aussi permis de présenter un nouveau type d'éprouvette (loop) que l'on retrouvera notamment à la fin de ces travaux de thèse, pour l'étude du couplage hygromécanique et de mettre en évidence les particularités de ces éprouvettes vis-à-vis des éprouvettes normées et fabriquées par des industriels.

Enfin, une large partie du chapitre a également été consacrée au détail des différents appareils de mesures qui ont été utilisés pour ce projet. Cela a permis de préciser les conditions d'études dans un premier temps mais aussi d'apporter des informations quant à la méthodologie d'étude, aux réflexions et aux développements menés sur les bancs d'essais couplés notamment en termes d'instrumentation.

Le chapitre suivant met en évidence des résultats issus des différents dispositifs présentés dans ce chapitre, en lien avec le comportement hygro-élastique de la résine et des composites associés.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] A. Winistoerfer, “Development of non-laminated advanced composite straps for civil engineering applications,” *Thesis, University of Warwick*, 1999.
- [2] F. Baschnagel, V. Rohr, and G. Pietro Terrasi, “Fretting fatigue behaviour of pin-loaded thermoset carbon-fibre-reinforced polymer (CFRP) straps,” *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2016.
- [3] H. Bezzou, M. Peron, P. Casari, and F. Jacquemin, “Microfissuration des composites Non-Crimp Fabric sous vieillissement hygrothermique,” *Journées Nationales sur les Composites*. 2019.
- [4] P. Davies, F. Mazeas, P. Casari, “Sea water aging of glass reinforced composites: shear behaviour and damage modelling,” *J. Comp Mats.* 35 (15), pp 1343 - 1372, 2001
- [5] N. Tual, “Durabilité des matériaux composites carbone/époxy pour applications pales d’hydroliennes,” *Thèse de doctorat, Ensta Bretagne*, 2015.
- [6] “NF EN ISO 899-1: Plastiques - Détermination du comportement au fluage - Partie 1: Fluage en traction.” *Techniques de l'Ingénieur*, 2017.
- [7] C. Humeau, “Contribution to the study of coupling between moisture diffusion and mechanical stress, in high performance marine materials,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2017.
- [8] Y. Elkebir, “Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d’absorption d’eau dans les réseaux polyépoxydes.” *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*, 2019



## Chapitre 3 : Comportement hygro-élastique de matériaux composites à matrice époxy

L'immersion prolongée d'un matériau à matrice époxy peut avoir diverses répercussions sur la physico-chimie de celui-ci et donc potentiellement modifier certaines propriétés mécaniques. Ce chapitre présente les campagnes expérimentales et numériques menées en lien avec l'aspect diffusif et mécanique quasi-statique sur ces matériaux.

Chapitre 3 : Comportement hygro-élastique de matériaux composites à matrice époxy .....	89
1. Introduction du chapitre .....	90
2. Diffusion de l'eau au sein des matériaux composites .....	90
2.1. Suivi gravimétrique .....	90
2.1.1. Essais gravimétriques macroscopiques .....	90
2.1.2. Cinétiques de diffusion et modèles diffusifs associés .....	93
2.2. Dilatation hygroscopique.....	98
2.2.1. Mesures laser du gonflement hygroscopique .....	99
2.2.2. Détermination du coefficient de gonflement hygroscopique .....	102
2.2.3. Dilatation hygroscopique hors plan.....	104
2.3. Etude hygro-élastique en conditions environnementales cycliques .....	107
2.4. Analyse des contraintes induites par une diffusion d'eau au sein de matériaux époxydiques.....	110
3. Influence du vieillissement humide sur le comportement mécanique quasi-statique et physico-chimique des composites à matrice époxy .....	112
3.1. Détermination des stades de vieillissement .....	112
3.2. Conséquences du vieillissement humide sur le comportement mécanique des matériaux d'étude.....	114
3.2.1. Essais mécaniques sur résine.....	114
3.2.2. Influence du type de vieillissement sur le comportement mécanique de la résine époxy	115
3.2.3. Essais mécaniques sur matériaux composites .....	117
4. Conclusion du chapitre.....	125

## **1. Introduction du chapitre**

Ce chapitre est dédié à l'étude hygro-élastique de matériaux composites à matrice époxy, d'un point de vue expérimental comme numérique. Suite à la présentation des matériaux et conditions d'études dans le chapitre précédent, celui-ci sera dédié aux résultats, analyses et discussions autour de la diffusion de l'eau dans les matériaux à matrice époxydique et de leur durabilité à travers une étude de l'évolution du comportement physico-chimique et mécanique quasi-statique.

En premier lieu, les cinétiques de diffusion seront mises en évidence afin d'apporter des précisions quant au comportement hygro-élastique de la résine LY556 et de ses composites associés. Des modèles diffusifs seront proposés pour simuler les cinétiques de diffusion de ces matériaux. Associé à ces caractérisations diffusives, un modèle mécanique sera mis en avant pour évaluer le développement des contraintes internes dues au gonflement hygroscopique induit par la diffusion de l'eau.

Par la suite, une étude de l'évolution du comportement mécanique en lien avec le vieillissement humide (air humide et immersion) sera proposée. Celle-ci vise à mieux appréhender l'impact d'un vieillissement prolongé (>500 jours) sur les propriétés mécaniques des matériaux étudiés. En lien avec cette étude mécanique, des essais physico-chimiques permettront d'apporter des informations supplémentaires quant à la sensibilité des matériaux thermodurcissables au vieillissement hydrique.

## **2. Diffusion de l'eau au sein des matériaux composites**

Dans cette section, une étude complète de la diffusion d'eau est proposée. Une caractérisation diffusive est exposée et mise en lien avec des modèles diffusifs afin d'analyser la cinétique de diffusion et proposer des scénarii quant aux déplacements des molécules d'eau au sein de la matrice époxydique et ses possibles modifications structurales.

### **2.1. Suivi gravimétrique**

Le suivi gravimétrique permet d'évaluer la teneur en eau macroscopique dans le temps au sein d'un matériau, soumis à une hygrométrie donnée. Réalisé sur des balances de précision présentées dans le chapitre précédent, il sert également à donner des indications sur la capacité maximale d'absorption d'un matériau.

#### **2.1.1. Essais gravimétriques macroscopiques**

La Figure III - 1 présente les mesures gravimétriques réalisées sur les échantillons carrés de résine de  $50 \times 50 \times 2.2 \text{ mm}^3$  soumis à deux conditions de température différentes en immersion ( $25^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ ) et une en air humide (85%HR à  $40^\circ\text{C}$ ).

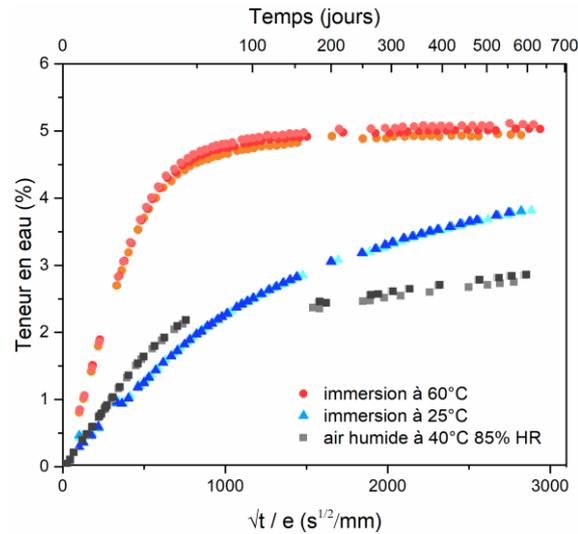


Figure III - 1 : Suivi gravimétrique pour la résine époxy LY556 pour les trois conditions de vieillissement

Les 500 jours d'immersion ont été dépassés dans ce projet, mettant en évidence le caractère très lent de cette diffusion d'eau, même pour un matériau considéré comme hydrophile par la communauté scientifique [1][2], notamment pour les résines fortement réticulées comportant de nombreux sites amines où les molécules d'eau peuvent se lier au réseau macromoléculaire à travers des liaisons hydrogène. Les essais réalisés à 60°C permettent d'accélérer le vieillissement, en augmentant notamment le coefficient de diffusion des matériaux. Ce constat est vérifiable d'après l'équation :

$$D(T) = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{(III-1)}$$

avec  $D(T)$  le coefficient de diffusion à une température  $T$ ,  $D_0$  le coefficient de diffusion à la température de référence considérée,  $E_a$  l'énergie d'activation du polymère et  $R$  la constante des gaz parfaits.

De plus, ces essais dits accélérés servent à prédire la capacité maximale d'absorption de la résine, ici autour de 5%, pour le cas où les matériaux présentent une diffusion fickienne. A 25°C, on constate que ce plateau de saturation n'est toujours pas atteint ; il en va de même pour la condition en air humide (en nuances de gris sur la figure).

On constate également une irrégularité concernant les mesures en air humide. Des précautions doivent être prises quant aux analyses relatives à cette condition hygrothermique, suite à des dysfonctionnements des équipements, nécessitant un transport des échantillons sur un autre site (absence de mesure entre 800 s<sup>2</sup>/mm et 1500 s<sup>2</sup>/mm).

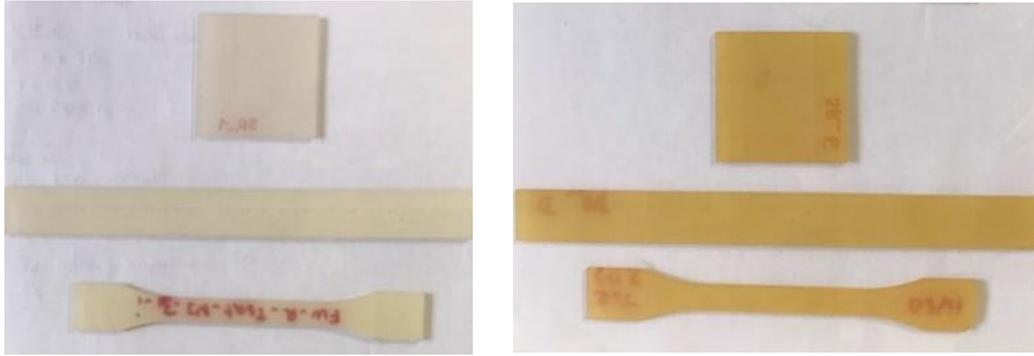


Figure III - 2 : Etats des échantillons de résine après 2 ans de vieillissement en immersion à 25°C (gauche) et 60°C (droite)

Notons que la température de vieillissement peut avoir divers impacts sur la matrice thermodurcissable. Le phénomène de vieillissement physique et de thermo-oxydation sont les plus fréquemment rencontrés, comme présentés dans le chapitre 1, d'où ce changement de couleur apparaissant sur les éprouvettes en immersion à 60°C, présenté sur la Figure III - 2. De plus, cette oxydation peut également expliquer les différences de capacité maximale d'absorption. Ce point est détaillé dans la section suivante, en s'appuyant sur les travaux de Wong [3] qui postule que l'oxydation du polymère peut conduire à une affinité plus importante avec les molécules d'eau. Ces observations réalisées a posteriori confortent nos choix quant à la prise de décision de faire vieillir les matériaux d'études à 25°C pour l'étude du couplage hygro-mécanique de ce projet.

L'étude gravimétrique a également été réalisée sur composites carbone/époxy et verre/époxy sur les mêmes géométries d'éprouvettes que pour la résine. Les résultats associés sont montrés sur la Figure III - 3.

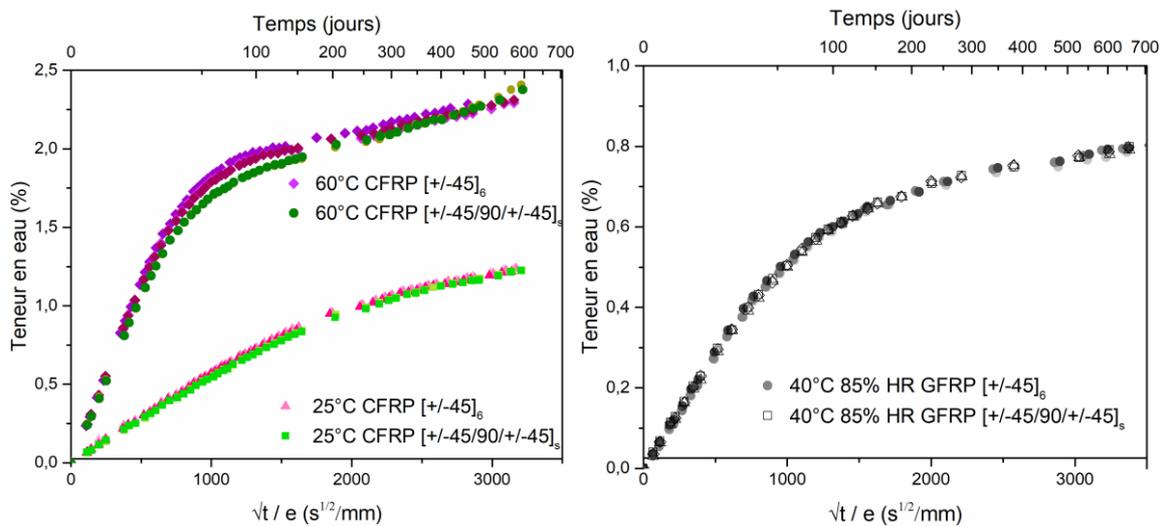


Figure III - 3 : Essais gravimétriques sur composites carbone/époxy (gauche) et verre/époxy (droite)

Des cinétiques de diffusion similaires à celles de la résine sont visibles pour les conditions les moins sévères (25°C en immersion et 40°C et 85%HR). En revanche, à 60°C sur la Figure III - 3 (gauche), il semblerait que la capacité maximale d'absorption soit presque atteinte après 150

jours d'immersion avant de subir une nouvelle évolution linéaire se rapprochant d'un comportement de type dual-stage Fick, qui ne présente pas de plateau de saturation. Ce changement de comportement diffusif peut être expliqué par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, à la différence des échantillons de résine, les fibres présentent un ensimage, processus chimique visant à améliorer l'adhésion de la résine aux fibres [4]. Si celui-ci est affecté par le vieillissement humide, des modifications diffusives peuvent apparaître. Cependant, si l'ensimage peut jouer un rôle de barrière (ou d'accélérateur) à la diffusion, il influera uniquement sur le coefficient de diffusion [5] et non sur la capacité maximale d'absorption qui est un paramètre volumique du matériau. D'autre part, la diffusion n'affectant pas les fibres synthétiques (carbone et verre), un gonflement différentiel apparaît à l'interface fibre matrice, pouvant générer des forts niveaux de contraintes et engendrer des fissurations, chemins préférentiels pour la diffusion d'eau et potentiellement de nouveaux clusters d'eau [6][7]. Notons également que ces porosités ou fissures peuvent également avoir une influence sur le comportement mécanique des matériaux composites [34].

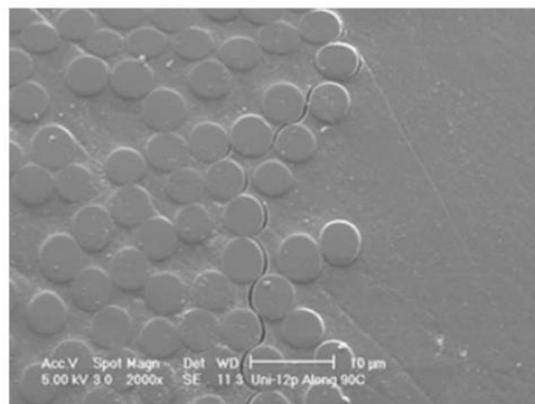


Figure III - 4 : Microfissuration d'un composite mis en évidence par Bao et al. [6] suite à une immersion prolongée (17 mois à 90°C)

Notons que l'empilement n'a pas d'influence significative sur la diffusion d'eau des composites étudiés, si l'on compare les cinétiques de diffusion entre les composites bi-axiaux et tri-axiaux. C'est justement l'étude approfondie de la cinétique des matériaux d'études qui est proposée dans la section suivante.

## 2.1.2. Cinétiques de diffusion et modèles diffusifs associés

Si le premier chapitre du manuscrit a fait l'état de l'art de différents modèles de diffusion, on se concentrera ici uniquement sur deux modèles fréquemment utilisés : le modèle de Fick et le modèle Dual-Stage Fick également appelé Dual-Fick. Pour identifier ces deux modèles à partir des mesures de poids, une minimisation des écarts au sens des moindres carrés est effectuée.

### 2.1.2.1. Modèle de Fick

Afin d'identifier les différents paramètres du modèle de Fick, on utilise la solution analytique précisée dans le premier chapitre et rappelée ci-dessous :

$$C(t) = C_{\text{sat}} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2} \right] \right) \quad (\text{III-2})$$

Deux paramètres sont à déterminer : le coefficient de diffusion  $D$  et la capacité maximale d'absorption  $C_{\text{sat}}$ . La Figure III - 5 rend compte d'une identification réalisée sur 3 éprouvettes de résine LY556, immergées dans une eau distillée à 60°C.

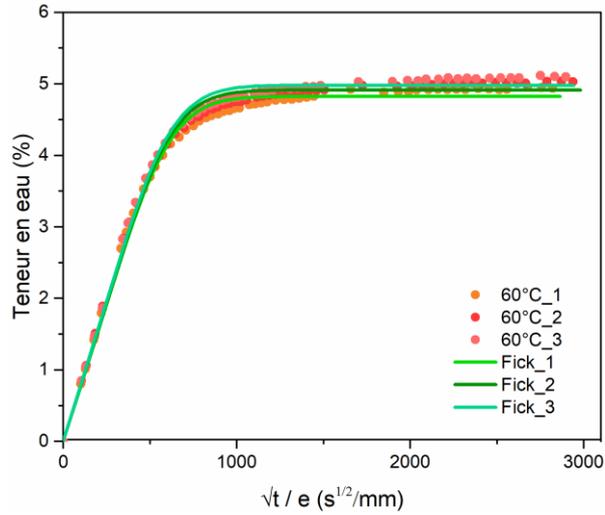


Figure III - 5 : Comparaison entre suivi gravimétrique expérimental et identification d'un modèle de Fick à 60°C sur 3 échantillons de résine LY556

On constate qu'un modèle de Fick est adapté pour représenter la cinétique de diffusion de la résine à 60°C, caractérisée par une diffusion rapide dans les premiers instants, puis présentant un plateau de saturation proche des 5% de teneur en eau (massique). Cette identification a été réalisée pour les autres conditions hygrothermiques et est présentée sur la Figure III - 6, à partir des moyennes de chaque série d'éprouvettes.

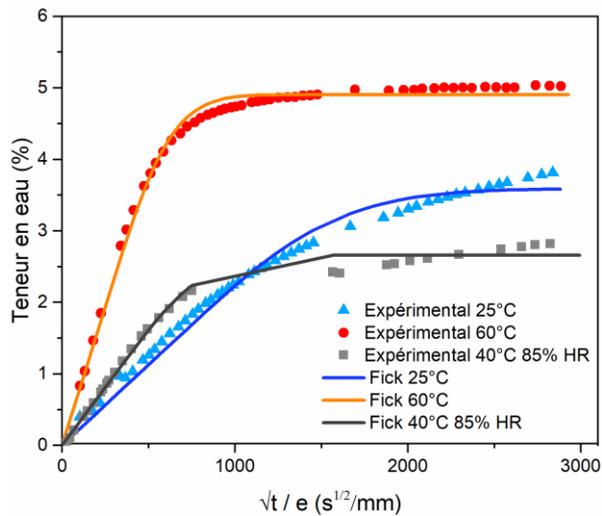


Figure III - 6 : Identification des cinétiques de diffusion avec un modèle de Fick à partir des moyennes de chaque condition hygrothermique pour la résine LY556

L'identification réalisée pour les 3 séries d'éprouvettes permet de représenter la cinétique de diffusion d'eau dans la résine de manière adéquate en première approche. Enfin, à 25°C, elle semble limiter la diffusion à un plateau de saturation non atteint expérimentalement, bien que l'identification reste très réaliste.

La cinétique de diffusion des composites a également été étudiée et est présentée sur la Figure III - 7.

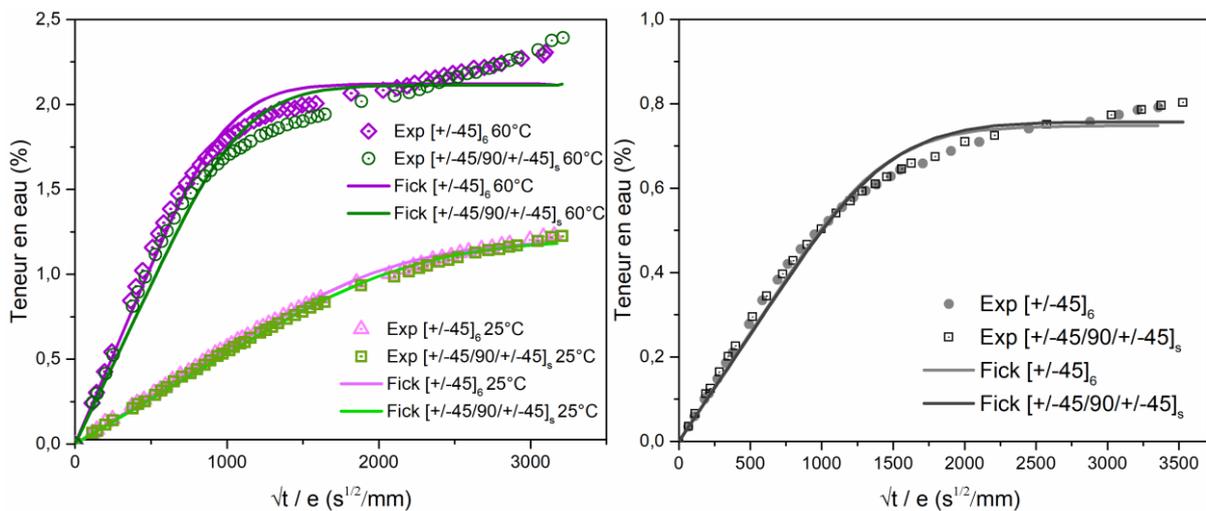


Figure III - 7 : Identification des cinétiques de diffusion avec un modèle de Fick à partir des moyennes de chaque condition hygrothermique pour les composites carbone/époxy (gauche) et verre/époxy (droite)

Si les cinétiques de diffusion semblent être correctement identifiées à 25°C, de légers écarts apparaissent pour la condition en air humide et sont encore plus marqués pour l'immersion à 60°C. Ce changement de comportement diffusif pour une même résine, au sein de différents composites complexifie l'étude du couplage hygro-mécanique. De ce fait, on verra l'importance

d'utiliser d'autres modèles diffusifs pour mieux représenter la diffusion d'eau pour ces configurations.

Un bilan des propriétés diffusives identifiées est proposé dans le Tableau III - 1

Tableau III - 1 : Propriétés diffusives identifiées avec un modèle de Fick

		Résine	Carbone / époxy		Verre / époxy	
			[+/-45] <sub>6</sub>	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	[+/-45] <sub>6</sub>	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>
25°C	D (m <sup>2</sup> /s)	(6.07 ± 0.15).10 <sup>-14</sup>	(4.13 ± 0.05).10 <sup>-14</sup>	(3.86 ± 0.02).10 <sup>-14</sup>		
	C <sub>sat</sub> (%)	3.59 ± 0.01	1.20 ± 0.01	1.20 ± 0.00		
60°C	D (m <sup>2</sup> /s)	(3.98 ± 0.14). 10 <sup>-14</sup>	(1.80 ± 0.06). 10 <sup>-13</sup>	(1.55 ± 0.02). 10 <sup>-13</sup>		
	C <sub>sat</sub> (%)	4.90 ± 0.08	2.12 ± 0.01	2.11 ± 0.01		
40°C 85% HR	D (m <sup>2</sup> /s)	(2.37 ± 0.05). 10 <sup>-14</sup>			(1.46 ± 0.05). 10 <sup>-13</sup>	(1.52 ± 0.02). 10 <sup>-14</sup>
	C <sub>sat</sub> (%)	2,66 ± 0.06			0.74 ± 0.00	0.76 ± 0.00

#### 2.1.2.2. Modèle Dual-Stage Fick

Le modèle *Dual-Stage* Fick consiste à combiner deux modèles de Fick, correspondant à deux phases de diffusion distinctes. Ce modèle est couramment utilisé pour représenter des cinétiques de diffusion ne présentant pas de plateau de saturation. On rappelle la solution exacte du modèle dans l'équation (III-3) :

$$C(t) = \sum_{i=1}^2 \left[ C_{si} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \right) \right] \quad \text{(III-3)}$$

De ce fait, 4 paramètres sont à identifier pour chaque matériau. Ces 4 paramètres fonctionnent par paire ( $D_1 - C_{s1}$  et  $D_2 - C_{s2}$ ) et correspondent respectivement au coefficient de diffusion et à la capacité maximale d'absorption de chaque modèle de Fick.

L'identification des cinétiques de diffusion avec de modèle Dual-Fick a été réalisée pour tous les matériaux, à commencer par la résine, présentée sur la Figure III - 8.

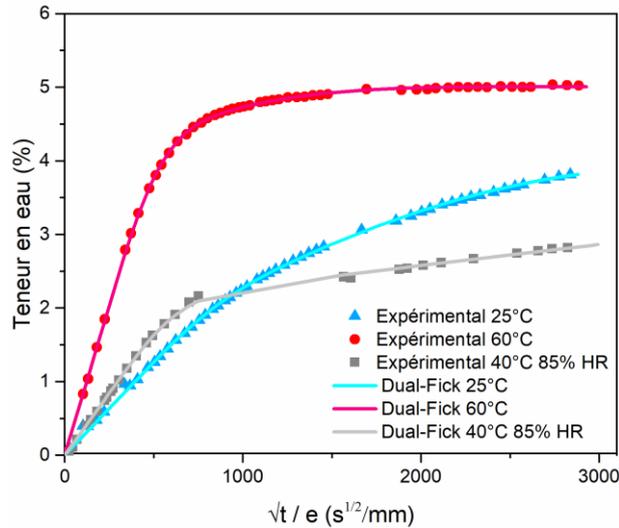


Figure III - 8 : Identification des cinétiques de diffusion avec un modèle de Dual-Fick à partir des moyennes de chaque condition hygrothermique pour la résine LY556

Bien qu'un modèle de Fick soit adéquat pour représenter le comportement diffusif de la résine, on constate qu'un modèle Dual-Fick simule parfaitement la cinétique de diffusion quelle que soit la condition choisie. Ce travail d'identification poursuivi sur les composites est représenté sur la Figure III - 9.

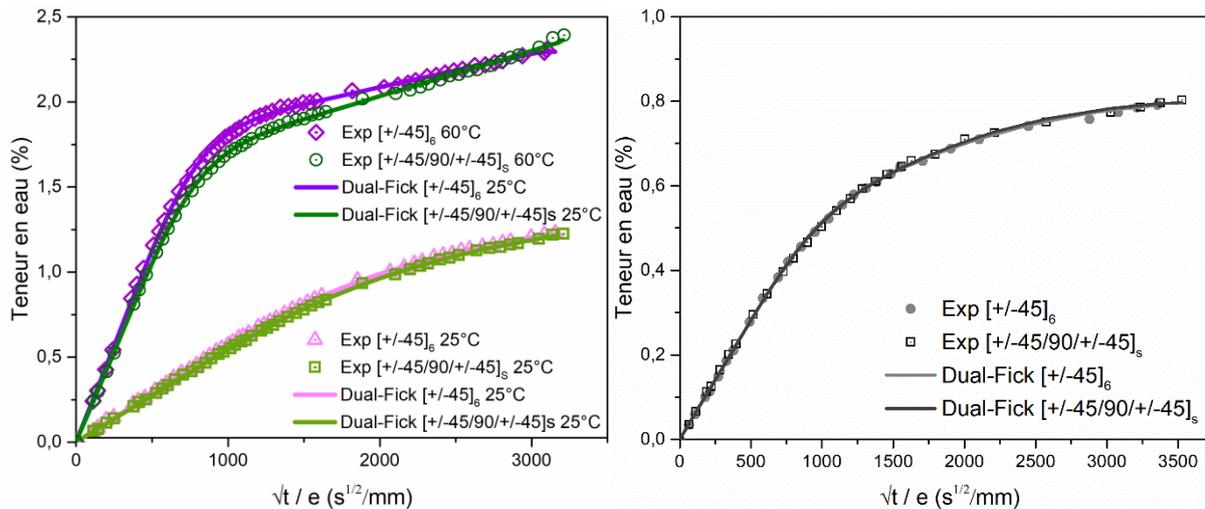


Figure III - 9 : Identification des cinétiques de diffusion avec un modèle de Dual-Fick à partir des moyennes de chaque condition hygrothermique pour les composites carbone/époxy et verre/époxy

Peu de différences apparaissent à 25°C entre un modèle Dual-Fick et un de Fick, comme présenté sur la Figure III - 7. Cependant, en air humide et pour l'immersion à 60°C, l'utilisation d'un tel modèle (Dual-Fick) prend tout son sens. C'est notamment la seconde partie de la courbe, après la phase de diffusion linéaire, qui est mieux représentée. Dans la littérature, on attribue cette seconde phase soit à une diffusion d'eau dite liée (que l'on oppose à l'eau libre diffusant dans le volume libre) au réseau macromoléculaire [8][9], soit dans les porosités du matériau, dans le cas des composites comme dans les travaux d'Ibrahim et al [10]. La comparaison entre les cinétiques de diffusion de la résine et des composites carbone/époxy à

60°C va dans le sens de la seconde considération avec l'apparition de porosités générant cette seconde phase de diffusion. La saturation n'étant pas atteinte il faut rester prudent sur les valeurs des paramètres identifiés et notamment sur la capacité maximale d'absorption. Ainsi s'il est possible de simuler la diffusion d'eau sur les temps d'essais, il est impossible de prédire la diffusion sur des temps supérieurs. Les travaux de CoCAD mettent parfaitement en évidence ce constat [11].

Le détail des paramètres diffusifs identifiés avec ce modèle est récapitulé dans le Tableau III - 2.

Tableau III - 2 : Propriétés diffusives identifiées avec un modèle de Dual-Fick

		Résine	Carbone / époxy		Verre / époxy	
			[+/-45] <sub>6</sub>	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	[+/-45] <sub>6</sub>	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>
25°C	D <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(1.94 ± 0.09). 10 <sup>-13</sup>	(9.34 ± 0.93). 10 <sup>-14</sup>	(7.84 ± 1.15). 10 <sup>-14</sup>		
	C <sub>s1</sub> (%)	1.36 ± 0.00	0.39 ± 0.07	0.44 ± 0.10		
	D <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(2.21 ± 0.08). 10 <sup>-14</sup>	(2.14 ± 0.24). 10 <sup>-14</sup>	(1.82 ± 0.26). 10 <sup>-14</sup>		
	C <sub>s2</sub> (%)	3.59 ± 0.01	0.92 ± 0.04	0.89 ± 0.04		
60°C	D <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(5.30 ± 0.17). 10 <sup>-13</sup>	(2.76 ± 0.16). 10 <sup>-13</sup>	(3.03 ± 0.07). 10 <sup>-13</sup>		
	C <sub>s1</sub> (%)	0.89 ± 0.06	1.25 ± 0.31	1.50 ± 0.02		
	D <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(7.99 ± 0.56). 10 <sup>-14</sup>	(5.67 ± 4.01). 10 <sup>-15</sup>	(2.91 ± 0.19). 10 <sup>-15</sup>		
	C <sub>s2</sub> (%)	4.12 ± 0.14	1.69 ± 0.02	2.21 ± 0.15		
40°C 85% HR	D <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(3.79 ± 0.05). 10 <sup>-13</sup>			(3.03 ± 0.28). 10 <sup>-13</sup>	(3.46 ± 0.08). 10 <sup>-13</sup>
	C <sub>s1</sub> (%)	2.00 ± 0.03			0.37 ± 0.01	0.39 ± 0.00
	D <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /s)	(2.86 ± 0.05). 10 <sup>-15</sup>			(4.35 ± 0.21). 10 <sup>-14</sup>	(5.35 ± 0.38). 10 <sup>-14</sup>
	C <sub>s2</sub> (%)	2.015 ± 0.07			0.43 ± 0.01	0.41 ± 0.00

## 2.2. Dilatation hygroscopique

Associé au processus de diffusion d'eau, le gonflement hygroscopique relate de l'expansion d'un matériau suite à l'absorption de solvant [12], comme schématisé sur la Figure III - 10. Cette section mettra en évidence la mesure de ce gonflement hygroscopique et la présentation d'un modèle mécanique associé proposant une loi de comportement hygro-élastique. Ce modèle a pour but d'identifier les contraintes internes induites par une déformation hétérogène en phase de diffusion transitoire.

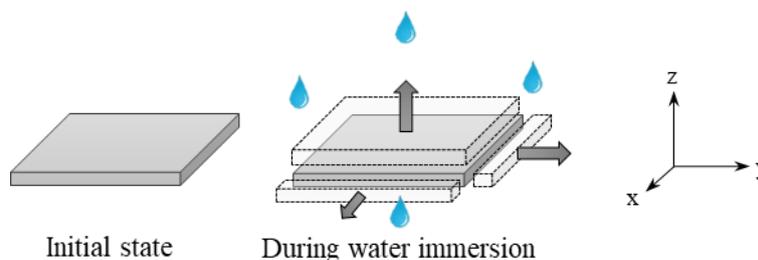


Figure III - 10 : Représentation du gonflement hygroscopique pour un matériau isotrope (résine)

Le but de cette partie est d'identifier la déformation hygroscopique  $\epsilon^h$  liée à cette absorption d'eau, d'après :

$$\epsilon^h = \beta(c):Ic \quad (\text{III-4})$$

Avec  $I$  le tenseur identité de second ordre et  $\beta$  le tenseur de déformation hygroscopique défini sous forme matricielle comme :

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_x^h & 0 & 0 \\ 0 & \beta_y^h & 0 \\ 0 & 0 & \beta_z^h \end{bmatrix} \quad (\text{III-5})$$

La loi de comportement hygro-élastique associée est la loi de Hooke généralisée, qui relie le tenseur de contrainte élastique  $\sigma$  au tenseur de rigidité élastique  $L$ , au tenseur de déformation totale  $\epsilon$  et au tenseur de déformation hygroscopique  $\epsilon^h$  telle que :

$$\sigma = L:(\epsilon - \epsilon^h) \quad (\text{III-6})$$

### 2.2.1. Mesures laser du gonflement hygroscopique

A l'aide de deux dispositifs laser présentés dans le chapitre précédent, des mesures de gonflement hygroscopiques ont été réalisées dans le sens longitudinal (ici x), et hors plan (ici z) dans la section suivante, sur des éprouvettes parallélépipédiques de 200 x 20 x 2,2 mm<sup>3</sup>.

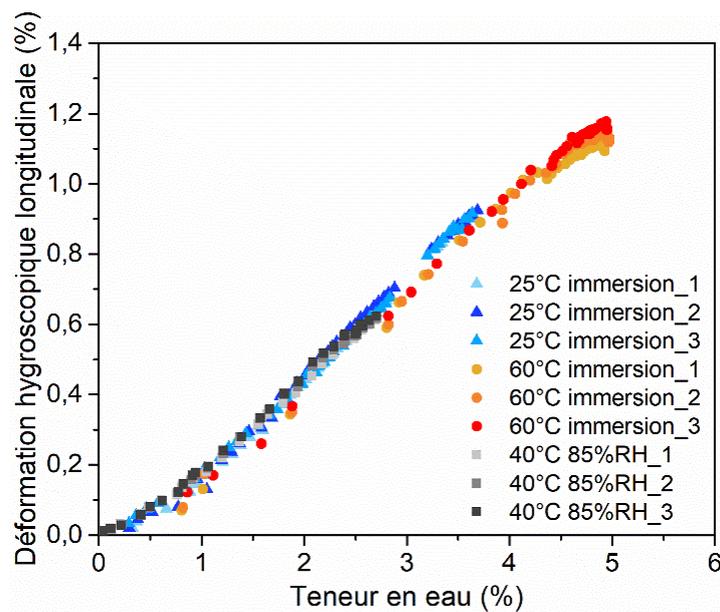


Figure III - 11 : Mesures laser de gonflement hygroscopique longitudinal pour la résine

Un résultat intéressant présenté sur la Figure III - 11, issu de mesures effectuées pour la résine sur deux dispositifs laser différents (un pour l'air humide, l'autre pour l'immersion), est que la dilatation hygroscopique longitudinale est identique peu importe la condition humide appliquée. En effet, la température ne va qu'accélérer le processus de diffusion, mais ne va pas modifier le comportement en termes de dilatation hygroscopique. Ces résultats poussent à affirmer que la dilatation hygroscopique est un paramètre matériau et vont dans le même sens que les travaux de Loh et al. [13] qui avait également comparé des conditions expérimentales en immersion et en air humide mais à températures identiques. A 60°C la dilatation hygroscopique semble être limitée par le plateau de saturation obtenu à 5% de teneur en eau. La saturation n'étant pas atteinte pour les deux autres cas de vieillissement (en air humide en gris et en immersion à 25°C en bleu), on ne peut que prédire que la déformation hygroscopique maximale pour ces cas de figure sera de 1,2%, déformation atteinte pour la condition la plus extrême (60°C).

Notons ici que la dilatation de nature thermique est négligée et la déformation mesurée est supposée uniquement de nature hygroscopique. Afin de valider cette hypothèse, la littérature à travers différentes études [14][15][16] indique que le coefficient de dilatation thermique pour l'époxy est de l'ordre de  $5.10^{-3}$  % alors que le coefficient de dilatation hygroscopique pour ce type de matériau est 100 fois supérieur (0,2 à 0,6 %).

En parallèle des mesures de dilatation hygroscopique menées sur la résine, des essais sur composites carbone/époxy (immersion) et verre/époxy (air humide) ont été réalisés. Dans le cas des composites, la prédiction du gonflement hygroscopique est moins évidente de par la présence de fibres synthétiques hydrophobes qui peuvent bloquer certaines directions de dilatation en fonction de leur orientation comme schématisé sur la Figure III - 12.

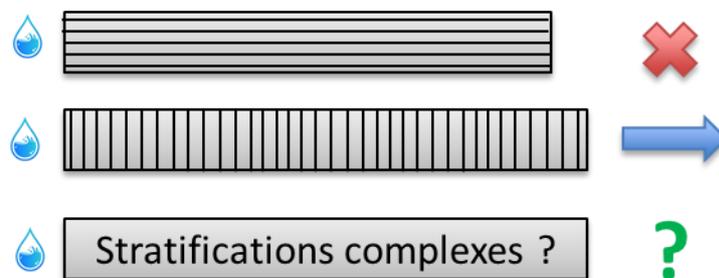


Figure III - 12 : Schéma de la dilatation longitudinale pour les composites

Pour des éprouvettes à fibres longues, les orientations à 0° sont les moins sujettes à une dilatation hygroscopique longitudinale de par l'hydrophobicité des fibres. Celles-ci vont donc bloquer l'expansion de la matrice dans le sens longitudinal. Ce constat a été mis en évidence dans différents travaux [16][17][18]. A l'inverse, les orientations à 90° laissent plus facilement cours à une dilatation perpendiculaire au sens des fibres. Quant aux 45°, celles-ci sont comprises entre les deux. Pour autant, les dilatations associées à des stratifications complexes (triaxiales ou quasi-isotropes) sont peu renseignées dans la littérature. On se propose donc de les étudier ici.

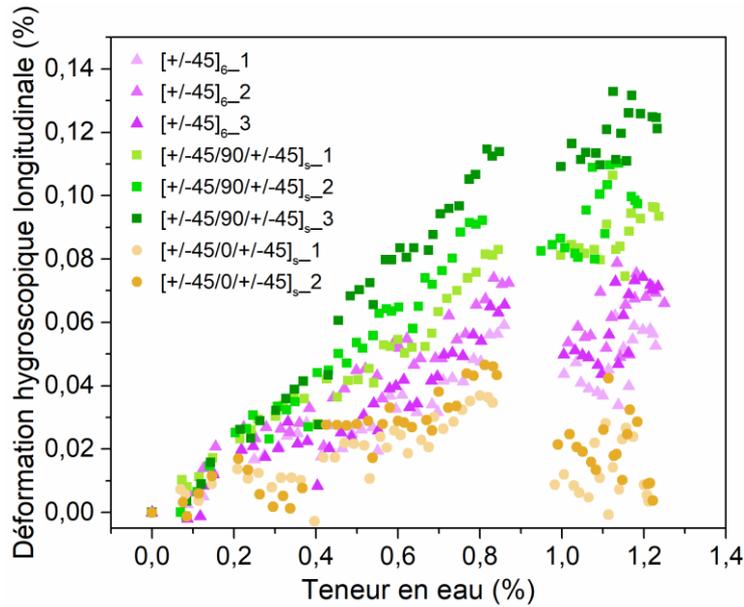


Figure III - 13 : Mesures laser de gonflement hygroscopique pour le carbone/époxy à 25°C en immersion

La Figure III - 13, rend compte des mesures effectuées sur les éprouvettes de carbone sur les trois configurations (biaxiales et triaxiales), en immersion à 25°C. Il s'avère que les composites triaxiaux  $[+/-45/90/+/-45]_s$  sont ceux qui se déforment le plus, puis les  $[+/-45]_6$  et enfin les triaxiaux avec les fibres à 0°, fortement contraints, présentent une faible élévation longitudinale. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Cocaud [18] notamment. Ces mêmes essais de mesure de dilatation hygroscopique ont été réalisés à 60°C sur des architectures identiques. Ils sont présentés sur la Figure III - 14. Notons qu'une coupure des essais est visible entre 0,9% et 1% de teneur en eau et correspond à une période d'inaccessibilité aux dispositifs expérimentaux. Un décalage semble être observé pour le reste des mesures.

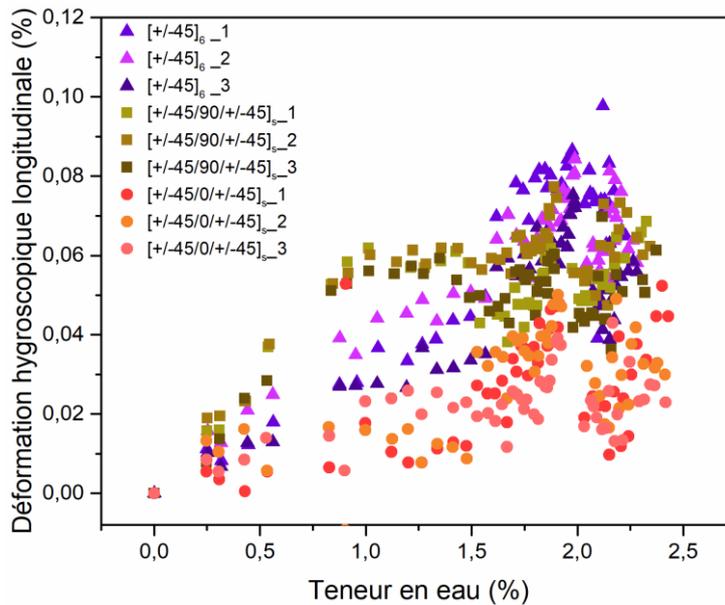


Figure III - 14 : Mesures laser de gonflement hygroscopique pour le carbone/époxy à 60°C en immersion

La première observation faite est que les niveaux de déformations obtenus à 60°C et 25°C sont du même ordre alors qu'on s'attendait à une déformation supérieure pour la condition la plus sévère, en suivant les réflexions menées sur la résine. Par ailleurs, les mesures semblent plus bruitées et confondues entre les 3 architectures ici étudiées. Vu le faible niveau de déformation mesuré, il se pourrait que la dilatation thermique vienne perturber les mesures.

Pour les composites verre/époxy, de mêmes architectures que le carbone/époxy, on retrouve des tendances similaires, présentées sur la Figure III - 15.

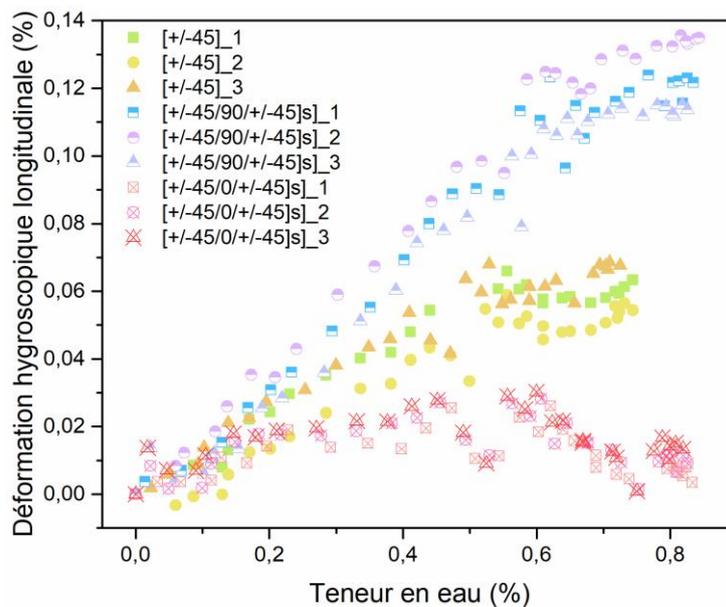


Figure III - 15 : Mesures laser de gonflement hygroscopique pour le verre/époxy à 40°C et 85%HR

Comme pour les composites carbone/époxy, les composites triaxiaux  $[+/-45/90/+/-45]_s$  sont les plus sujets à se dilater de manière longitudinale, avec la présence des fibres perpendiculaires au sens de mesure, qui ne bloquent pas l'expansion du matériau dans cette direction du plan. Les composites biaxiaux présentent une dilatation longitudinale dictée par l'interface fibre/matrice alors que pour la dernière configuration, la présence de fibres à 0° vient fortement freiner voire empêcher l'expansion dans le sens de mesure (longitudinal).

La section suivante sera dédiée à l'analyse des mesures ici présentées afin de déterminer les coefficients de dilatation hygroscopique, utilisés par la suite dans les simulations hygro-élastiques.

### 2.2.2. Détermination du coefficient de gonflement hygroscopique

La détermination du coefficient de dilatation hygroscopique permet de relier l'évolution de l'expansion d'un matériau en fonction de la teneur en eau de celui-ci. De plus, il intervient dans l'évaluation des contraintes internes du matériau durant le processus de diffusion d'eau. C'est donc un paramètre clé de l'étude hygro-élastique à caractériser avant de l'utiliser dans des modèles numériques.

Dans notre cas, deux manières simplistes mais cohérentes ont été utilisées, en utilisant une régression linéaire. Elles sont présentées sur la Figure III - 16.

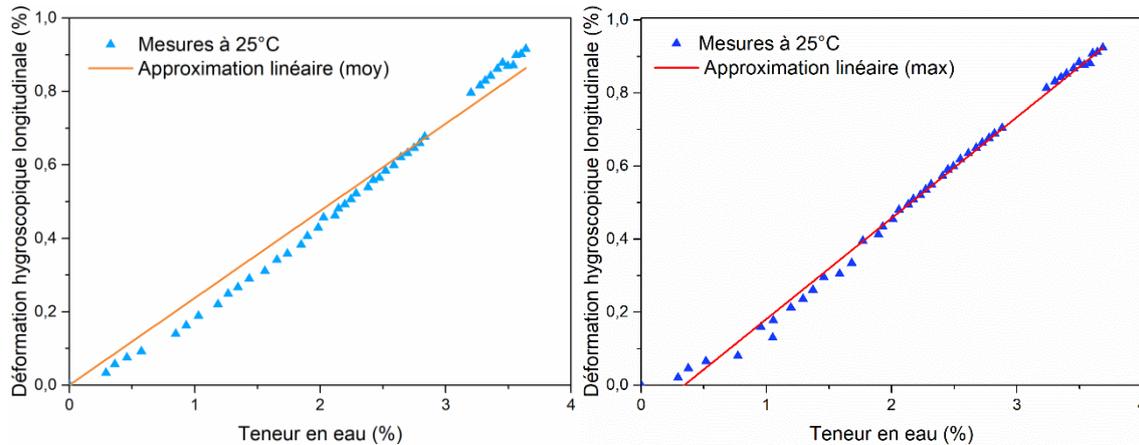


Figure III - 16 : Exemple de détermination du coefficient de dilatation hygroscopique réalisée sur des séries d'éprouvettes de résine à 25°C

Dans le premier cas, on vient effectuer une régression linéaire sur l'ensemble des points expérimentaux alors que dans le second cas, l'approximation linéaire est réalisée sur la seconde partie des mesures. On appellera par la suite  $\beta_h$  et  $\beta_h^{\max}$  respectivement les coefficients de dilatation hygroscopique associés à ces approximations linéaires moyennes (ensemble des mesures) ou maximum (sur la seconde partie de la courbe). On remarquera que sur la figure III-16 droite, l'ordonnée à l'origine de la droite d'approximation n'est pas nulle : aussi, dans la suite, nous prendrons comme valeur de référence pour le coefficient d'expansion hygroscopique  $\beta_h$  et non  $\beta_h^{\max}$  même si cet écart est faible et qu'il peut être imputé à la variabilité sur les mesures (déformation extrêmement faible pour les teneurs en eau faibles).

Les travaux de Loh [13], présentant également des courbes de dilatation semblables (Figure III - 17), expliquent que l'écart entre la régression linéaire et les points de mesures dans les premiers instant sont dus à une diffusion dans le volume libre du polymère ne conduisant pas à une dilatation hygroscopique importante.

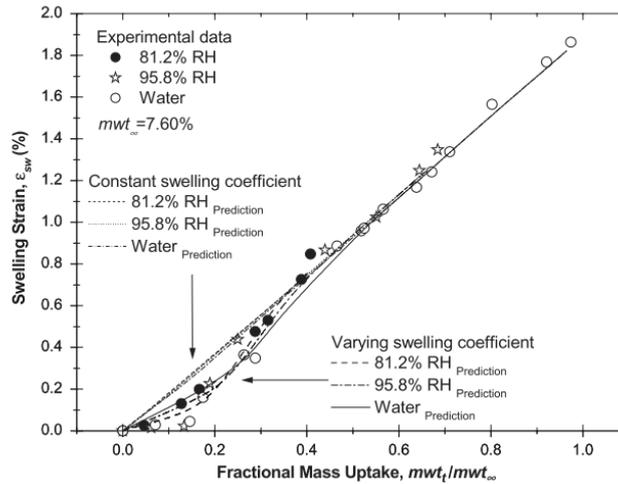


Figure III - 17 : Identification du coefficient de dilatation hygroscopique par Loh et al [13]

Différents auteurs ont choisi également une identification de ce coefficient de dilatation hygroscopique de manière linéaire [15][18][19][20]. Les travaux de Obeid [14] se sont tournés vers l'identification d'un  $\beta^h$  dépendant de la teneur en eau locale, alors que d'autres auteurs proposent des lois plus empiriques, tels que McKague [21] avec une loi de puissance.

Tableau III - 3 : Détermination des coefficients de dilatation hygroscopique pour la résine LY556

		$\beta_h$ (moyen)		$\beta_h^{\max}$ (max)	
Résine 25°C	Moyenne	<b>0.241</b>	Moyenne	<b>0.274</b>	
	Ecart-type	0.001	Ecart-type	0.003	
Résine 60°C	Moyenne	<b>0.232</b>	Moyenne	<b>0.247</b>	
	Ecart-type	0.003	Ecart-type	0.004	
Résine 40°C 85%HR	Moyenne	<b>0.224</b>	Moyenne	<b>0.244</b>	
	Ecart-type	0.003	Ecart-type	0.003	
Moyenne résine		<b>0.232</b>	<b>0.255</b>		
Ecart-type résine		0.0026	0.0035		

### 2.2.3. Dilatation hygroscopique hors plan

Comme indiqué dans l'introduction de cette partie, le tenseur de déformation hygroscopique comporte une composante dans les trois directions de l'espace. De ce fait, un second dispositif laser a été mis en place pour mesurer une déformation hors-plan (ou transverse), dans l'épaisseur de l'éprouvette au cours du projet. Ces mesures sont présentées dans la Figure III - 18.

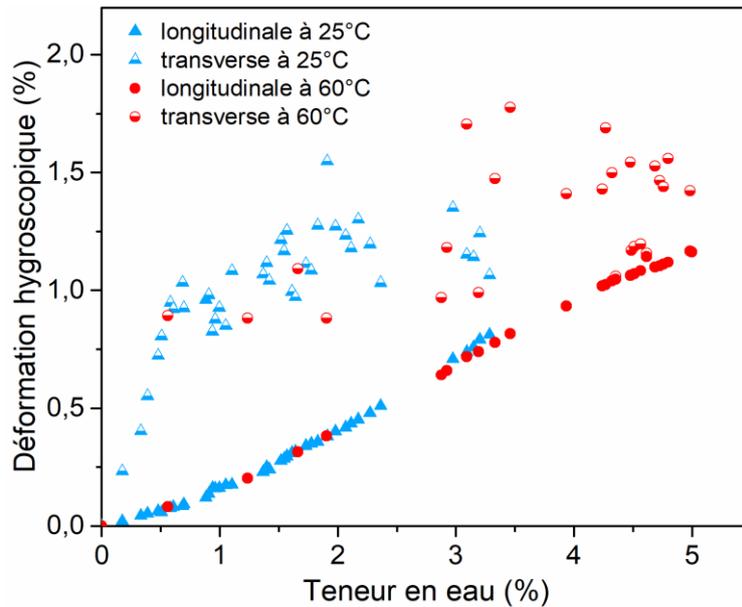


Figure III - 18 : Dilatation hygroscopique longitudinale (dans le plan) et transverse (hors plan) pour la résine LY556

Ces mesures sont plus complexes de par les ordres de grandeurs mesurés. En effet, alors que les éprouvettes font 200 mm de longueur, elles ne font que 2,2 mm d'épaisseur pour la résine et 2 mm pour le carbone/époxy. De plus, d'autres biais peuvent intervenir, comme l'état de surface (rugosité) qui, à l'inverse de la tranche des éprouvettes (polie), présente des irrégularités. On a de ce fait un bruit de mesure à prendre en compte à l'inverse des mesures prises dans le sens longitudinal qui apparaissent plus lisses.

Il semblerait que la déformation hygroscopique transverse soit plus rapide que celle mesurée dans le sens de la longueur, puis présente par la suite une forme de stabilisation pour atteindre un niveau de déformation semblable dans les deux sens ici présentés, autour de 1,2%.

Afin d'expliquer la différence de cinétique de dilatation hygroscopique, une hypothèse d'ordre chimique peut être proposée. Celle-ci réside dans la conformation du polymère étudié, soit l'arrangement spatial des atomes constituant les chaînes macromoléculaires. Cette conformation rend compte de la distribution chimique des constituants du matériau et est directement en lien avec le volume libre et les sites polaires (hydroxyles ou amines), zones préférentielles de diffusion et potentiellement de gonflement hygroscopique. Ainsi en fonction de la conformation prise par le polymère lors de sa réticulation [3], bien que celui-ci soit considéré comme isotrope, il peut présenter des zones propices au gonflement longitudinal ou dans notre cas, hors plan. Cette conformation pouvant évoluer avec la diffusion d'eau à travers un phénomène de relaxation structurale, afin de valider cette hypothèse il serait intéressant d'étudier le gonflement hygroscopique en sorption, désorption puis résorption, comme dans les travaux de Lin et al. [22].

Concernant les mesures de dilatation hygroscopique hors-plan réalisées sur les matériaux composites, uniquement le carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> a été testé. Les résultats sont présentés sur la Figure III - 19.

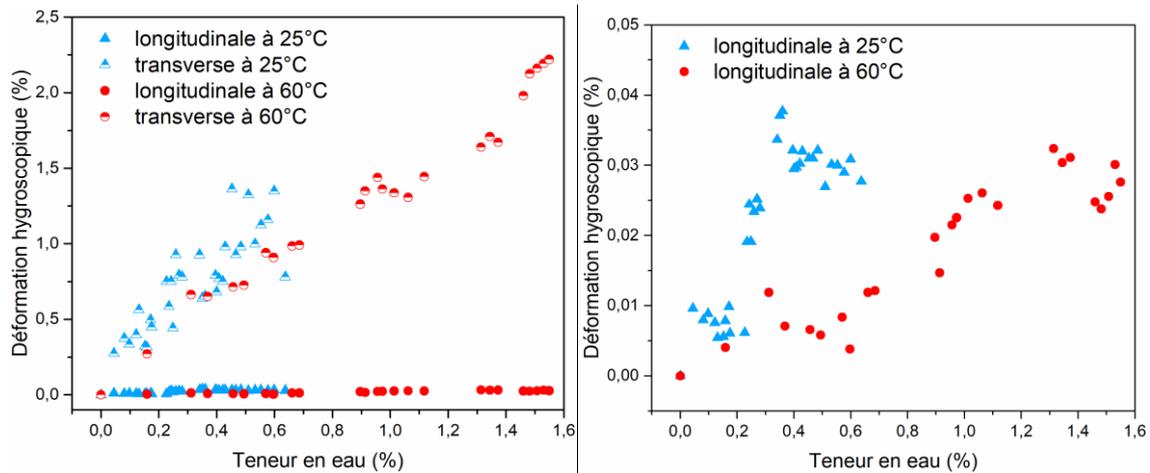


Figure III - 19 : Dilatation hygroscopique longitudinale (dans le plan) et transverse (hors plan) pour le composite [+/-45]<sub>6</sub>

Dans un premier temps, il semblerait que la dilatation hygroscopique à 25°C et 60°C se comporte de la même manière. La température serait uniquement un accélérateur de diffusion donc d'expansion. La réelle information à remarquer ici est la différence d'ordre de grandeur entre la dilatation longitudinale apparaissant comme presque nulle, et la dilatation hors plan, près de 100 fois plus importante. Cette dernière est même comparable aux valeurs obtenues pour la résine pure. Les travaux de Kumar [23] et Lucas & Zhou [24] vont dans le même sens que nos résultats expérimentaux. Pour expliquer ces résultats, on peut se baser sur les observations réalisées dans le chapitre 2, section 2.2.2 *Observations microscopiques*, où nous avons présenté l'architecture des composites carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> et notamment de ces ZRR (Zones Riches en Résine) présentes à l'interpli, à l'intrapli et lors des recouvrements (overlap) au sein d'un pli. On aperçoit ces zones très distinctement en gris foncé sur la Figure III - 20.

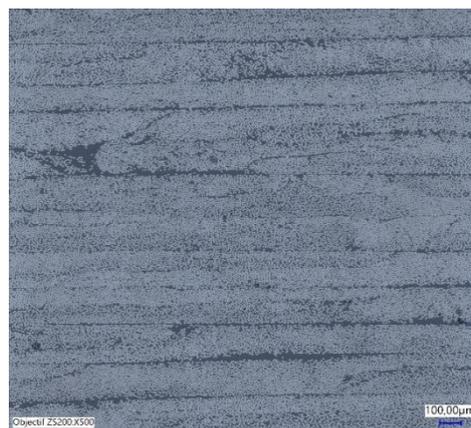


Figure III - 20 : Observation microscopique d'un échantillon de carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> au microscope numérique

Si la dilatation hygroscopique est freinée par les fibres dans le sens longitudinal (ici horizontal), ce n'est pas le cas pour la dilatation hors plan. L'hypothèse ici formulée est la suivante : l'eau diffusant uniquement à travers la résine et les porosités (peu nombreuses à l'état sain), on considère que la diffusion sera pilotée par les zones riches en résine (ZRR) définies sur la Figure

III - 21. Cependant, ces zones ne sont pas forcément sujettes à se dilater de la même manière. En effet, les ZRR d'overlap et d'intrapli peuvent être contraintes par la présence de fibres aux alentours et de ce fait ne pas jouer un rôle majeur dans la dilatation hygroscopique et en particulier dans la direction hors-plan. Elles seront propices cependant au développement de contraintes importantes dues à la présence de fibres proches de ces zones et d'une expansion limitée.

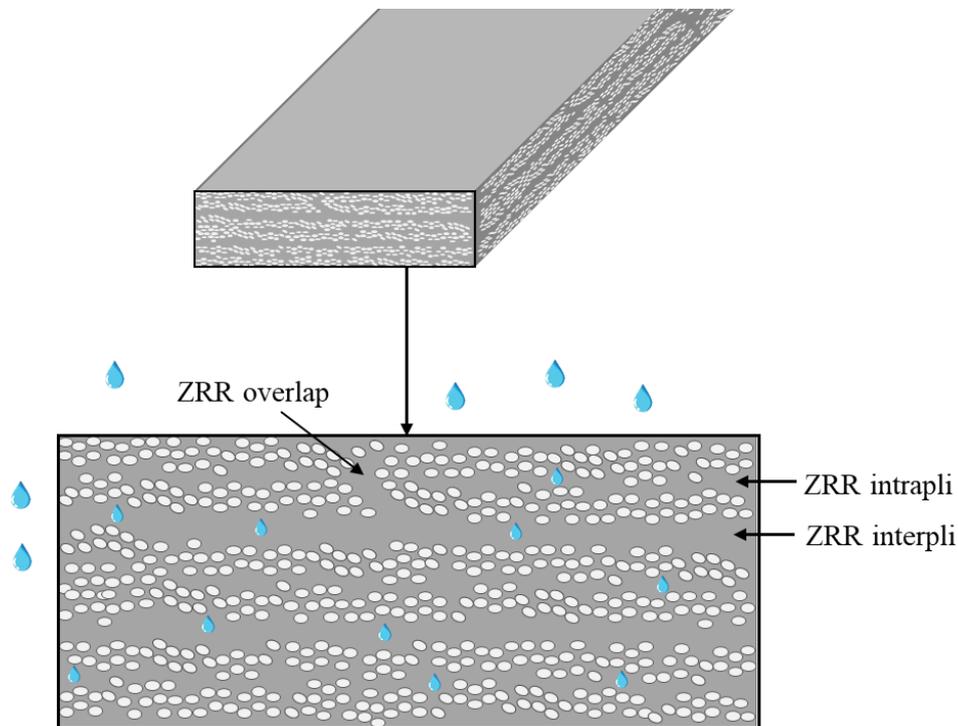


Figure III - 21 : Schéma de la diffusion d'eau dans le composite

On suppose donc que ce sont les ZRR interplis qui vont piloter la dilatation hors plan. Ce sont les zones les plus riches en résine et pouvant accueillir des clusters d'eau [25]. Si la dilatation est freinée dans le sens longitudinal, elle l'est beaucoup moins hors plan où un composite unidirectionnel avec des fibres à 90° peut être considéré.

### 2.3. Etude hygro-élastique en conditions environnementales cycliques

Les cycles de température et d'humidité font partie intégrante des études de durabilité puisqu'ils correspondent à des changements rencontrés en milieu extérieur, entre phases humides lors des saisons pluvieuses et phases de sécheresse en fonction des mois de l'année.

On se propose ici d'étudier le comportement diffusif et en dilatation de la résine en désorption afin d'appréhender la réversibilité des phénomènes présentés dans les sections précédentes. Sur les séries de 3 éprouvettes placées en immersion, 2 ont été étudiées en désorption en fin de projet. Afin de rester conservatif en termes d'hygrométrie, les températures en phase de désorption ont été conservées. Ainsi, les dessiccateurs dans lesquels ont été effectuées les phases de séchage ont été placés dans des étuves régulées à 40°C et 60°C. A 25°C, le

dessiccateur a été placé en salle climatisée. Le suivi gravimétrique relatif à ces essais est exposé sur la Figure III - 22.

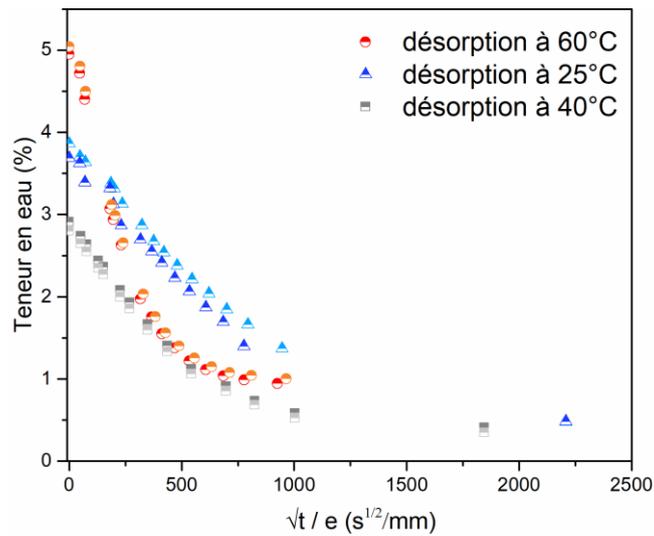


Figure III - 22 : Suivi gravimétrique en désorption d'éprouvettes de résine LY556

Si la désorption est plus rapide à 60°C, ce qui était attendu, le seuil de teneur en eau semble se stabiliser alors que pour les autres conditions, une désorption plus importante est remarquée. Bien que certains points expérimentaux supplémentaires soient nécessaires pour appuyer cette hypothèse, on pourrait aller dans le sens suivant : comme explicité dans la section 2.2.1 *Essais gravimétriques macroscopiques*, un changement de couleur des éprouvettes à 60°C est observé. On attribue cette modification d'apparence à une thermo-oxydation qui a des conséquences sur la physico-chimie du polymère, présentant une « affinité d'absorption » supérieure. Cette affinité peut être explicitée comme une réticulation plus importante, donnant lieu à une eau plus fortement liée au réseau macromoléculaire. De ce fait, en désorption, on aurait une teneur en eau résiduelle non nulle, provenant de cette eau plus fortement liée aux chaînes du polymère.

La suite logique de cette étude a été l'analyse de la dilatation hygroscopique de la résine en phase de désorption. Ces mesures apparaissent en contours sur la Figure III - 23.

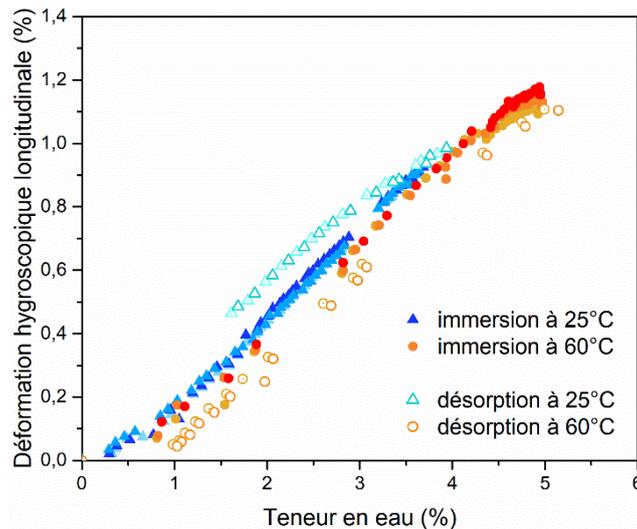


Figure III - 23 : Mesures laser de dilatation hygroscopique en phase de désorption

La phase de désorption diffère entre 25°C et 60°C bien qu'elle soit proche de la phase de sorption identique entre ces deux conditions humides. Une forme d'hystérésis semble être observée. Au même titre que pour le suivi gravimétrique, une désorption partielle uniquement a été atteinte. A 60°C, bien que les mesures soient proches en phase de sorption comme en désorption, il semblerait que la déformation hygroscopique longitudinale revienne à l'origine pour une teneur en eau non nulle, d'environ 1%. Ces constats vont à l'encontre des explications proposées dans la section précédente où l'on précise, en se basant sur les travaux de Loh et al que la dilatation hygroscopique se produit en deux phases : une première dictée par une diffusion dans le volume libre conduisant à une faible expansion, puis à une diffusion majoritaire d'eau liée, entraînant une dilatation plus importante. Or si de l'eau liée reste majoritairement au sein du polymère, une dilatation résiduelle devrait être observée. Pour expliquer ces différences, on peut revenir à la notion de relaxation structurale qui est primordiale dans les études de durabilité en conditions cycliques.

En effet, même si les matériaux d'études ont été « correctement » mis en œuvre suite aux nombreux tests menés dans le chapitre précédent (réticulation validée par DSC, porosités quasi-nulles), le polymère peut se trouver dans un état hors-équilibre vers lequel il va tendre lorsque soumis à une condition environnementale donnée. De ce fait, une réorganisation structurale, appelée relaxation structurale apparaît. Pour mettre en évidence ce phénomène, des essais de 2<sup>nd</sup>e sorption auraient été judicieux. Dans certains travaux de thèse, comme ceux de Grangeat [26], de Bouvet [27] ou de Cocaud [18], de tels essais ont été proposés et ont mis en évidence à la fois des évolutions de comportement diffusifs, mais également mécaniques.

## 2.4. Analyse des contraintes induites par une diffusion d'eau au sein de matériaux époxydiques

Les résultats présentés dans la section précédente ont servi à alimenter des modèles hygro-élastiques utilisés dans cette section à travers des calculs par éléments finis, pour observer des champs locaux, à la fois hydriques et mécaniques.

Sur Abaqus©, un problème thermique est résolu en faisant l'analogie avec un modèle de Fourier considérant une diffusion de chaleur. Une plaque rectangulaire 2D de 2,2 mm x 10 mm a été considérée dans ce travail pour représenter un échantillon d'époxy LY556. Un module d'Young de 3,1 GPa a été fourni par des essais de traction tandis que les paramètres hygro-élastiques déterminés dans la première partie de ce chapitre ont été choisis pour une étude à 25°C. Ainsi, un coefficient de diffusion  $D$  de  $6.10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s, une absorption maximale d'eau  $C_{sat}$  égale à 3,35% et un coefficient de gonflement hygroscopique  $\beta_h$  de 0,241% ont été utilisés.

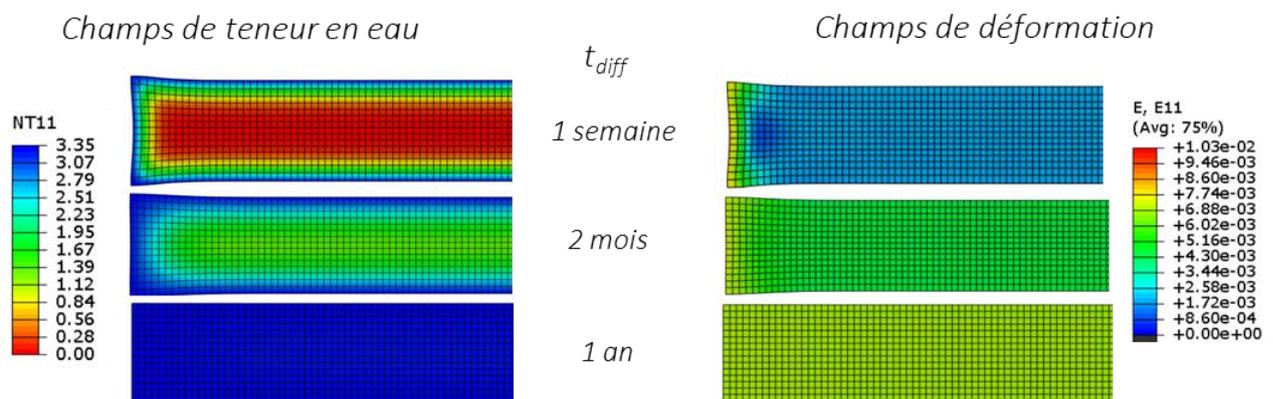


Figure III - 24 : Champs de teneurs en eau et de déformation longitudinale obtenus à différents temps d'immersion à 25°C pour une résine époxy

Les champs présentés sur la Figure III - 24 mettent en évidence la diffusion et la déformation hygroscopique associée pour différents temps de vieillissement. Lors d'états dits transitoires, à 1 semaine ou 2 mois de vieillissement, on observe une déformation longitudinale hétérogène, provenant d'un gradient de diffusion dans la longueur. Pour des temps de vieillissement plus longs, à un 1 an par exemple, on constate une homogénéité sur les champs ici considérés.

Il est également intéressant de regarder les profils de teneur en eau dans l'épaisseur, et des contraintes générées par des états transitoires. La Figure III - 25 rend compte du profil de diffusion dans l'épaisseur.

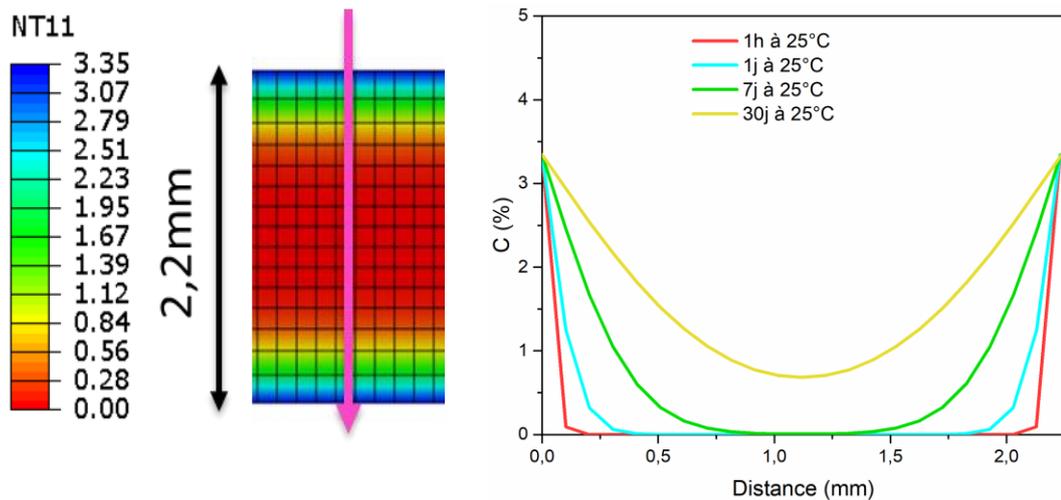


Figure III - 25 : Profil de diffusion dans l'épaisseur de l'éprouvette de résine LY556

Ces profils de diffusion peuvent également être reliés aux profils de contraintes présentés sur la Figure III - 26.

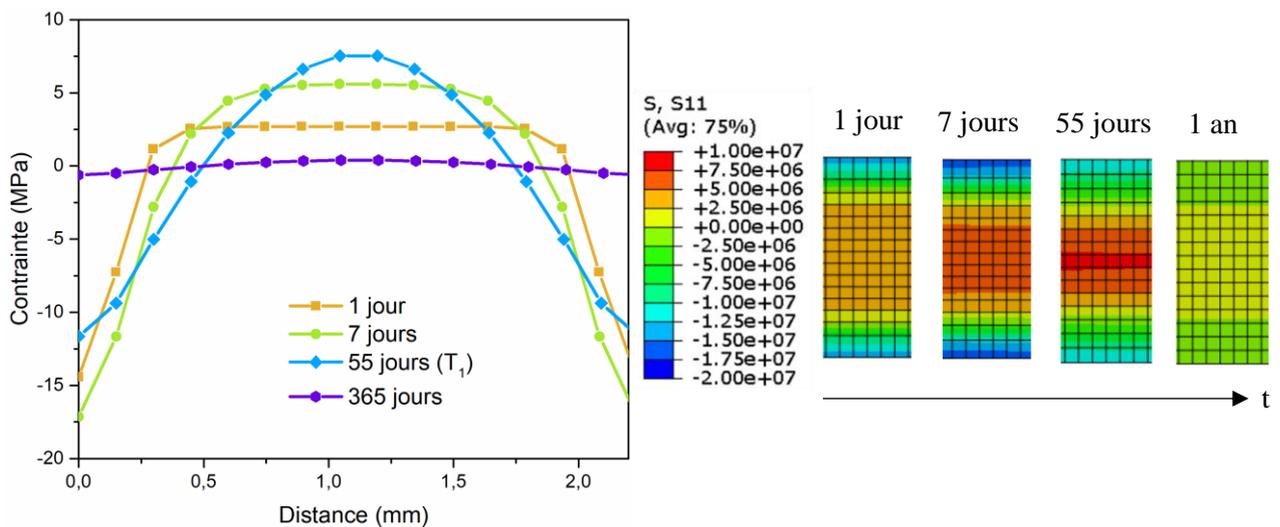


Figure III - 26 : Profil de contrainte S11 dans l'épaisseur

On observe bien à travers cette figure, l'évolution des champs de contraintes (S11 avec 1, la direction longitudinale). Les états transitoires, de l'ordre de quelques jours à quelques mois, sont ceux qui génèrent les contraintes maximales. Jusqu'à 8 MPa peuvent être atteints en traction au centre de l'éprouvette, pour près de 18 MPa en compression sur les bords de l'éprouvette. C'est notamment au bout d'un temps proche de  $T_1$ , précisé dans la section suivante, correspondant à 55 jours d'immersion à 25°C que l'on constate un extremum de de contrainte en traction.

Pour les matériaux composites, la présence de fibres synthétiques hydrophobes joue un rôle prépondérant dans la génération de contraintes, notamment à l'interface/fibre matrice, où plusieurs dizaines de MPa peuvent apparaître localement, comme d'après les travaux de Peret, [28], sur la Figure III - 27.

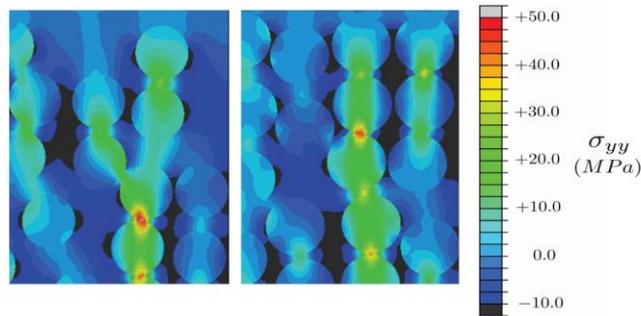


Figure III - 27 : États de contraintes d'un composite soumis à une diffusion d'eau [28]

### 3. Influence du vieillissement humide sur le comportement mécanique quasi-statique et physico-chimique des composites à matrice époxy

Cette partie met en avant les conséquences d'un vieillissement en immersion à 25°C sur le comportement mécanique des matériaux d'étude. Des essais de traction à différents stades de vieillissement ont été réalisés pour étudier l'évolution de différentes propriétés mécaniques. Ces essais mécaniques seront également mis en lien avec des essais physico-chimiques de DSC pour évaluer les possibles modifications chimiques dues à la diffusion d'eau.

#### 3.1. Détermination des stades de vieillissement

Évaluer l'influence de la diffusion d'eau sur le comportement mécanique de matériaux composites peut être réalisé de diverses méthodes. Celle retenue pour notre projet consiste à effectuer des essais à différents stades de vieillissement. Ces stades de vieillissement peuvent être explicités en temps (jours d'immersion / d'enceinte climatique) ou teneur en eau (% massique d'eau). Ils sont le résultat d'une matrice d'essai réalisée en amont de la commande des matériaux et des campagnes expérimentales. Cette matrice d'essai se devait de comporter des essais après séchage, stade de vieillissement appelé  $T_0$  dans la suite, et après saturation (supposée car ne connaissant pas la cinétique de diffusion au-delà des temps de vieillissement atteints dans ces travaux), stade initialement appelé  $T_{sat}$  et renommé  $T_3$  dans la suite. Cependant, pour mieux évaluer le comportement mécanique et pouvoir le modéliser dans le temps, il semble primordial d'effectuer des essais supplémentaires à des stades intermédiaires, que l'on notera ici  $T_1$  et  $T_2$ . Toutes les informations relatives à ce sujet sont regroupées dans le Tableau III - 4 plus bas dans le texte. Ces temps intermédiaires permettront de proposer des courbes d'évolution de propriétés mécaniques et ainsi voir comment celles-ci sont impactées dans le temps suite au contact d'eau sous forme liquide ou vapeur.

Pour déterminer ces temps de vieillissement, il faut insister sur le fait que travailler avec plusieurs conditions environnementales permet de mieux caractériser le matériau et réagir quant aux débuts des campagnes expérimentales à chaque temps de vieillissement. En effet, les suivis gravimétriques à 60°C ont servi de fil rouge pour les caractérisations intermédiaires. En ayant détecté l'approche d'un plateau de saturation au bout de 40 jours d'immersion (4,5% de teneur

en eau avec une inflexion de la courbe de suivi gravimétrique), il a été possible de réagir rapidement, se repérer par rapport au suivi gravimétrique à 25°C, température de référence pour les essais mécaniques et proposer une campagne expérimentale complète quelques jours plus tard au stade de vieillissement appelé T<sub>1</sub> après 55 jours d'immersion.

La Figure III - 28 illustre les stades de vieillissement choisis pour réaliser les essais de traction.

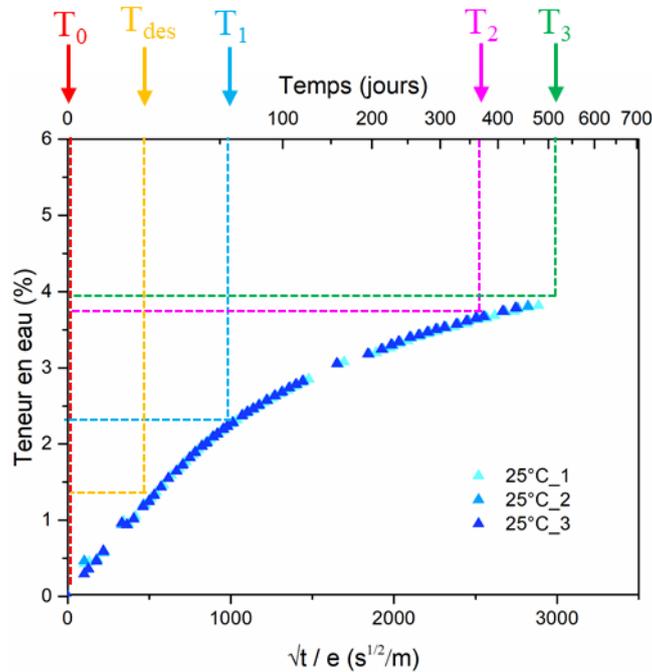


Figure III - 28 : Illustration sur la cinétique de diffusion des stades de vieillissement choisis pour la résine

D'autres paramètres ont dicté la détermination des stades de vieillissement suivants. L'évolution lente de la diffusion a toutefois été un frein, notamment en proposant un ultime stade de vieillissement T<sub>3</sub> qui ne correspond pas à un état totalement saturé. L'accès aux laboratoires sur une période constante sur les deux sites (Ifremer et GeM) aura conditionné le stade T<sub>2</sub>.

Tableau III - 4 : Informations relatives aux stades de vieillissement

Stade de vieillissement	Teneur en eau (%)		Durée du vieillissement (jours)
	résine	composite	
T <sub>0</sub>	0	0	0 (60j séchage)
T <sub>1</sub>	2,2	0,6	55
T <sub>2</sub>	3,8	1,2	392
T <sub>3</sub>	3,9	1,3	527
T <sub>des</sub>	1,3	0,6	490 (immersion) + 50 (séchage)

### 3.2. Conséquences du vieillissement humide sur le comportement mécanique des matériaux d'étude

La suite de cette section est consacrée à l'étude de l'évolution du comportement mécanique de matériaux composites qui ont été soumis à un environnement humide (immersion pour le carbone/époxy et air humide pour le verre/époxy) durant une durée prolongée précisée précédemment. Une analyse de la sensibilité des architectures au vieillissement sera proposée et une discussion sera menée notamment pour les empilements complexes peu étudiés dans la littérature. Ces essais mécaniques quasi-statiques constituent un pan important de l'étude du couplage hygro-mécanique et servent de référence pour les essais de fluage qui seront présentés dans le chapitre suivant.

#### 3.2.1. Essais mécaniques sur résine

Dans un premier temps les essais sur résine vont être analysés afin d'évaluer la durabilité mécanique quasi-statique du constituant pouvant absorber de l'eau dans le composite. Trois essais de traction ont été réalisés pour chaque stade de vieillissement d'un état sec en sortie de dessiccateur, à plus de 500 jours d'immersion. Notons également la présence d'un état dit désorbé pour lequel les échantillons ont subi un vieillissement suivi d'un séchage partiel. Ces essais de traction sont présentés sur la Figure III - 29.

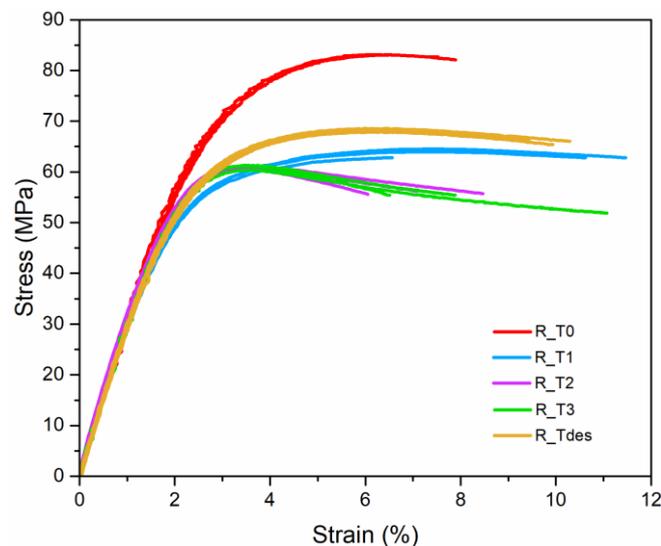


Figure III - 29 : Essais de traction sur résine LY556 à différents stades de vieillissement

Une évolution du comportement mécanique est remarquable après seulement 55 jours de vieillissement ( $T_1$ ) puis après 400 jours ( $T_2$ ). Après séchage, une récupération partielle du comportement mécanique est observée, d'après les courbes en orange situées entre celles obtenues pour le stade  $T_0$  (sec) et  $T_1$ .

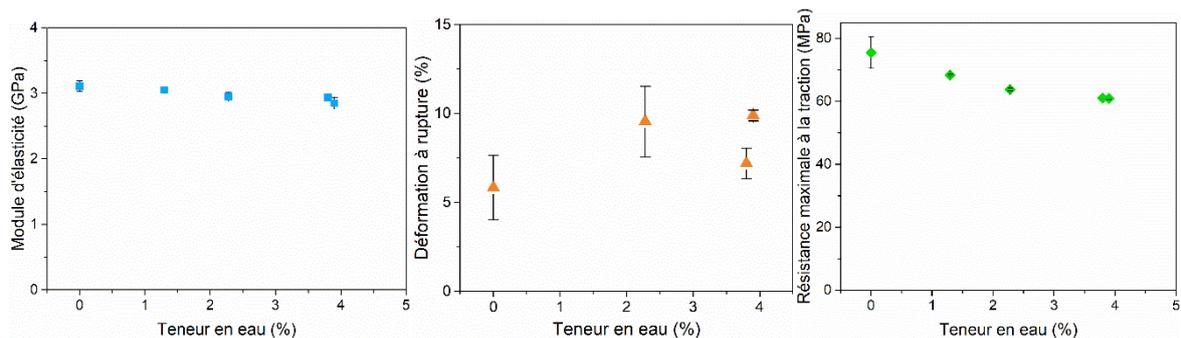


Figure III - 30 : Evolution de certaines propriétés mécaniques (résine LY556)

Si l'on regarde plus en détail certaines propriétés mécaniques, présentées sur la Figure III - 30, on constate que le module élastique semble peu affecté (diminution de 6% entre  $T_0$  et  $T_3$ ) alors que la déformation à rupture augmente significativement. Enfin, la résistance à rupture semble être le paramètre le plus affecté, passant de 75 MPa à 62 MPa, mettant en évidence que le comportement mécanique le plus affecté se trouve dans la partie plastique de la courbe de traction. Notons que le séchage partiel a permis de récupérer un comportement mécanique proche de l'état initial  $T_0$ . Cette réversibilité dans le comportement mécanique est à mettre avec l'aspect diffusif et physico-chimique. En effet, si une partie de l'eau a pu être évacuée de la matrice polymérique, c'est que cette dernière n'était pas liée fortement au réseau macromoléculaire. On peut employer le terme d'eau « libre », comme dans les travaux de Zhou et al [8] présentée sous forme d'eau de type I, qui diffuse dans le volume libre du polymère et s'y rattache à travers des liaisons hydrogènes simple, pouvant être à l'origine de la plastification du matériau. Le second type d'eau quant à lui, apparaîtra à des stades plus avancés de diffusion et occasionnerait une réticulation plus importante à travers de multiples liaisons entre les molécules d'eau et les sites hydroxyles et amines de l'époxy. Ces interactions eau/polymères peuvent être également étudiées par résonance magnétique nucléaire (RMN) [9].

Les travaux de Krauklis et al [29] vont dans le même sens que notre étude : en effectuant des essais à un état sec, à un état vieilli et enfin un état séché (après vieillissement), les auteurs ont montré que la récupération des propriétés mécaniques quasi-statiques était possible si la plastification était la seule conséquence du vieillissement.

### 3.2.2. Influence du type de vieillissement sur le comportement mécanique de la résine époxy

Pour la résine uniquement, des essais après conditionnement ont été réalisés à la fois en immersion et en air humide. Il a donc été possible de comparer l'influence du type de vieillissement sur le comportement mécanique résultant de la résine époxydique.

Il a été décidé d'effectuer des essais à teneur en eau macroscopique égale. Ainsi, si les essais ont été réalisés après 55 jours en immersion à 25°C, il n'en aura fallu que 33 pour atteindre la même teneur en eau de 2,2% en enceinte hygrothermique à 40°C et 85% d'humidité relative. Ces essais sont présentés sur la Figure III - 31.

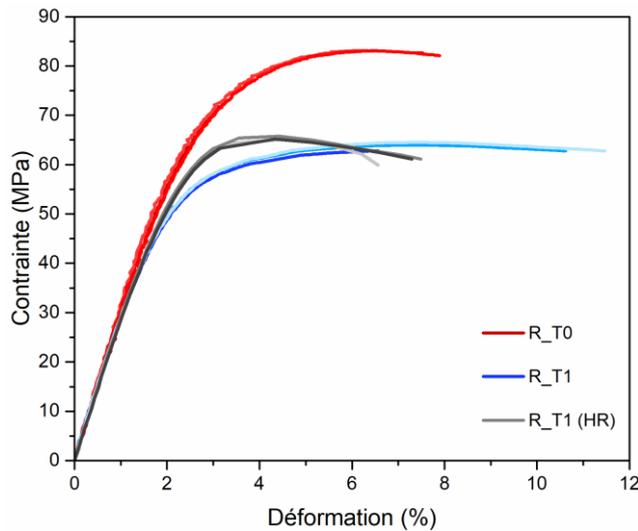


Figure III - 31 : Essais de traction sur résine à l'état sec, en immersion et en air humide

Plusieurs constats sont à relever. Tout d'abord, un vieillissement en air humide conduit également à une évolution du comportement mécanique en traction. De plus, si la teneur en eau macroscopique est identique entre les deux états vieillis ( $T_1$  et  $T_{1\_HR}$ ), des différences sont observées sur les courbes de traction. En effet, les courbes en gris obtenues pour les échantillons soumis à un environnement humide, se rapprochent d'avantage des courbes sur la Figure III - 29, pour des stades de vieillissement plus avancés en immersion ( $T_2/T_3$ ).

Afin de mieux visualiser les écarts entre les deux états ici comparés, on peut se pencher sur la Figure III - 32 qui détaille l'évolution du module d'élasticité, de la déformation à rupture et de la contrainte maximum.

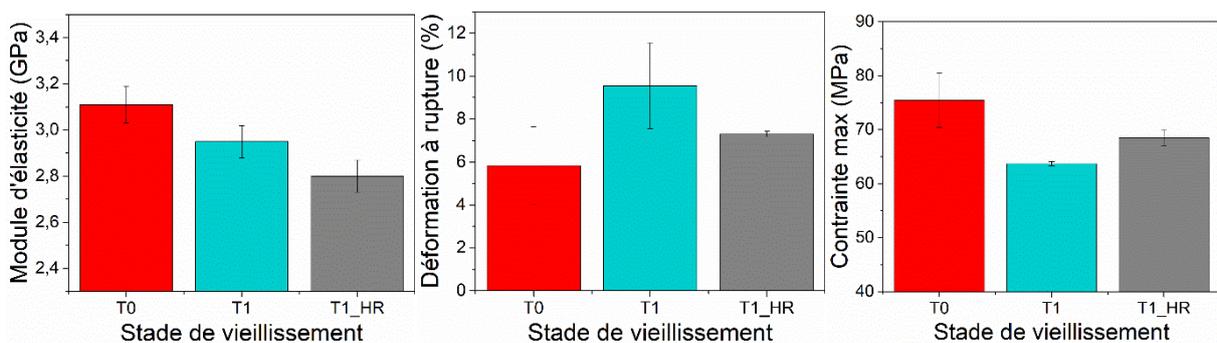


Figure III - 32 : Comparaison de certaines propriétés mécaniques entre un état sec  $T_0$  et deux états vieillis (immersion et air humide)

Le module d'élasticité semble être d'avantage affecté par l'air humide que par l'immersion (diminution de 10% pour  $T_{1\_HR}$  contre 5% pour  $T_1$ , par rapport à  $T_0$ ). La déformation à rupture est également plus faible en air humide qu'en immersion, alors que la contrainte maximale est légèrement supérieure.

Pour expliquer ces écarts, on peut tout d'abord revenir à la section 2.1.2, présentant les cinétiques de diffusion obtenues pour les différentes conditions environnementales. A partir des

modèles diffusifs et coefficients de diffusion associés, il est possible de tracer l'évolution de la teneur en eau locale en fonction de la distance (dans l'épaisseur) de l'échantillon à différents temps de vieillissement. Ces simulations ont été réalisées sous Abaqus© et sont présentées sur la Figure III - 33.

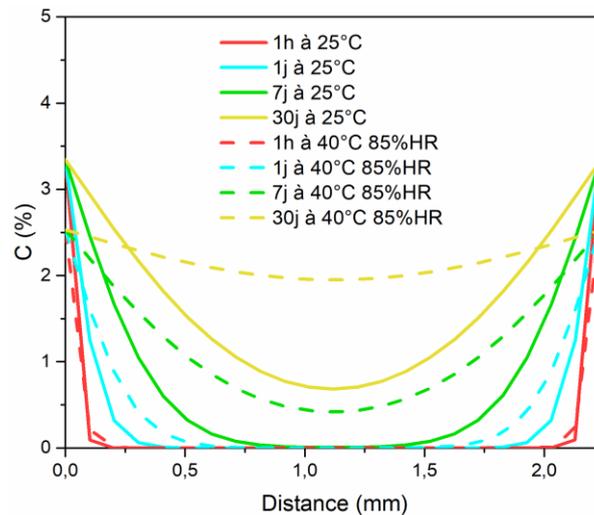


Figure III - 33 : Profil de diffusion dans un échantillon de résine soumis à une diffusion fickienne en air humide (traits pointillés) et immersion (traits continus)

En effet, si la capacité maximale d'absorption est plus faible dans le cas de l'air humide (en trait discontinu), le coefficient de diffusion est supérieur que pour le cas d'une immersion (notamment à cause de la température). De ce fait, l'eau pénètre plus rapidement dans le réseau macromoléculaire et les phénomènes de plastification sont accélérés, conduisant à une diminution de la rigidité et de la contrainte maximum.

### 3.2.3. Essais mécaniques sur matériaux composites

Après avoir présenté les essais de traction sur résine seule, les résultats suivants concerneront les composites carbone/époxy et verre/époxy, à commencer par la configuration biaxiale [+/- 45]<sub>6</sub>, ci-dessous sur la Figure III - 34.

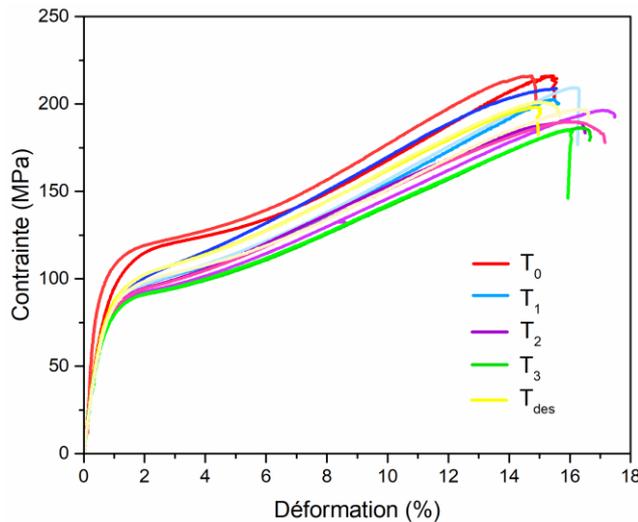


Figure III - 34 : Essais de cisaillement sur carbone/époxy  $[+/-45]_6$  à différents stades de vieillissement

Les éprouvettes de carbone/époxy  $[+/-45]_6$  présentent un comportement non linéaire conduisant à une rupture à des niveaux de déformation très élevés, supérieurs à 15% quel que soit le stade de vieillissement. Cependant, on s'intéressera dans ce projet principalement à la première partie des courbes, pour des niveaux de déformation inférieurs ou égaux à 5% et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les composites biaxiaux sont rarement utilisés seuls dans l'industrie et sont souvent associés à des matériaux ne pouvant supporter de tels niveaux de déformation. De plus, analyser des seuils de rupture pour ces matériaux est discutable à cause du réarrangement des fibres lors de l'essai de cisaillement.

De manière générale, on observe sur la Figure III - 34, une diminution du comportement mécanique en accord avec le temps de vieillissement. On peut affirmer que l'interface fibre/matrice est affectée par le vieillissement, puisque c'est cette zone qui pilote la cohésion mécanique du composite biaxial. Pour cette configuration, c'est principalement la limite élastique qui va être affectée par ce vieillissement.

Les composites  $[+/-45/0/+/-45]_s$  ont également été testés en traction, sur une machine de traction universelle Instron de plus grande capacité (200 kN) puisque les fibres orientées à  $0^\circ$  sont très résistantes en traction. Les courbes liées à ces essais sont présentées sur la Figure III - 35.

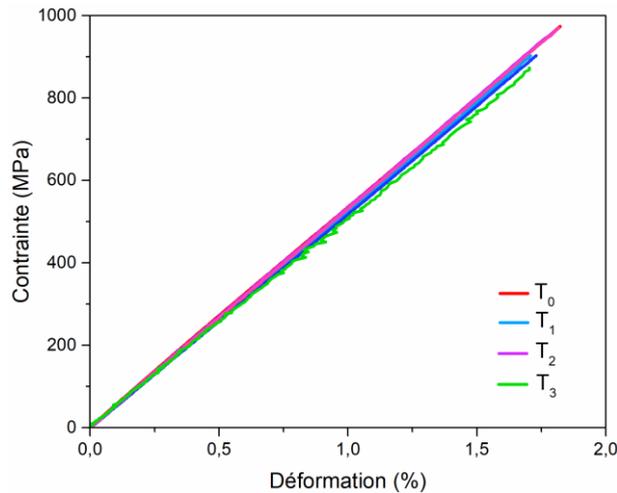


Figure III - 35 : Essais de traction sur carbone/époxy [+/-45/0/+/-45]<sub>s</sub> à différents stades de vieillissement

On constate un comportement élastique linéaire pur avec une résistance à la traction très élevée, proche des 1000 MPa et atteignant une déformation à la rupture beaucoup plus faible que pour le [+/-45]<sub>6</sub>. Ces constats s'expliquent par le fait que le comportement mécanique en traction est piloté par les plis à 0°. Ainsi, aucune évolution du comportement mécanique n'est relevée ici puisque les fibres, hydrophobes, ne sont pas sujettes à un vieillissement humide.

Enfin, la dernière architecture ([+/-45/90/+/-45]<sub>s</sub>) étudiée en traction est présentée sur la Figure III - 36.

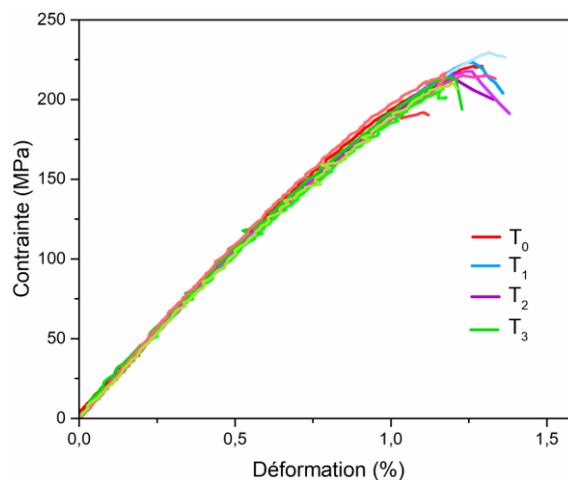


Figure III - 36 : Essais de traction sur carbone/époxy [+/-45/90/+/-45]<sub>s</sub> à différents stades de vieillissement

On observe un comportement pseudo-élastique avec des niveaux de déformation à rupture légèrement inférieurs à ceux obtenus pour l'autre configuration triaxiale. Un résultat inattendu s'est offert à nous dans l'étude de cette architecture. En effet, si pris séparément, les plis à 45° [30][31] et 90° [23][32] sont sensibles au vieillissement puisque la matrice ou l'interface fibre matrice sont sollicitées, lorsque qu'ils sont associés, aucune évolution n'est ici relevée. Si la contrainte à rupture des plis à 90° est comprise entre 30 et 50 MPa, elle est de 150 à 200 MPa pour les plis à 45° et atteinte pour des niveaux de déformation bien supérieurs. On suggère donc

que c'est la rupture inter-laminaire qui va piloter la rupture totale du composite. L'étude d'Alessi et al [33] sur l'influence du vieillissement humide sur le délaminage de composites à matrice époxy indique que la présence d'eau et d'eau liée, rajoutant des liaisons dans le réseau macromoléculaire, compensait la probable dégradation se produisant à l'interface fibre/matrice ou au sein de la matrice. On aurait donc une compétition entre ces deux phénomènes conduisant à une stabilisation du comportement mécanique dans le temps.

Les essais ont également été réalisés sur verre/époxy, à deux temps de vieillissement ( $T_0$  et  $T_1$ ), sur des configurations identiques au carbone/époxy. Ceux-ci sont présentés sur les Figure III - 37 et Figure III - 39.

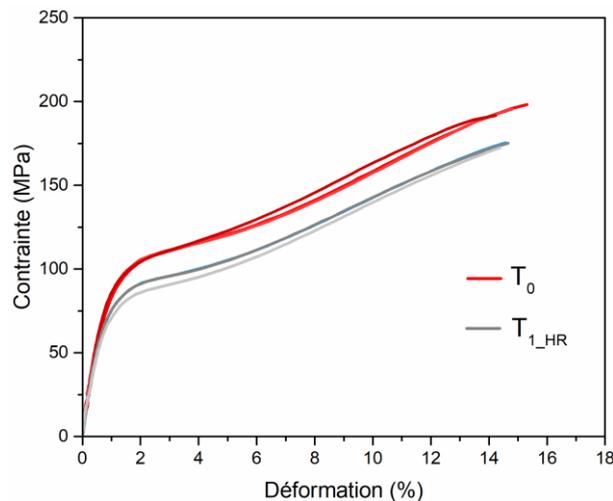


Figure III - 37 : Essais de traction sur verre/époxy [+/-45]<sub>6</sub> à différents stades de vieillissement

Un comportement semblable à celui du carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> est observé sur la Figure III - 37. En effet, on observe ici une diminution du comportement mécanique à travers un abaissement de la limite élastique, peu avant la zone d'inflexion. La résine est identique sur tous les matériaux, seule l'interface fibre matrice diffère. De ce fait il est intéressant de comparer les architectures biaxiales, présentées sur la Figure III - 38.

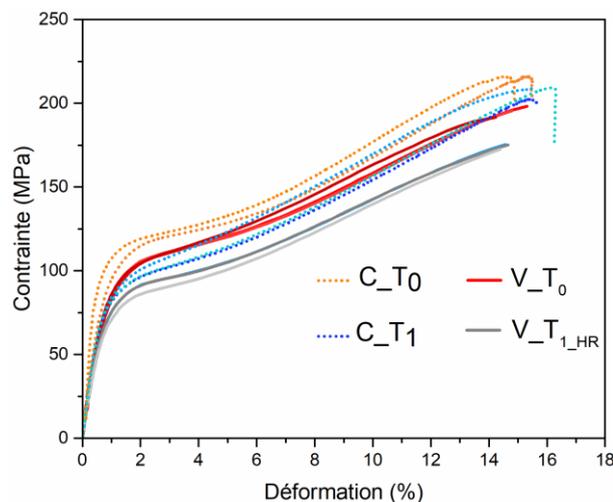


Figure III - 38 : Comparaison entre essais de cisaillement sur composite carbone/époxy et verre/époxy [+/-45]<sub>6</sub>

On remarque ici que le comportement mécanique est très similaire entre les deux types de composites (carbone en trait continu et verre en pointillé). Si l'interface fibre/matrice est légèrement plus résistante dans le cas du carbone/époxy, sa sensibilité au vieillissement humide est identique à celle du verre/époxy.

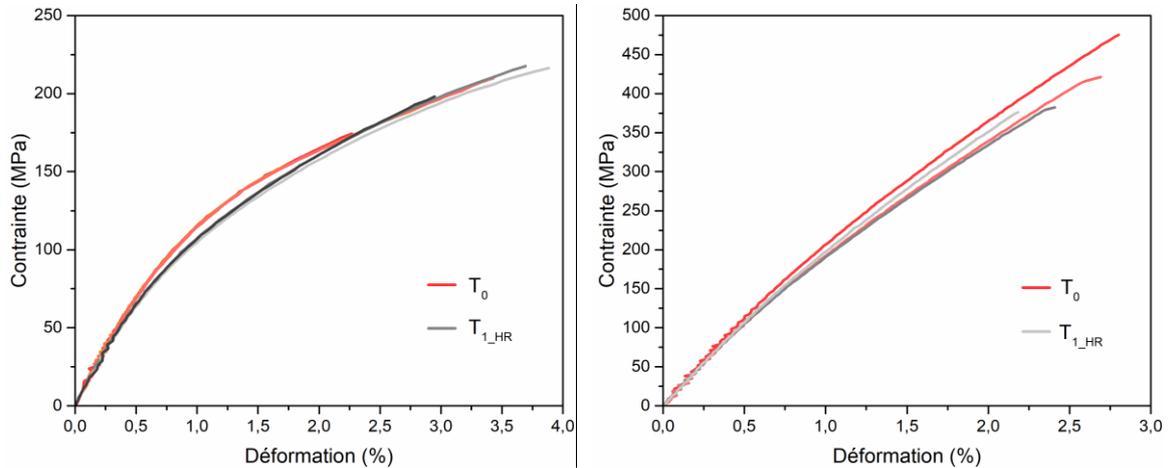


Figure III - 39 : Essais de traction sur composite verre/époxy  $[\pm 45/90/\pm 45]_s$  (gauche) et  $[\pm 45/0/\pm 45]_s$  (droite) à deux temps de vieillissement

Enfin, les essais sur verre/époxy sont exposés sur la Figure III - 39. Si à la différence du carbone/époxy, l'architecture  $[\pm 45/90/\pm 45]_s$  présente un comportement non linéaire, il semblerait que le vieillissement n'ait pas d'influence sur ce type d'empilement, tout comme pour le cas du  $[\pm 45/0/\pm 45]_s$ , présentant un comportement élastique pur, à  $T_0$  comme à  $T_1$ .

Après avoir exposé les différents essais mécaniques menés sur résine et composites, un bilan de l'évolution du comportement mécanique de ces matériaux peut être résumé dans les Figure III - 40 et Figure III - 41 avec un récapitulatif des propriétés obtenues présenté dans le Tableau III - 5.

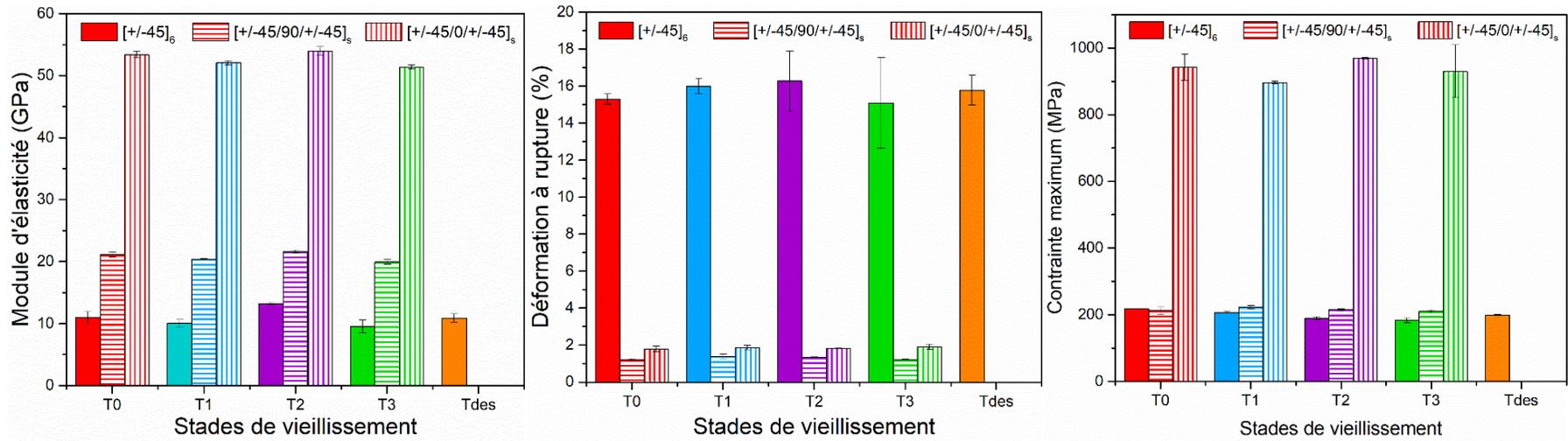


Figure III - 40 : Evolution du module d'élasticité, de la déformation à rupture ainsi que la contrainte à rupture pour différents stades de vieillissement pour le carbone/époxy

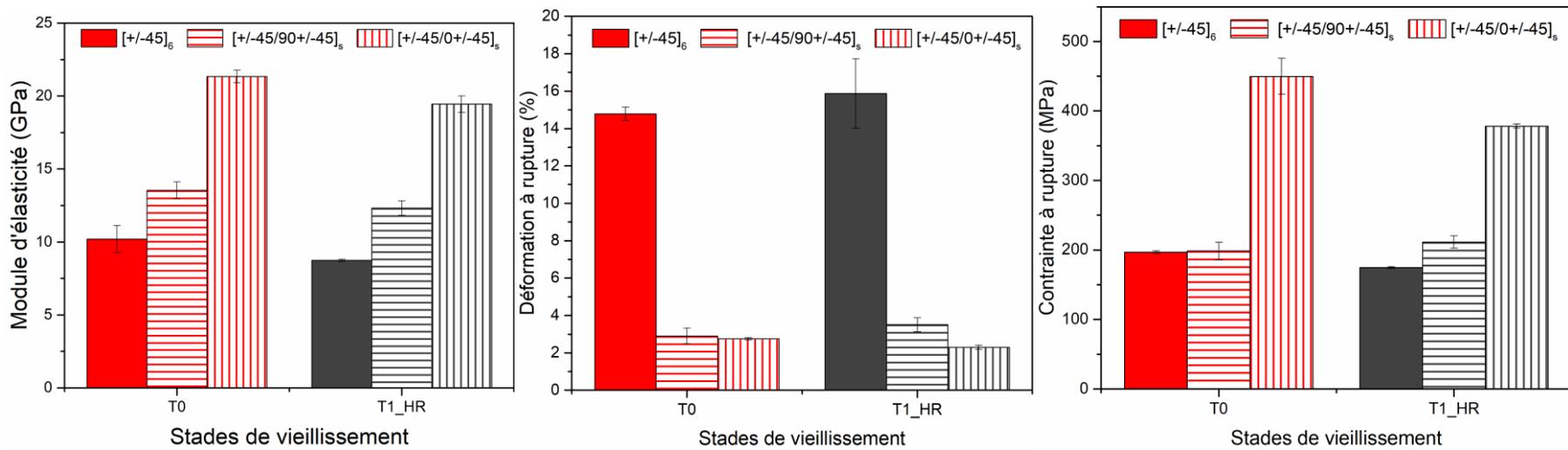


Figure III - 41 : Evolution du module d'élasticité, de la déformation à rupture ainsi que la contrainte à rupture pour différents stades de vieillissement pour le verre/époxy

Tableau III - 5 : Bilan des propriétés mécaniques relevées pour les différents matériaux d'étude et les différentes conditions de vieillissement

		Stade de vieillissement		Propriétés mécaniques					
		Stade	Teneur en eau (%)	E (GPa)		$\epsilon_{\max}(\%)$		$\sigma_{\max}$ (MPa)	
				Moy	Ecart-type	Moy	Ecart-type	Moy	Ecart-type
<b>Résine</b>	T <sub>0</sub>	0	<b>3.11</b>	0.08	<b>5.83</b>	1.81	<b>75.45</b>	5	
	T <sub>1</sub>	2.2	<b>2.95</b>	0.07	<b>9.55</b>	1.99	<b>62.94</b>	0.39	
	T <sub>2</sub>	3.8	<b>2.99</b>	0.01	<b>7.2</b>	0.85	<b>61.01</b>	0.25	
	T <sub>3</sub>	3.9	<b>2.85</b>	0.04	<b>8.49</b>	1.72	<b>62.65</b>	0.34	
	T <sub>1_HR</sub>	2.2	<b>2.8</b>	0.07	<b>7.3</b>	0.13	<b>68.56</b>	1.46	
	T <sub>des</sub>	1.3	<b>3.05</b>	0.04	<b>9.89</b>	0.3	<b>68.36</b>	0.25	
<b>Carbone/époxy</b>	[+/-45] <sub>6</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>10.98</b>	0.97	<b>15.3</b>	0.27	<b>217.22</b>	0.56
		T <sub>1</sub>	0.6	<b>10.07</b>	0.59	<b>16</b>	0.4	<b>207.02</b>	2.56
		T <sub>2</sub>	1.2	<b>13.25</b>	0.16	<b>16.26</b>	1.62	<b>189.68</b>	4.88
		T <sub>3</sub>	1.3	<b>9.54</b>	1.05	<b>15.08</b>	2.44	<b>182.95</b>	6.92
		T <sub>des</sub>	0.6	<b>10.89</b>	0.67	<b>15.77</b>	0.8	<b>198.67</b>	2.11
	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>21.13</b>	0.4	<b>1.2</b>	0.07	<b>212.45</b>	11.23
		T <sub>1</sub>	0.6	<b>20.41</b>	0.1	<b>1.39</b>	0.12	<b>222.67</b>	4.77
		T <sub>2</sub>	1.2	<b>21.6</b>	0.26	<b>1.34</b>	0.03	<b>215.19</b>	2.34
		T <sub>3</sub>	1.3	<b>19.93</b>	0.37	<b>1.21</b>	0.03	<b>210.3</b>	3.38
	[+/-45/0/+/-45] <sub>s</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>53.36</b>	0.54	<b>1.79</b>	0.14	<b>941.74</b>	38.76
		T <sub>1</sub>	0.6	<b>52.08</b>	0.34	<b>1.86</b>	0.12	<b>895.95</b>	3.26
		T <sub>2</sub>	1.2	<b>53.98</b>	0.67	<b>1.82</b>	0.01	<b>968.8</b>	1.82
T <sub>3</sub>		1.3	<b>51.35</b>	0.35	<b>1.9</b>	0.14	<b>929.42</b>	79.38	
<b>Verre/époxy</b>	[+/-45] <sub>6</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>10.19</b>	0.94	<b>14.78</b>	0.36	<b>196.56</b>	2.12
		T <sub>1_HR</sub>	0.6	<b>8.73</b>	0.07	<b>15.87</b>	1.86	<b>174.85</b>	1.42
	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>13.53</b>	0.58	<b>2.9</b>	0.42	<b>198.47</b>	12.54
		T <sub>1_HR</sub>	0.6	<b>12.32</b>	0.5	<b>3.51</b>	0.37	<b>211.2</b>	8.74
	[+/-45/0/+/-45] <sub>s</sub>	T <sub>0</sub>	0	<b>21.34</b>	0.43	<b>2.75</b>	0.06	<b>449.71</b>	25.85
		T <sub>1_HR</sub>	0.6	<b>19.44</b>	0.56	<b>2.3</b>	0.11	<b>378.32</b>	2.89

Afin d'expliquer ces évolutions de comportement mécanique pour les différents matériaux, des analyses par DSC ont été réalisées afin de mettre en lien l'aspect physico-chimique avec l'aspect mécanique. A chaque stade de vieillissement, des analyses de DSC de 10 à 200°C à 10°C/min ont été réalisées. Les essais sur résine sont présentés sur la Figure III - 42.

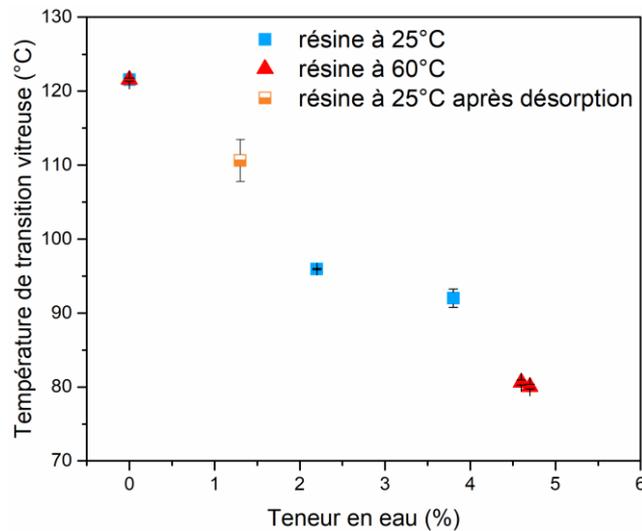


Figure III - 42 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau – résine LY556

Si la  $T_g$  initiale ( $T_0$ ) est de 121°C en moyenne, pour les 6 échantillons étudiés (3 à 25°C et 3 à 60°C), celle-ci va diminuer de manière linéaire en fonction de la teneur en eau de l'échantillon, pour atteindre 80°C (soit une chute de plus de 40°C), signe de plastification de la matrice époxy. Cette évolution est à mettre en lien avec celle présentée par Humeau [2] dans ses travaux de thèse où il avait étudié une résine identique avec un durcisseur différent.

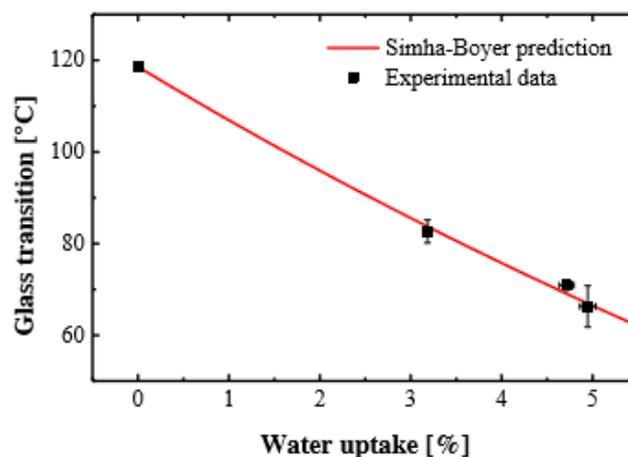


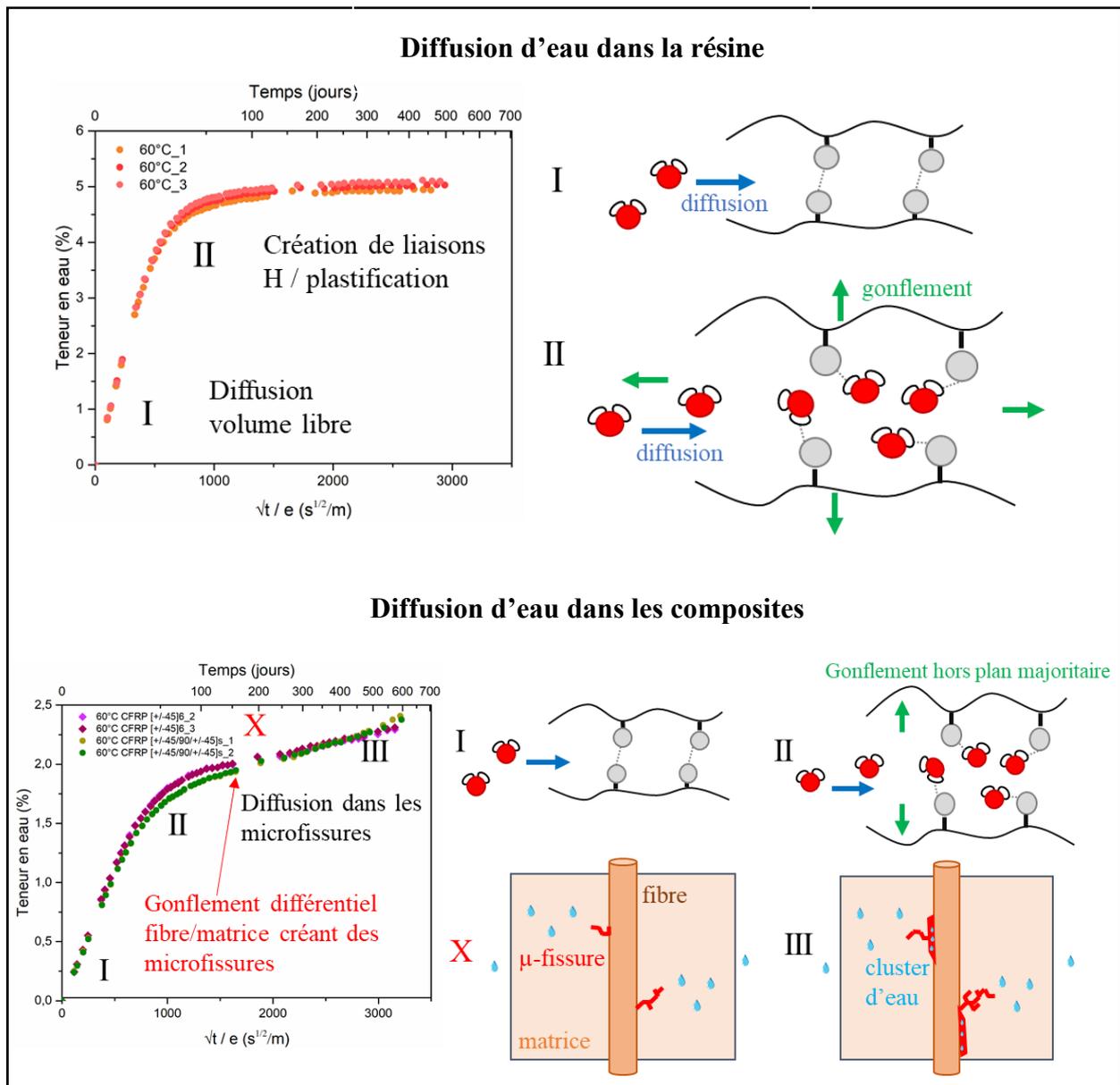
Figure III - 43 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau – résine LY556 par Humeau [2]

Bien que le comportement général de la courbe soit le même, les températures atteintes ne le sont pas (diminution de la  $T_g$  de 40°C dans notre cas, contre 60°C sur la Figure III - 43). Le durcisseur joue donc un rôle important dans le comportement diffusif et notamment sur les phénomènes de plastification mis ici en évidence.

## 4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude hygro-élastique de matériaux composites à matrice époxy afin d'analyser l'influence d'un vieillissement prolongé sur leur comportement mécanique quasi-statique.

Dans un premier temps, une étude diffusive a été réalisée, à trois conditions hygrothermiques (en immersion à 25°C et 60°C et en air humide à 40°C et 85%HR). Un modèle de Fick représente de manière adéquate la cinétique de diffusion des éprouvettes de résine. Pour les composites, notamment à 60°C un comportement diffusif de type Dual-Fick a été proposé. Cette différence de comportement entre résine et composite pourrait notamment s'expliquer par un gonflement différentiel entre fibres et matrice engendrant des microfissures dans la matrice, canal préférentiel de diffusion pour les molécules d'eau. Un scénario diffusif est proposé sur l'abstract graphique ci-dessous, pour les deux types de matériaux (résine puis composite).



D'autre part, la dilatation hygroscopique a été caractérisée pour les matériaux d'études, de manière longitudinale et hors-plan. Pour la résine, un comportement identique a été remarqué quelle que soit la condition hygrothermique, suggérant ainsi que la dilatation est propre au matériau uniquement. La dilatation longitudinale des matériaux composites a été plus difficile à analyser de par la complexité des empilements étudiés et de leur faible élongation. Il s'avère que les composites triaxiaux  $[+/-45/90/+/-45]_s$  sont les plus sujets à se dilater dans la longueur parmi les trois configurations retenues pour ce projet. Une analyse de la dilatation hors plan a également été proposée. Si celle-ci semble plutôt isotrope pour la résine, et de ce fait du même ordre que la dilatation longitudinale, ce n'est pas le cas pour les composites qui présentent une dilatation hors plan beaucoup plus importante que dans le sens longitudinal. Cet écart peut s'expliquer notamment par la présence de ZRR (Zones Riches en Résines) à l'interpli favorisant la dilatation dans l'épaisseur des matériaux composites, moins contraintes par les fibres.

Une analyse des contraintes induites par la diffusion en phase transitoire a été proposée à travers des simulations par éléments finis. Il s'avère que l'état de contrainte le plus critique est obtenu après 50 jours environ, d'immersion à 25°C dans le cas d'une diffusion fickienne appliquée à la résine.

Enfin, les caractérisations mécaniques ont également permis d'évaluer l'évolution du comportement mécanique quasi-statique avec le vieillissement. L'absorption d'eau conduit à une diminution de la résistance mécanique pour la résine et le composite biaxial  $[+/-45]_6$  où respectivement la matrice et l'interface fibre/matrice est affectée par le vieillissement. Si les composites à empilement partiellement UD ne sont pas sensibles à ce vieillissement comme explicité dans la littérature, il en est de même pour la dernière configuration ( $[+/-45/90/+/-45]_s$ ) alors que si pris séparément, chaque pli est sujet à une évolution de propriétés mécaniques.

Ces modifications de propriétés mécaniques ont été reliées à des évolutions physico-chimiques induites par la diffusion d'eau. En effet, l'hypothèse ici formulée est que la diffusion d'eau commence initialement dans le volume libre dans le matériau, conduisant à un faible gonflement hygroscopique. Rapidement, des liaisons hydrogène vont se créer entre les molécules d'eau et les sites amines, ayant pour conséquence une plastification du polymère et un gonflement plus important de ce dernier, entraînant des contraintes internes importantes. Ces analyses ont été confirmées avec l'évolution de la température de transition vitreuse des matériaux d'étude.

Après avoir ici présenté l'aspect mécanique quasi-statique, le chapitre suivant sera consacré au comportement viscoélastique de ces matériaux d'étude et à l'influence du vieillissement humide sur leur comportement en fluage.

### Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] X. Colin and J. Verdu, “Humid Ageing of Organic Matrix Composites,” *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, pp. 47–114, 2014.
- [2] C. Humeau, “Contribution to the study of coupling between moisture diffusion and mechanical stress, in high performance marine materials,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2017.
- [3] T. C. Wong and L. J. Broutman, “Moisture diffusion in epoxy resins Part I. Non-Fickian sorption processes,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 521–528, 1985.
- [4] Y. Joliff, L. Belec, and J. F. Chailan, “Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach,” 2012.
- [5] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, “Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3000–3006, 2009.
- [6] L. R. Bao and A. F. Yee, “Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I: uni-weave composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 16, pp. 2099–2110, Dec. 2002.
- [7] J.-E. Lundgren and P. Gudmundson, “Moisture absorption in glass-fibre/epoxy laminates with transverse matrix cracks,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 13, pp. 1983–1991, Oct. 1999.
- [8] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, 1999.
- [9] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, “Free/bound water absorption in an epoxy adhesive,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, 2005.
- [10] G. Ibrahim *et al.*, “Moisture diffusion in composites tubes: Characterization and identification of microstructure-properties relationship,” *J. Compos. Mater.*, vol. 52, no. 8, pp. 1073–1088, Apr. 2018.
- [11] J. Cocaud, A. Céline, S. Fréour, and F. Jacquemin, “What about the relevance of the diffusion parameters identified in the case of incomplete Fickian and non-Fickian kinetics?,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 11, pp. 1555–1565, May 2019.
- [12] T. A. Collings and D. E. W. Stone, “Hygrothermal effects in CFRP laminates: Strains induced by temperature and moisture,” *Composites*, vol. 16, no. 4, pp. 307–316, Oct. 1985.

- [13] W. K. Loh, A. D. Crocombe, M. M. A. Wahab, and I. A. Ashcroft, "Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–12, Feb. 2005.
- [14] H. Obeid, A. Clément, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "On the identification of the coefficient of moisture expansion of polyamide-6: Accounting differential swelling strains and plasticization," *Mech. Mater.*, vol. 118, pp. 1–10, Mar. 2018.
- [15] M. J. Adamson, "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials," *J. Mater. Sci.* 15, pp. 1736–1745, 1980.
- [16] A. E. Krauklis, A. I. Gagani, and A. T. Echtermeyer, "Prediction of Orthotropic Hygroscopic Swelling of Fiber-Reinforced Composites from Isotropic Swelling of Matrix Polymer," *J. Compos. Sci.* 2019, Vol. 3, Page 10, vol. 3, no. 1, p. 10, Jan. 2019.
- [17] H. S. Choi, K. J. Ahn, J. D. Nam, and H. J. Chun, "Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 5, pp. 709–720, May 2001.
- [18] J. Cocaud, "Vieillessement humide de matériaux composites de pales d'hélicoptères: caractérisations et modélisations, de l'échelle de la résine à celle d'assemblages multi-matériaux," Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2019.
- [19] H. Ardebili, E. H. Wong, and M. Pecht, "Hygroscopic swelling and sorption characteristics of epoxy molding compounds used in electronic packaging," *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 206–214, Mar. 2003.
- [20] X. Ma, K. M. B. Jansen, G. Q. Zhang, and L. J. Ernst, "Hygroscopic effects on swelling and viscoelasticity of electronic packaging epoxy," *2006 7th Int. Conf. Electron. Packag. Technol. ICEPT '06*, 2006.
- [21] E. L. McKague, J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, "Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1643–1654, 1978.
- [22] Y. C. Lin and X. Chen, "Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 25, pp. 11994–12003, Nov. 2005.
- [23] S. B. Kumar, I. Sridhar, and S. Sivashanker, "Influence of humid environment on the performance of high strength structural carbon fiber composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 498, no. 1–2, pp. 174–178, 2008.
- [24] J. P. Lucas and J. Zhou, "The effects of sorbed moisture on resin-matrix composites," *JOM*, vol. 45, no. 12, pp. 37–40, Dec. 1993.
- [25] G. L. Brown, "Clustering of Water in Polymers," *ACS Symp.*, no. 127, pp. 441–450, Aug.

1980.

- [26] R. Grangeat, “Durabilité des assemblages collés en environnement humide: instrumentation par capteurs à fibre optique,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2019.
- [27] G. Bouvet, “Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles,” *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*, 2014.
- [28] T. Peret, “Caractérisation et modélisation multi-physique du comportement hygro-mécanique de microstructures hétérogènes : application à l’impact de l’environnement marin sur la durabilité des matériaux composites à matrice polymère,” *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2015.
- [29] A. E. Krauklis, A. I. Gagani, and A. T. Echtermeyer, “Hygrothermal Aging of Amine Epoxy: Reversible Static and Fatigue Properties,” *Open Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 447–454, Jan. 2018.
- [30] O. K. Joshi, “The effect of moisture on the shear properties of carbon fibre composites,” *Composites*, vol. 14, no. 3, pp. 196–200, 1983.
- [31] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 94–104, Apr. 2018.
- [32] N. Tual, N. Carrere, P. Davies, T. Bonnemains, and E. Lolive, “Characterization of sea water ageing effects on mechanical properties of carbon/epoxy composites for tidal turbine blades,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 78, pp. 380–389, 2015.
- [33] S. Alessi, G. Pitarresi, and G. Spadaro, “Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 145–153, Dec. 2014.
- [34] P. Olivier, J. P. Cottu, and B. Ferret, “Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates,” *Composites*, vol. 26, no. 7, pp. 509–515, Jul. 1995.



# Chapitre 4 : Comportement hygro-viscoélastique : influence du vieillissement sur le comportement en fluage de matériaux composites à matrice époxy

Le comportement viscoélastique d'un matériau polymère renforcé ou non par des fibres peut présenter une sensibilité au vieillissement humide. Ce chapitre propose une large étude sur le fluage en lien avec le vieillissement en immersion. Cette étude vient dans la continuité des essais mécaniques quasi statiques précédents et servira de base pour le dernier chapitre dédié au couplage hygromécanique sur des temps plus longs.

---

Chapitre 4 : Comportement hygro-viscoélastique : influence du vieillissement sur le comportement en fluage de matériaux composites à matrice époxy .....	131
1. Introduction du chapitre .....	132
2. Caractérisation expérimentale du comportement viscoélastique .....	133
2.1. Caractérisation en fluage en traction uni-axiale .....	134
2.1.1. Détermination des niveaux de chargement .....	134
2.1.2. Essais de fluage à l'état sain .....	137
2.1.3. Paliers de fluage sans histoire mécanique .....	141
2.2. Conséquence d'un vieillissement humide sur le comportement en fluage.....	142
2.2.1. Essais de fluage à différents stades de vieillissement .....	143
2.2.2. Evolution de la déformation résiduelle et étude de l'endommagement .....	145
3. Modélisation viscoélastique .....	153
3.1. Viscoélasticité linéaire et modèles rhéologiques .....	153
3.1.1. Modèles rhéologiques classiques et leur dérivés.....	154
3.1.2. Détermination d'un modèle rhéologique adapté .....	155
3.2. Analyses du modèle de Burgers .....	157
3.2.1. Evolution des paramètres du modèle de Burgers .....	158
3.2.2. Conséquence du vieillissement humide sur ces paramètres.....	159
3.2.3. Détermination des paramètres de Burgers pour des cas de vieillissement et chargement intermédiaires .....	160
4. Simulations par éléments finis d'essais de fluage à différents stades de vieillissement	164
4.1. Description du problème éléments finis .....	164
4.2. Etude numérique du fluage.....	165
4.2.1. Simulations viscoélastiques sans diffusion d'eau .....	165
4.2.2. Simulations viscoélastiques couplées à une diffusion d'eau.....	166
5. Conclusion du chapitre.....	169

## 1. Introduction du chapitre

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement en fluage de matériaux époxydiques (résine et composites) soumis à un environnement humide. Pour rappel, le choix du type de sollicitation a été guidé par plusieurs éléments. Tout d'abord, le fluage en traction correspond à une des actions mécaniques les plus simples à mettre en œuvre expérimentalement. Dans le cadre d'une étude complexe visant à apporter des connaissances autour du couplage hygro-mécanique encore peu abordé véritablement, il est intéressant de partir d'essais les plus basiques possibles pour les complexifier par la suite.

Le fluage correspond à la réponse (déformation) d'un matériau soumis à un chargement dans un environnement donné [1][2]. On constate ici que plusieurs paramètres élargissent l'étude : le type de matériau, le chargement appliqué, la température environnante [3] et enfin l'hygrométrie ou la teneur en eau du matériau au moment de l'essai [4][5].

Il convient donc ici de poser le cadre de cette étude. Dans ce chapitre, on se concentrera uniquement sur un fluage dit de courte durée allant d'une heure à un jour environ au maximum. Ce temps est considéré comme court vis-à-vis de la temporalité de la diffusion d'eau qui a peu d'influence sur cette durée sur nos matériaux époxydiques suite aux études menées dans le chapitre précédent (*i.e.* étude diffusif et dilatation hygroscopique).

La première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation du fluage sur résine et composites de ce projet, à la fois à l'état sec mais également aux différents temps de vieillissement précisés dans le chapitre précédent (*i.e.*  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ ). Plusieurs séquences de chargements seront proposées et une discussion quant à l'évolution des propriétés mécaniques élastique et viscoélastique sera exposée.

Après avoir exposé la partie expérimentale du fluage de matériaux polymères et composites à matrice époxy, différents modèles analytiques seront proposés dans une seconde partie afin de simuler le comportement viscoélastique et hygro-viscoélastique des matériaux d'études. On se concentrera sur l'étude d'un modèle viscoélastique en particulier pour analyser les paramètres sensibles ou non au vieillissement humide.

Ces modélisations viscoélastiques serviront par la suite à alimenter des simulations par éléments finis, présentées à la fin de ce chapitre qui couvriront l'aspect diffusif et viscoélastique. Des calculs représentatifs d'essais de fluage en diffusion transitoire seront présentés. Les avantages et limites de ces simulations seront explicités.

## 2. Caractérisation expérimentale du comportement viscoélastique

La notion de viscoélasticité ici présentée est étudiée à travers des essais de fluage où, pour les polymères thermodurcissables, on observe une évolution de la déformation dans le temps de manière non linéaire comme présenté sur la Figure IV - 1.

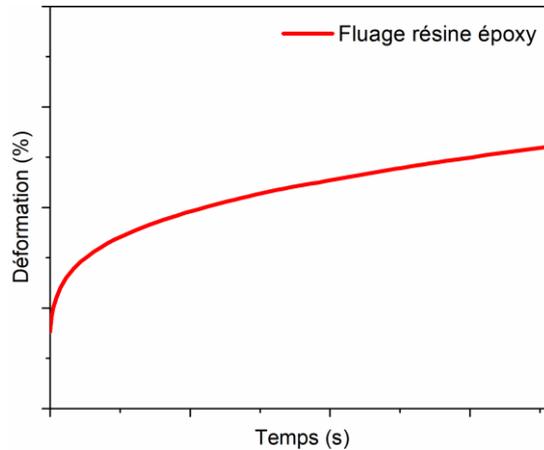


Figure IV - 1 : Exemple d'essai de fluage sur résine époxy

Dans cette section, uniquement expérimentale, seront détaillés tous les essais relatifs au fluage dit « temps court » ainsi que les analyses des propriétés mécaniques découlant de ces essais.

Notons que l'on s'intéressera principalement au fluage primaire et secondaire, présentés sur la Figure IV - 2, issue des travaux de thèse de Risson [6]. Cette volonté de travailler avec ces deux types de fluage est de solliciter le matériau dans un cadre viscoélastique et de ce fait limiter l'endommagement pouvant induire des modifications diffusives [7].

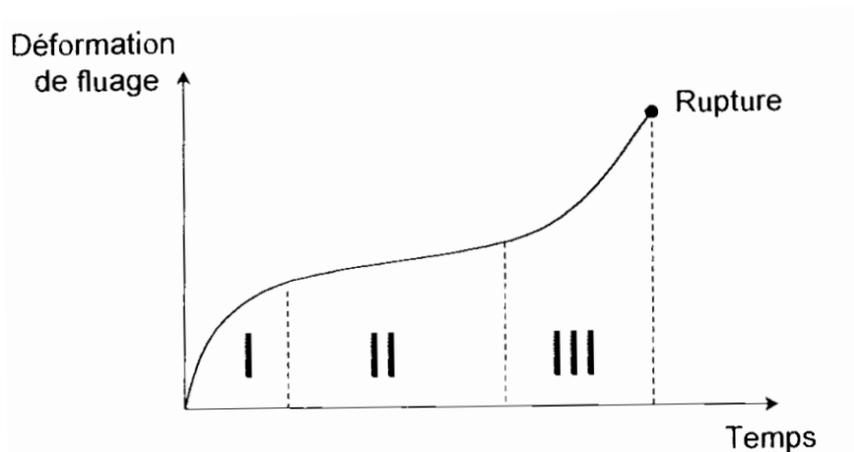


Figure IV - 2 : Courbe de fluage d'un composite [6]

Sur cette figure, on distingue aisément ces trois zones relatives au fluage primaire, secondaire et tertiaire. Le fluage primaire correspond à une restructuration du matériau (mouvements des chaînes moléculaire ou réorganisation des fibres synthétiques). Le fluage secondaire ou stationnaire, présente une pente quasi-constante, relative à une vitesse de fluage stable qui va

dépendre de la charge, de la température ou de la teneur en eau d'après les travaux de Jurf [8] et Sun [9]. Enfin, le fluage tertiaire, qui ne sera pas étudié ici dans le cadre de la viscoélasticité, correspond à une augmentation rapide de la déformation jusqu'à la rupture du matériau étudié.

## 2.1. Caractérisation en fluage en traction uni-axiale

Comme indiqué dans le second chapitre de ces travaux de thèse, les essais de fluage dits « temps court », ont été réalisés sur une machine de traction universelle à vérin électrique Instron ou hydraulique de chez MTS (pour les composites à fibres unidirectionnelles).

Afin de mieux comprendre l'effet du vieillissement humide sur le comportement en fluage des matériaux d'études, il a été nécessaire de définir plusieurs cas de chargements. La section suivante détaille la méthodologie retenue et les séquences associées.

### 2.1.1. Détermination des niveaux de chargement

Les normes de fluage [10] ne précisant pas de cadre spécifique pour l'étude de ce mode de sollicitation, les choix réalisés dans ce projet se sont tournés autour des travaux de la littérature et définis pour cadrer notre étude en termes de temps de fluage et niveaux de chargement (ou de déformation). Dans de nombreuses études [11][12][13][14], les auteurs choisissent de raisonner avec la limite à rupture du matériau en sélectionnant des paliers intermédiaires.

C'est le critère que nous avons retenu pour une partie des matériaux d'études (*i.e.* les composites triaxiaux). Cependant, raisonner avec un critère de rupture, notamment pour les composites  $[\pm 45]_6$  n'est pas convenable d'après les raisons détaillées dans le chapitre précédent. En effet, on souhaite d'avantage investiguer la zone viscoélastique et la transition entre viscoélasticité et viscoplasticité. De ce fait, deux critères ont été retenus : un basé sur la limite élastique (que l'on définira par la suite) et un basé sur la rupture du matériau.

La résine et les composites biaxiaux  $[\pm 45]_6$  présentent un comportement mécanique en traction fortement non linéaire comme présenté dans le chapitre précédent et sur la Figure IV - 3. Un critère basé sur la limite élastique leur a été attribué.

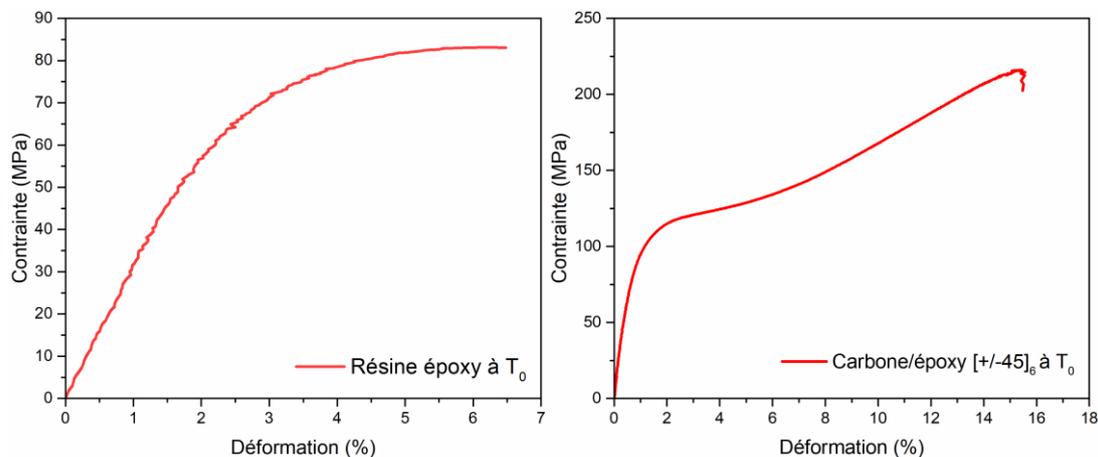


Figure IV - 3 : Essais de traction sur résine LY556 et composite carbone/époxy  $[\pm 45]_6$

Cette limite élastique a été déterminée à partir de la limite conventionnelle d'élasticité  $Re_{0,2}$  détaillée dans le chapitre 2. La valeur de limite élastique est l'ordonnée de l'intersection entre la courbe expérimentale et une droite ayant pour pente la valeur du module d'élasticité et pour abscisse à l'origine 0,2% en déformation. A partir de ces mesures, une limite élastique de 50 MPa a été obtenue pour la résine, et 91 et 82 MPa respectivement pour les biaxiaux carbone et verre/époxy à l'état  $T_0$ . A l'inverse, les composites triaxiaux de notre étude ( $[+/-45/0/+/-45]_s$  et  $[+/-45/90/+/-45]_s$ ) présentent un comportement élastique linéaire comme on peut l'observer sur la Figure IV - 4.

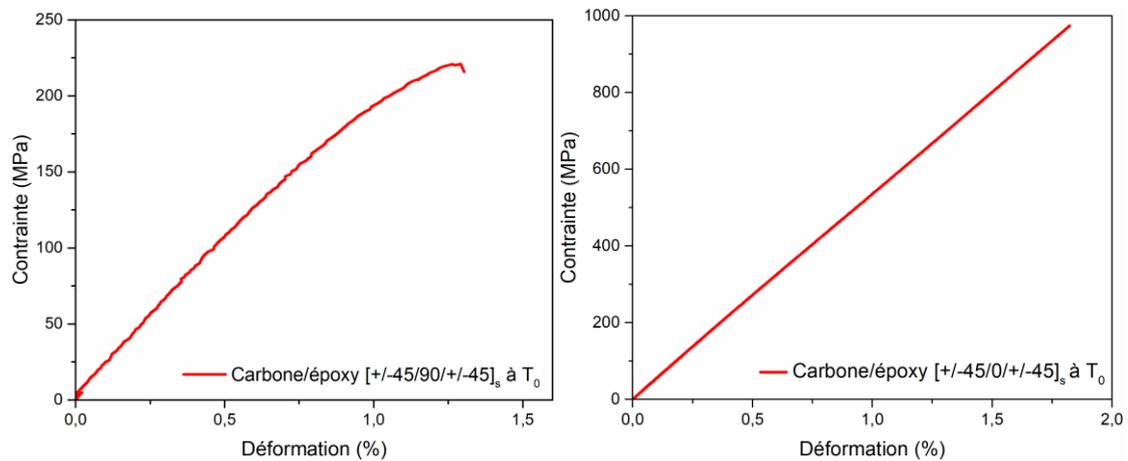


Figure IV - 4 : Essais de traction sur composite carbone/époxy  $[+/-45/90/+/-45]_s$  et  $[+/-45/0/+/-45]_s$

Sur ces courbes (Figure IV - 4), on s'aperçoit qu'il n'y a pas de transition entre zone élastique et zone plastique. Ainsi, un critère basé sur la contrainte à rupture des composites a été choisi.

A partir de ces critères (limite élastique et contrainte à rupture), plusieurs paliers arbitraires ont été déterminés, formant une séquence de chargement pour l'essai de fluage appliqué au matériau d'étude. Pour chaque critère, deux séquences ( $S_1$  et  $S_2$ ) ont été proposées et sont mises en évidence sur la Figure IV - 5 et Figure IV - 6.

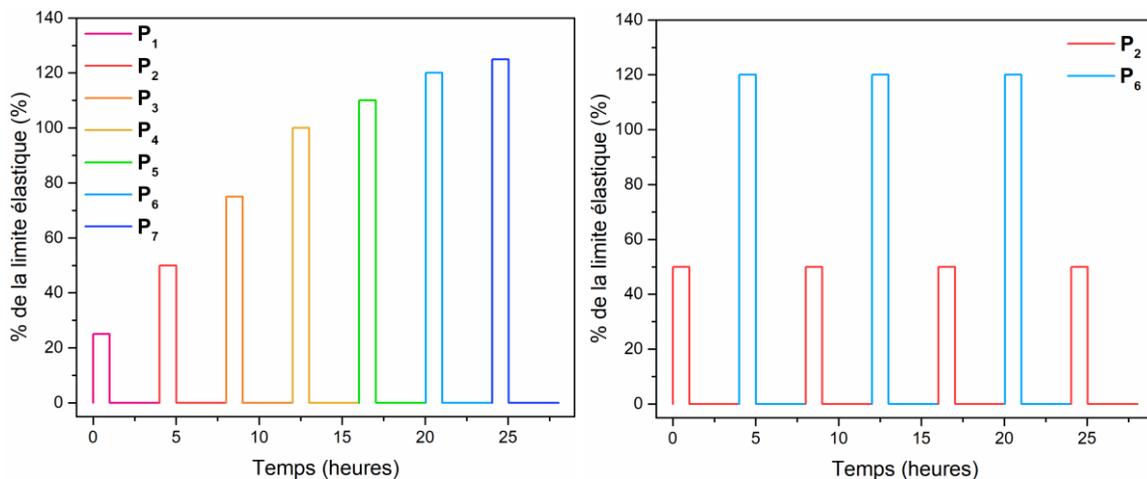


Figure IV - 5 : Types de séquences de fluage utilisées pour le critère d'élasticité – incrémentales  $S_1$  (gauche) et alternées  $S_2$  (droite)

Toutes les séquences comportent 7 paliers, et sont caractérisées par une phase de charge d'une heure suivie de trois heures de recouvrance. La première séquence, basée sur la limite élastique, est dite incrémentale où 7 paliers de fluages de 25% à 125% de la limite élastique se succèdent. Ce type de séquence a pour but de mettre en évidence la transition entre un comportement viscoélastique et un comportement viscoplastique caractérisé par une déformation résiduelle non nulle en fin de recouvrance. La seconde séquence, dite alternée, consiste en une succession de paliers se situant dans la zone élastique (< au palier 4) et plastique (> au palier 4). Cette séquence permet principalement de mettre en évidence le cumul de déformation.

Pour les composites triaxiaux, les séquences ont été adaptées par rapport à la contrainte à rupture, allant de 10 à 70% de  $\sigma_{\max}$  (pour ces composites la contrainte maximale étant égale à la contrainte à rupture), pour la séquence incrémentale et alternant entre 20 et 60% de  $\sigma_{\max}$  pour la séquence alternée, comme présenté sur la Figure IV - 6.

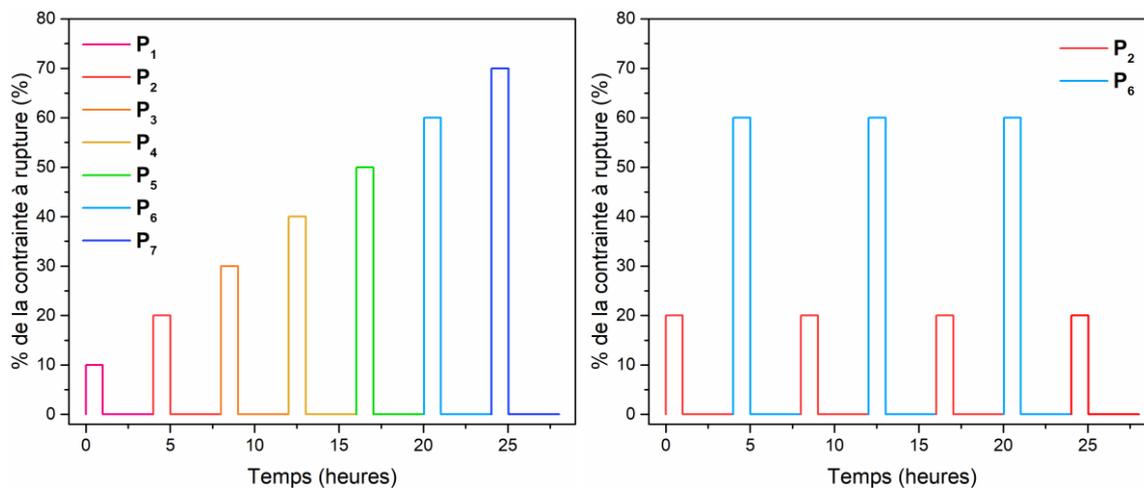


Figure IV - 6 : Types de séquences de fluage utilisées pour le critère de contrainte à rupture – incrémentales et alternées

Le détail des séquences de fluage est précisé dans le Tableau IV - 1, basé sur un critère de limite élastique et le Tableau IV - 2, basé sur un critère de contrainte à rupture.

Tableau IV - 1 : Contraintes appliquées et efforts correspondants pour chaque palier, basés sur la limite élastique

Paliers de fluage		1	2	3	4	5	6	7
% de $\sigma_e$		25	50	75	100	110	120	125
Résine	$\sigma$ (MPa)	12.45	24.86	37.27	49.73	54.55	59.55	62.27
	F (N)	274	547	820	1094	1200	1310	1370
[+/-45] <sub>6</sub>	$\sigma$ (MPa)	22.75	45.5	68.25	91	100.1	109.2	113.75
	F (N)	1138	2275	3412	4550	5005	5460	5688
Verre/époxy	$\sigma$ (MPa)	20.42	40.84	61.25	81.67	89.84	98	102.09
	F (N)	765	1531	2297	3062	3369	3675	3828

Tableau IV - 2 : Contraintes appliquées et efforts correspondants pour chaque palier, basés sur la contrainte à rupture

		Paliers de fluage	1	2	3	4	5	6	7
		% de $\sigma_{\max}$	10	20	30	40	50	60	70
Carbone / époxy	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	$\sigma$ (MPa)	21.24	42.48	63.72	84.96	106.2	127.41	148.62
		F (N)	1062	2124	3186	4248	5310	6371	7431
	[+/-45/0/+/-45] <sub>s</sub>	$\sigma$ (MPa)	94.17	188.34	282.51	376.68	470.85	565.02	659.19
		F (N)	4708	9417	14125	18834	23542	28251	32959
Verre / époxy	[+/-45/90/+/-45] <sub>s</sub>	$\sigma$ (MPa)	19.35	38.7	58.05	77.4	96.75	116.1	135.45
		F (N)	725	1451	2176	2903	3628	4353	5079
	[+/-45/0/+/-45] <sub>s</sub>	$\sigma$ (MPa)	45	90	135	180	225	270	315
		F (N)	1687	3375	5062	6750	8438	10125	11812

### 2.1.2. Essais de fluage à l'état sain

Dans un premier temps, les essais de fluage ont été réalisés sur éprouvettes après séchage en dessiccateur, état appelé  $T_0$ . Les essais sur résine sont présentés sur la Figure IV - 7.

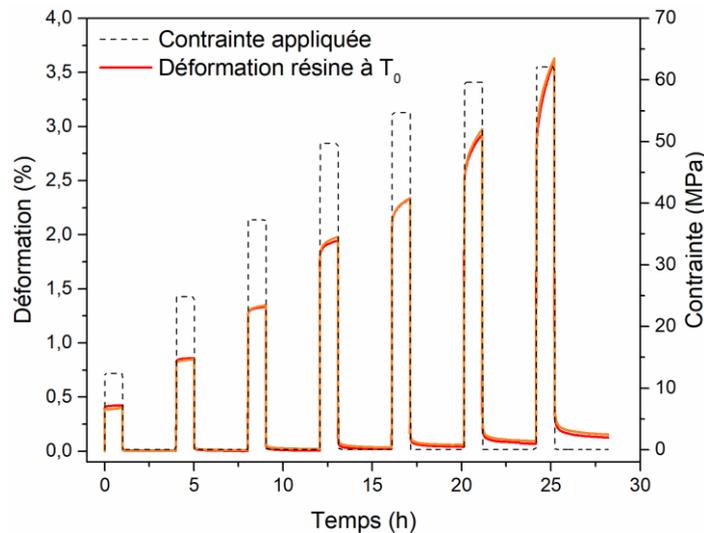


Figure IV - 7 : Essais de fluage (séquence incrémentale) sur éprouvettes de résine à  $T_0$

Cette figure rend compte de l'évolution de la déformation de 3 éprouvettes de résine soumises à une succession de paliers de fluage (en rouge, orange foncé et orange). On constate une évolution du comportement non linéaire de cette déformation en accord avec le chargement appliqué. En phase de recouvrance, un retour à une déformation nulle apparaît pour les quatre premiers paliers avant de légèrement augmenter. L'étude de cette évolution de la déformation résiduelle en fonction de la charge et du stade de vieillissement est présentée plus loin dans le manuscrit, dans la section 2.2.2 de ce chapitre. De manière générale, on n'observe pas de changement drastique entre un comportement viscoélastique et viscoplastique sur ce type de

matériau avec les chargements imposés sur cette durée d'essai. On constate simplement une augmentation de la vitesse de déformation ainsi que des déformations résiduelles irréversibles.

Pour le second type de séquence (alternée), présentée précédemment, l'objectif était de mettre en évidence le cumul de déformation résiduelle. Pour ce type de séquence, plus exploratoire, uniquement 2 éprouvettes par condition ont été testées (rouge et orange). Les résultats à  $T_0$  de ce type de séquence sont présentés sur la Figure IV - 8.

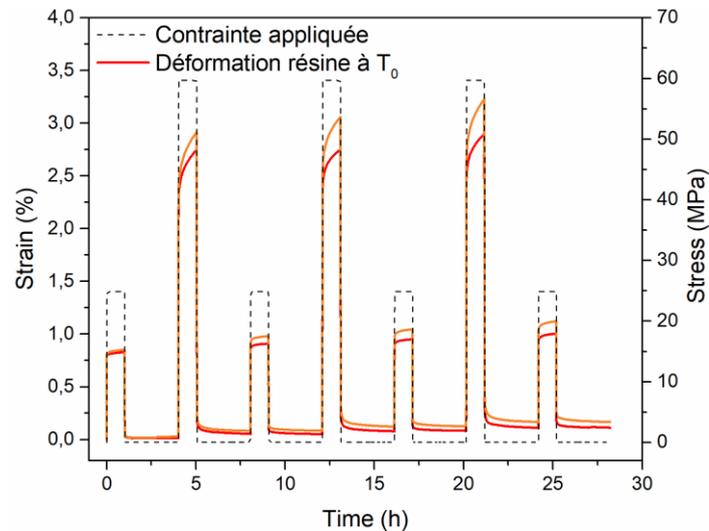


Figure IV - 8 : Essais de fluage (séquence alternée) sur éprouvettes de résine à  $T_0$

Au même titre que pour la séquence incrémentale, la transition viscoélastique, viscoplastique est peu marquée et de ce fait, le cumul de déformation résiduelle est faible d'un palier à l'autre. Augmenter les niveaux de charge pour mettre en évidence ce phénomène aurait pu être réalisé, cependant il a été choisi de rester conservatif pour tous les cas de vieillissement, qui sont eux plus sujets à des évolutions de comportement viscoélastique comme présenté par la suite.

Ces deux types de séquences, basées sur la limite élastique ont également été appliquées au composite biaxial. On présentera ici les résultats du carbone/époxy sur lequel plus d'essais ont été effectués et de ce fait un contexte de répétabilité peut renforcer nos hypothèses émises lors des analyses d'essais. Ces courbes sont présentées sur la Figure IV - 9. 3 éprouvettes ont été testées pour la séquence incrémentale et 2 pour la séquence alternée.

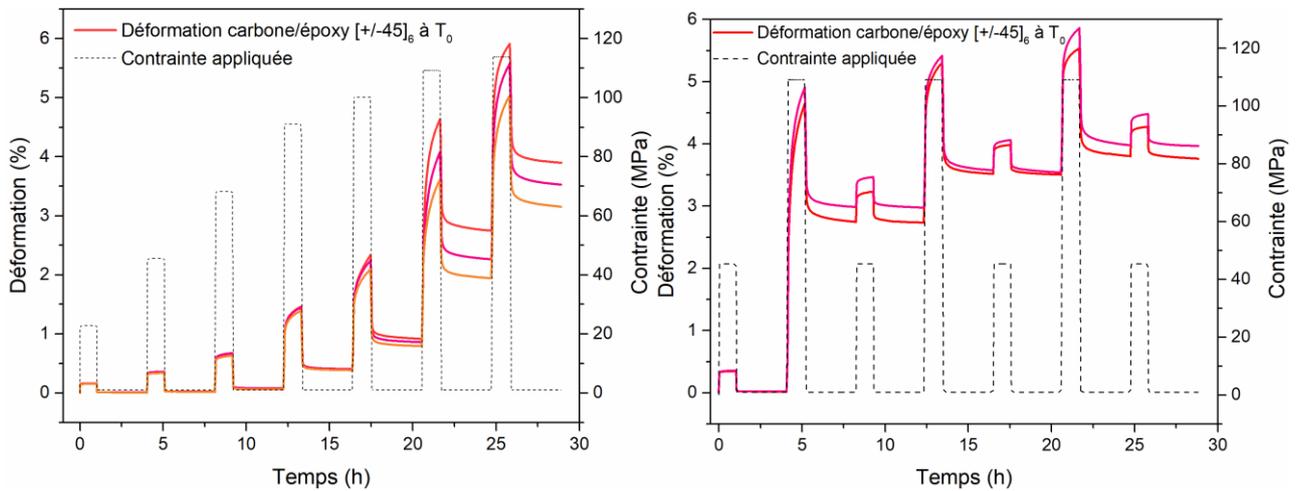


Figure IV - 9 : Essais de fluage (séquence incrémentale à gauche et alternée à droite) sur éprouvettes de carbone  $[+/-45]_6$  à  $T_0$

Plusieurs observations sont à noter. Tout d'abord, à la différence de la résine, on constate une évolution de la déformation résiduelle bien plus importante, atteignant plus de 3% pour les paliers les plus élevés contre moins de 0,2% pour la résine pour le palier 7. Par ailleurs, si, sur les premiers paliers, les courbes sont confondues entre les différentes éprouvettes d'une même série, on aperçoit une dispersion notamment sur les deux derniers paliers. On attribuera ces écarts à une répercussion de la déformation résiduelle du palier précédent sur le suivant ainsi qu'à une variabilité intrinsèque plus élevée lorsque la contrainte imposée est proche ou dépasse la limite élastique.

Sur le second type de séquence, on constate une forte influence du cumul de déformation résiduelle. En effet, les niveaux de déformation atteints en fin de séquence sont même supérieurs à ceux atteints avec la première séquence incrémentale contenant un palier de chargement plus élevé.

Avec l'aide d'une machine de traction hydraulique, des essais sur composites triaxiaux  $[+/-45/0+/-45]_s$  ont été réalisés. A la différence des essais précédents, la mesure de déformation a été réalisée avec des jauges. Une jauge sur chaque face des éprouvettes a été collée. Ainsi, 4 courbes sont présentées sur la Figure IV - 10 de gauche, représentant 2 essais de fluage (séquence incrémentale), puis 2 courbes à droite représentant un essai de fluage (séquence alternée).

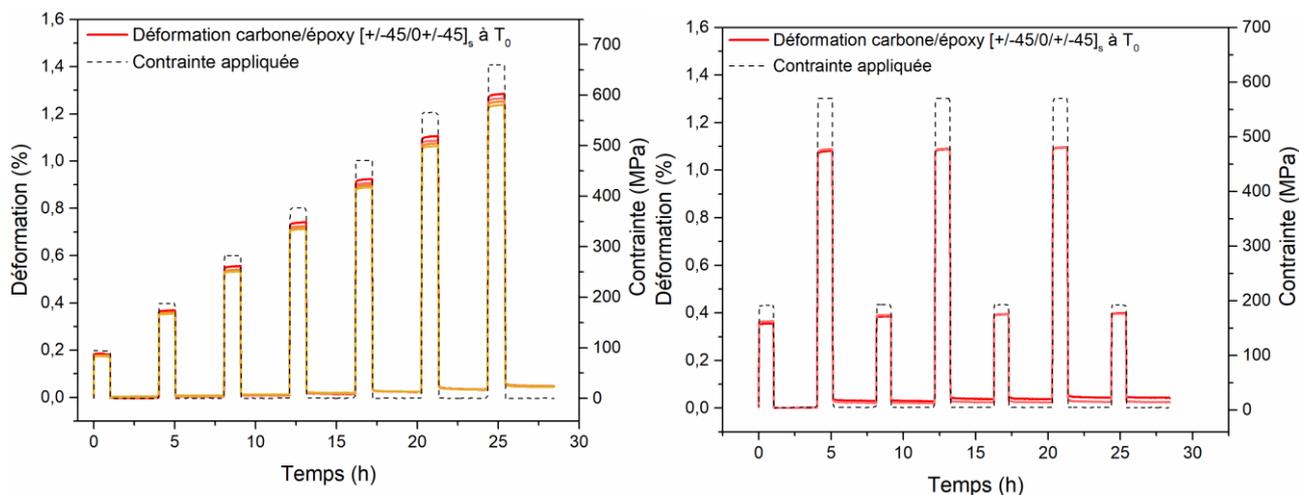


Figure IV - 10 : Essais de fluage (séquence incrémentale et alternée) sur éprouvettes de carbone/époxy [+/-45/0/+/-45]<sub>s</sub> à T<sub>0</sub>

On constate que les niveaux de déformation de fluage et de déformation résiduelle sont très faibles, et même inférieurs à ceux obtenus pour la résine malgré des chargements dépassant les 650 MPa. Comme pour les essais de tractions uniaxiaux, il semblerait que la présence de plis à 45° n'ait pas d'influence sur cette configuration, dont le comportement mécanique est dicté par les plis à 0°.

L'étude s'est poursuivie sur l'autre configuration triaxiale contenant des plis perpendiculaires à l'axe de sollicitation. Ces résultats apparaissent sur la Figure IV - 11.

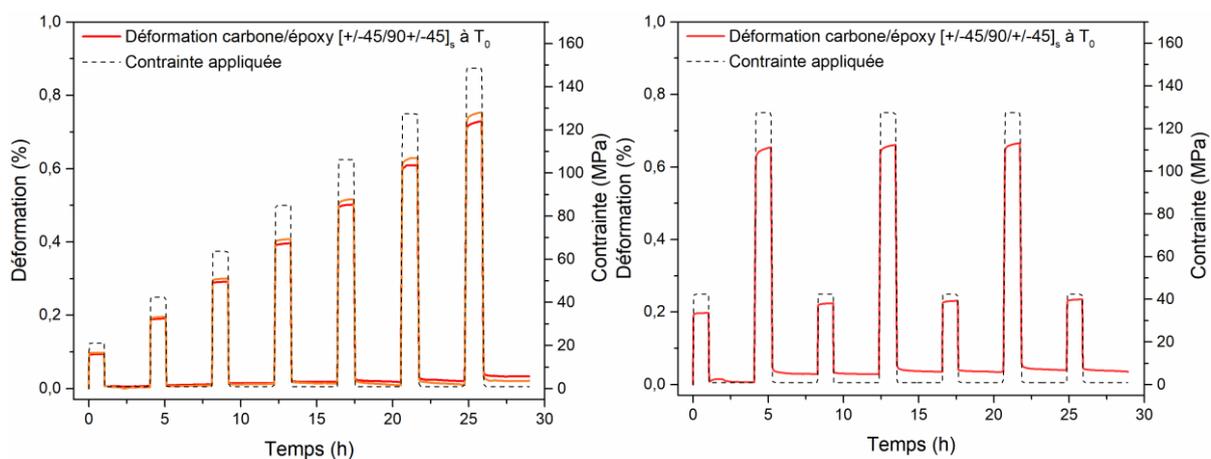


Figure IV - 11 : Essais de fluage (séquence incrémentale et alternée) sur éprouvettes de carbone/époxy [+/-45/90/+/-45]<sub>s</sub> à T<sub>0</sub>

Le comportement en fluage des composites triaxiaux [+/-45/90/+/-45]<sub>s</sub> est similaire à l'autre configuration triaxiale, c'est-à-dire présentant un comportement visqueux très peu marqué avec des niveaux de déformation résiduelle quasi-nuls.

### 2.1.3. Paliers de fluage sans histoire mécanique

Jusqu'à présent, uniquement des essais de fluage continus ont été présentés, bien que contenant des phases de recouvrance. On s'est donc attaché à mieux comprendre les différences existantes entre paliers de fluage issus d'essais incrémentaux et paliers de fluage seuls, sans histoire mécanique. Sur les courbes précédentes, on a présenté les essais de fluage de la manière suivante (cf Figure IV - 12).

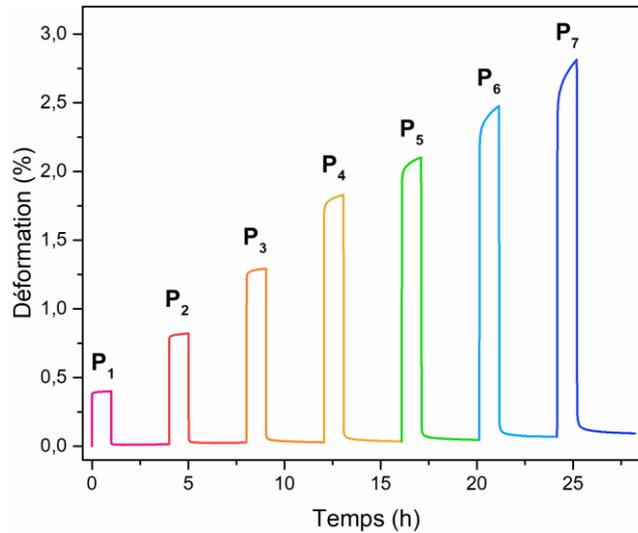


Figure IV - 12 : Fluage incrémental sur résine à  $T_0$

Si l'on s'attache uniquement aux phases de fluage, c'est à dire une fois la contrainte appliquée (sans la phase transitoire de chargement et sans la phase de recouvrance) et en ramenant les paliers à une base de temps unique, on obtient la Figure IV - 13.

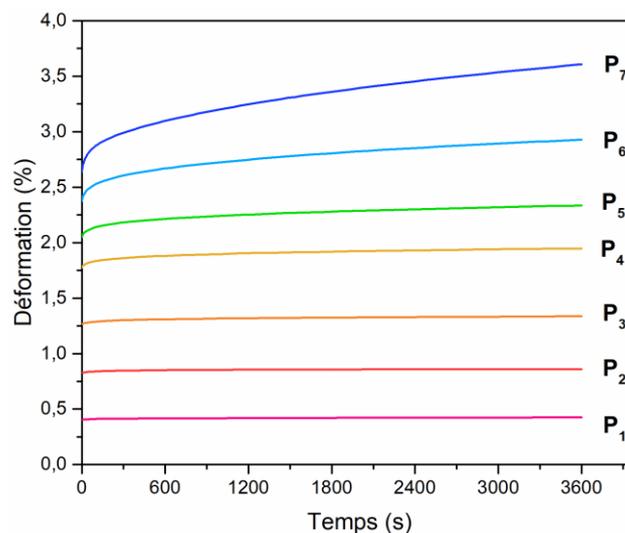


Figure IV - 13 : Fluage incrémental sur résine à  $T_0$  avec base de temps unique

Si la Figure IV - 13 représente un seul essai, on est venu réaliser 7 essais supplémentaires, chaque essai représentant un palier de charge unique, multipliés par 3 éprouvettes par paliers

afin d'avoir des essais reproductibles et permettant de travailler avec la moyenne de ces essais notamment pour la partie suivante consacrée à l'étude analytique des modèles viscoélastiques. La comparaison entre paliers successifs et paliers seuls est présentée sur la Figure IV - 14.

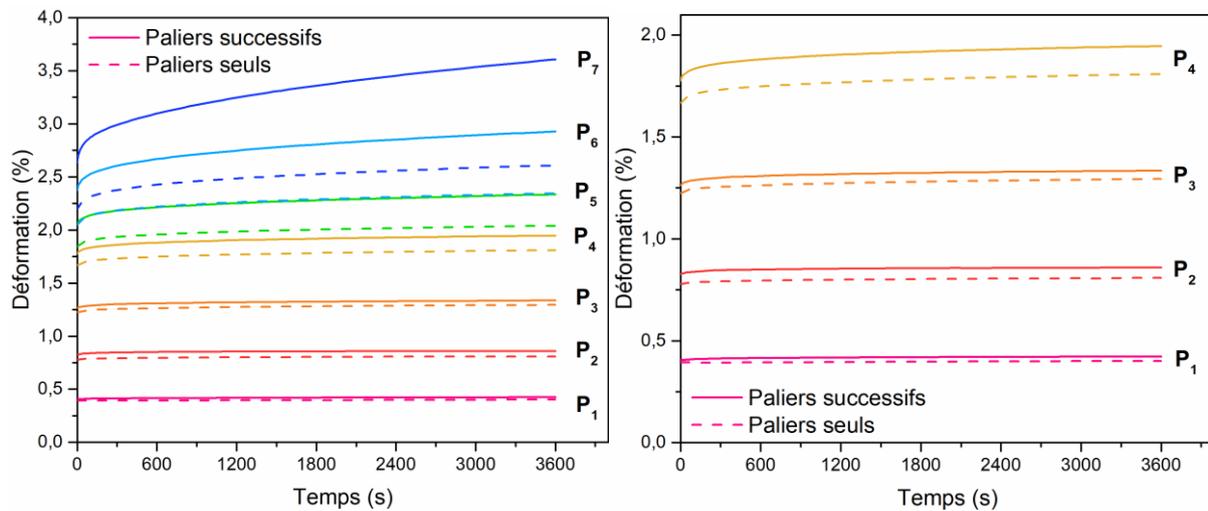


Figure IV - 14 : Comparaison entre essais de fluage à paliers successifs et à paliers seuls sur résine à  $T_0$

Si la différence est faible sur les paliers inférieurs au palier 4, en augmentant la contrainte et la succession de paliers, ces écarts grandissent de manière significative pour les derniers paliers.

Ces essais ont permis de rectifier la méthodologie d'essai de la manière suivante. A  $T_0$ , il a été possible de travailler avec une base de données établie pour des échantillons testés uniquement à un cas de chargement. Cependant, tester 21 échantillons par temps de vieillissement et par type de matériau, n'était pas envisageable d'un point de vue expérimental. Ainsi, pour contourner cet obstacle, il est également possible de déterminer la déformation résiduelle du palier précédent et de la retrancher (décalage vertical) à la déformation instantanée pour le palier suivant.

## 2.2. Conséquence d'un vieillissement humide sur le comportement en fluage

Dans cette partie, on s'intéresse aux différences de comportement en fluage induites par l'immersion prolongée d'un matériau à matrice époxy. On se focalise principalement sur la résine et le composite carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  pour lesquelles des différences significatives ont été notées dans le comportement mécanique quasi-statique étudié dans le chapitre précédent.

Ainsi, dans un premier temps sont développés les essais de fluage à plusieurs temps de vieillissement pour avoir une approche mécanique globale en termes de mesures de déformation dans le temps. Puis, dans un second temps, on aborde des aspects de plasticité et d'endommagement qui ont été détectés dans les essais puis tentés d'être développés à travers une étude en tomographie et micro-tomographie.

### 2.2.1. Essais de fluage à différents stades de vieillissement

De la même manière que pour les essais de traction, des essais de fluage à différents stades de vieillissement ont été réalisés de  $T_0$  à  $T_3$ . Pour rappel, une séquence de chargement a été déterminée sur la base de la limite élastique  $\sigma_e$  de la résine étudiée, déterminée à partir d'essais de traction, pour les échantillons testés à  $T_0$ . Ce postulat est important car la limite élastique peut diminuer avec le vieillissement ; ici, la valeur de référence sèche (à  $T_0$ ) a été utilisée tout au long de l'étude. Les premiers résultats présentés sont ceux de la résine pour 4 temps de vieillissement, mis en évidence sur la Figure IV - 15.

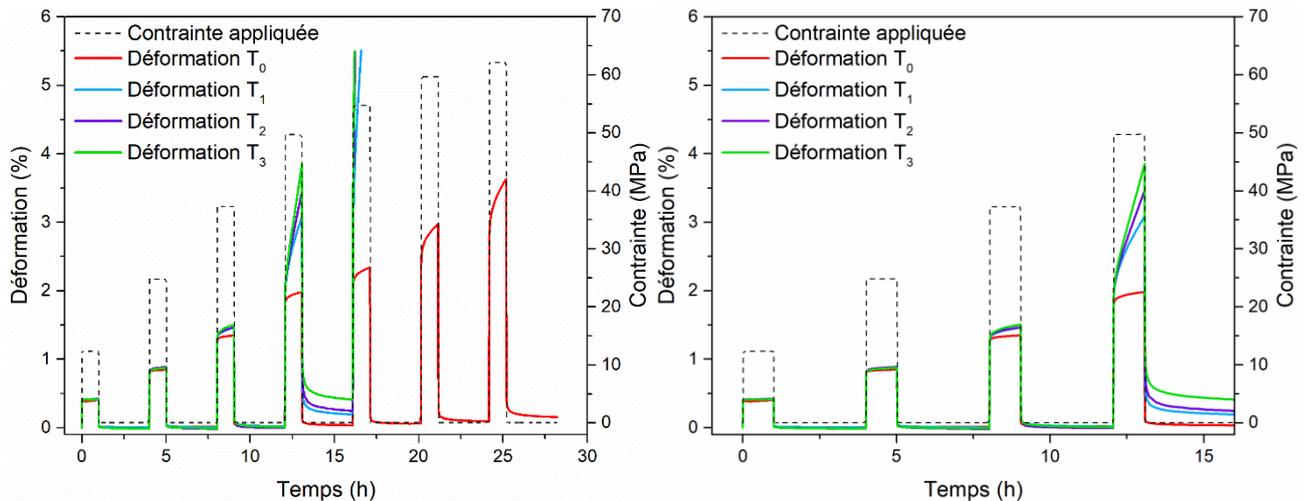


Figure IV - 15 : Essais de fluage ( $S_1$ ) sur éprouvettes de résine à différents temps de vieillissement

Pour chaque stade de vieillissement, après la déformation instantanée, une évolution non linéaire de la déformation apparaît pour chaque étape de chargement. Le comportement visqueux est modifié avec la contrainte imposée, notamment les niveaux de déformation. Une recouvrance presque complète est notée après chaque phase de déchargement sauf pour la dernière étape correspondant à 100% de la limite élastique où une déformation résiduelle est observée même pour l'état sec. Cependant, cette déformation résiduelle est plus élevée pour les états vieillis que pour l'état non vieilli. Comme c'est la viscoélasticité qui nous intéresse, seuls les paliers inférieurs à 100% ont été conservés pour la modélisation dans la suite, afin de rester dans un domaine élastique.

Pour le premier chargement, il n'y a pas de différence majeure entre le stade initial sec et un stade vieilli. Une observation identique peut être faite entre chaque étape vieillie, pour chaque étape, où toutes les courbes  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont très proches. Cependant, lorsque la charge augmente à chaque étape, un écart de déformation apparaît entre les états non vieillis et vieillis (+33% à la 4ème étape en moyenne pour les états vieillis) mais une nette différence augmente tout au long de la séquence de chargement. Ceci montre clairement que le vieillissement affecte le comportement viscoélastique de la résine étudiée. Cependant, cette variation de comportement semble apparaître à un stade précoce du vieillissement et tend à se stabiliser avant que l'absorption d'eau maximale soit atteinte.

Il est à noter que la déformation hygroscopique n'est pas prise en compte dans ces essais de fluage sur des échantillons vieilliss. En effet, la durée de ces essais n'est pas assez longue pour déclencher un processus de désorption, et la déformation hygroscopique peut ne pas être affectée. Pour être plus proche de la réalité, nous proposons donc d'ajouter la déformation hygroscopique à la déformation de fluage en utilisant l'expression 1D suivante :

$$\varepsilon_{totale}(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_{ve}(t) + \varepsilon^h(c, t) \quad (IV-1)$$

avec  $\varepsilon_0$  la déformation élastique instantanée,  $\varepsilon_{ve}$  la déformation viscoélastique et  $\varepsilon^h$ , la déformation hygroscopique.

La Figure IV - 16 prend en compte cette déformation totale combinant déformation de fluage et dilatation hygroscopique longitudinale.

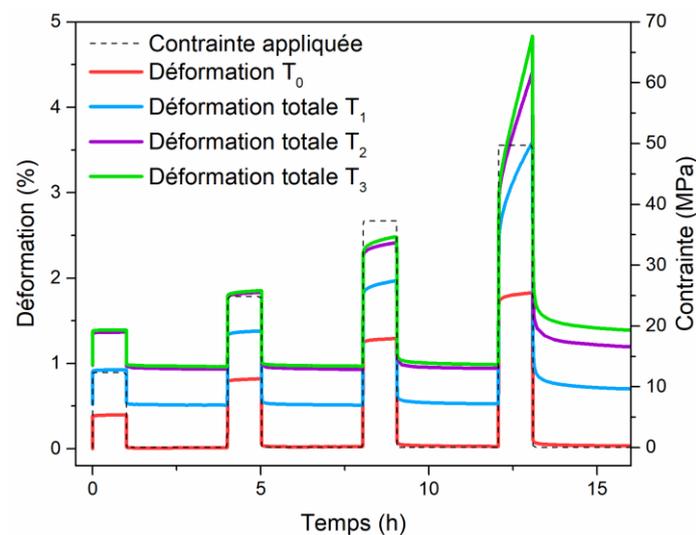


Figure IV - 16 : Essais de fluage incrémentaux avec prise en compte de la dilatation hygroscopique.

La déformation de fluage est fournie par l'essai de fluage, purement mécanique tandis que la déformation hygroscopique correspond à un décalage vertical directement déterminé à partir des mesures de gonflement hygroscopique. Cette représentation permet de mieux visualiser les contributions à la déformation mesurée, qui sont dues à l'absorption d'eau ou à un chargement externe. En effet, pour les deux premiers niveaux de charge, la déformation hygroscopique est supérieure à la déformation mécanique et ne doit donc pas être négligée. Pour les deux étapes suivantes, la déformation de fluage et la déformation hygroscopique sont du même ordre de grandeur. Cette affirmation souligne l'importance de connaître la teneur en eau d'un matériau avant de réaliser un essai mécanique, notamment pour ceux qui présentent une dilatation hygroscopique importante.

Notons qu'il a été possible d'effectuer des essais à T<sub>1</sub> seulement pour la résine. N'ayant pas assez d'éprouvettes pour les composites biaxiaux, uniquement les essais à T<sub>0</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> sont présentés, sur la Figure IV - 17.

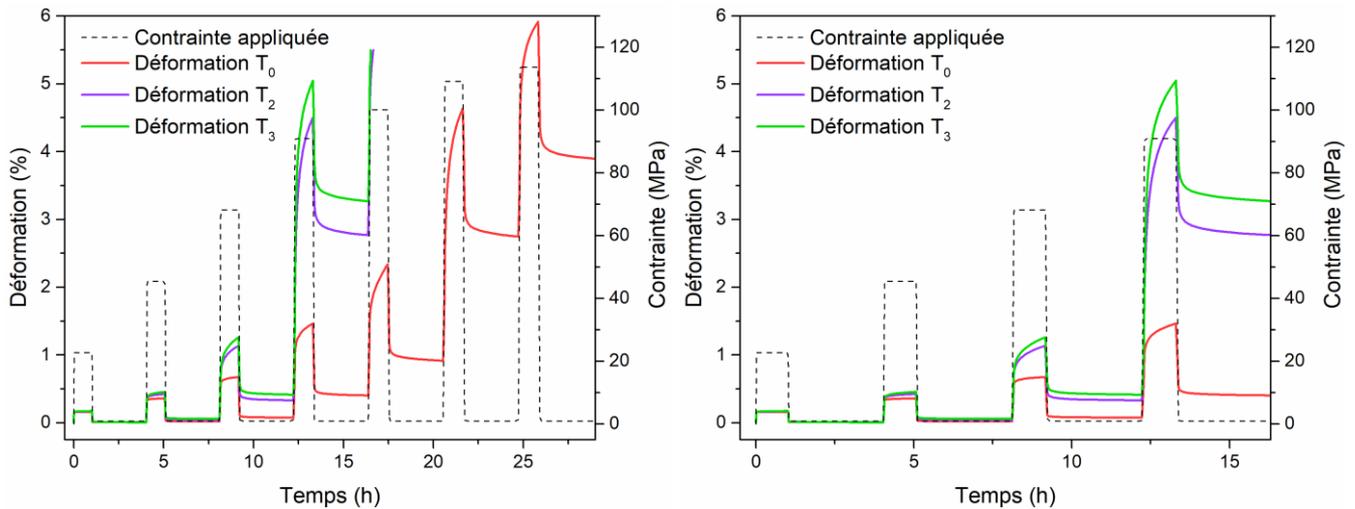


Figure IV - 17 : Essais de fluage ( $S_1$ ) sur éprouvettes de carbone/époxy  $[+/-45]_6$  à différents temps de vieillissement

On observe des évolutions de comportement encore plus marquées que pour la résine. En effet, dès le palier 3, on constate une déformation bien plus importante pour les deux états vieillis  $T_2$  et  $T_3$ , par rapport à l'état sec  $T_0$ . Par ailleurs, on remarque un comportement très similaire entre les états  $T_2$  et  $T_3$ . Ces observations suggèrent que la transition entre un état vieilli et un état sain apparaît avant le temps de vieillissement  $T_2$ , comme pour la résine.

Dans le cas des composites  $[+/-45]_6$ , la nécessité de prendre en compte la dilatation hygroscopique est discutable vu les niveaux de déformation mesurés. En effet, au temps  $T_2$  et  $T_3$ , on relève respectivement une dilatation hygroscopique longitudinale de 0.063 et 0.069%. Ces niveaux de déformation sont obtenus mécaniquement pour des contraintes de moins de 8 MPa soit la moitié du premier palier de la séquence incrémentale. La contribution hygroscopique est donc négligeable pour les composites biaxiaux dans le cadre de ces essais de fluage où la déformation purement mécanique est majoritaire.

### 2.2.2. Evolution de la déformation résiduelle et étude de l'endommagement

Afin d'évaluer la transition entre un comportement viscoélastique et viscoplastique, il a été intéressant de se pencher sur l'évolution de la déformation résiduelle relevée en fin de phase de recouvrance. Le but de cette section est d'évaluer l'influence du chargement sur cette déformation résiduelle mais aussi du vieillissement. Dans un premier temps, on vient relever les niveaux de déformation résiduelle obtenus à  $T_0$ , comme schématisé sur la Figure IV - 18.

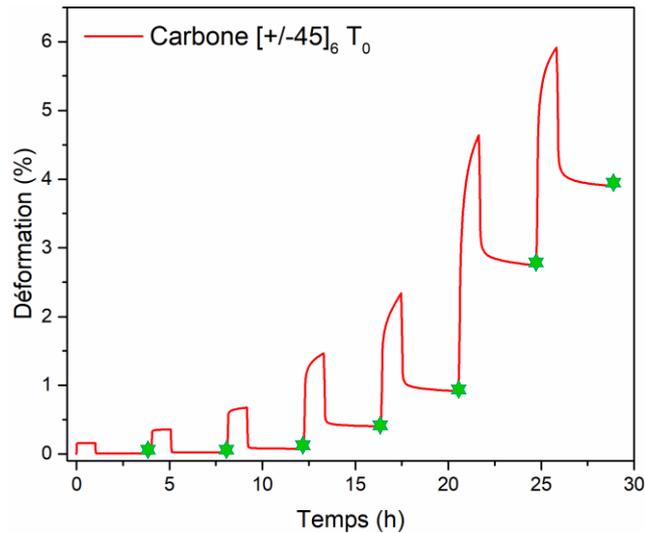


Figure IV - 18 : Illustration des relevés de déformation résiduelle pour le carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>

A partir de ces relevés, effectués sur chaque série de mesure (3 échantillons par condition), on peut tracer les histogrammes présentés sur la Figure IV - 19.

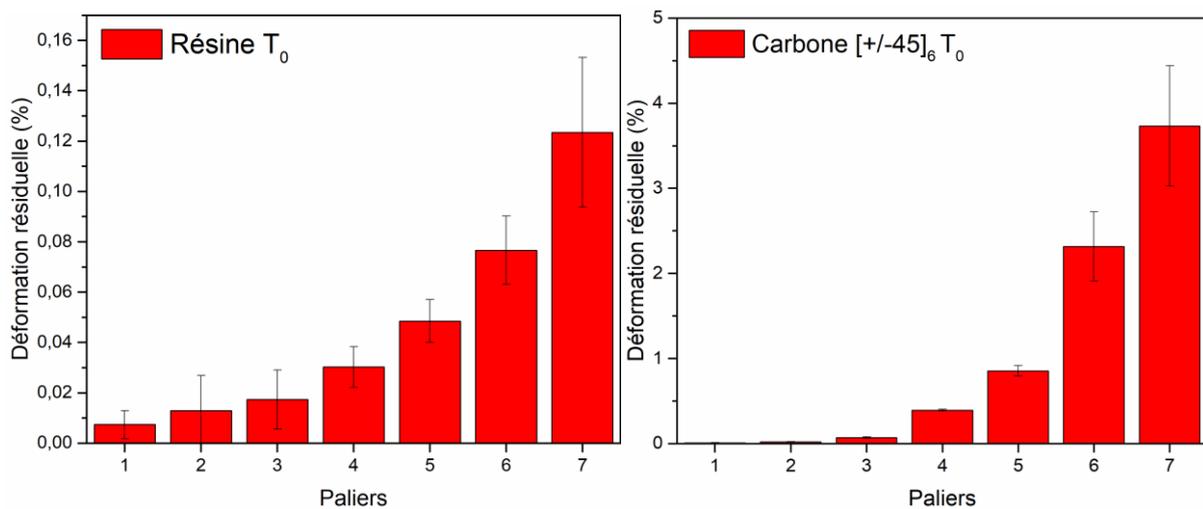


Figure IV - 19 : Evolution de la déformation résiduelle pour chaque palier à T<sub>0</sub> pour la résine et le carbone / époxy [+/-45]<sub>6</sub>

Ces mesures permettent de juger de la pertinence du critère établi à partir de la limite élastique. On rappelle que le palier 4 correspond à 100% de cette limite d'élasticité  $Re_{0,2}$ .

Pour la résine, on constate une évolution quasi-constante de cette déformation résiduelle, du palier 1 au palier 7, sans laisser apparaître de transition distincte entre une zone élastique et une zone plastique. A l'inverse, pour le carbone/époxy biaxial [+/-45]<sub>6</sub>, non seulement les niveaux de déformation sont beaucoup plus élevés, mais également une transition semble plus marquée à partir de ce palier 4. Cette étude s'est étendue aux cas vieillis, dont les résultats apparaissent sur la Figure IV - 20.

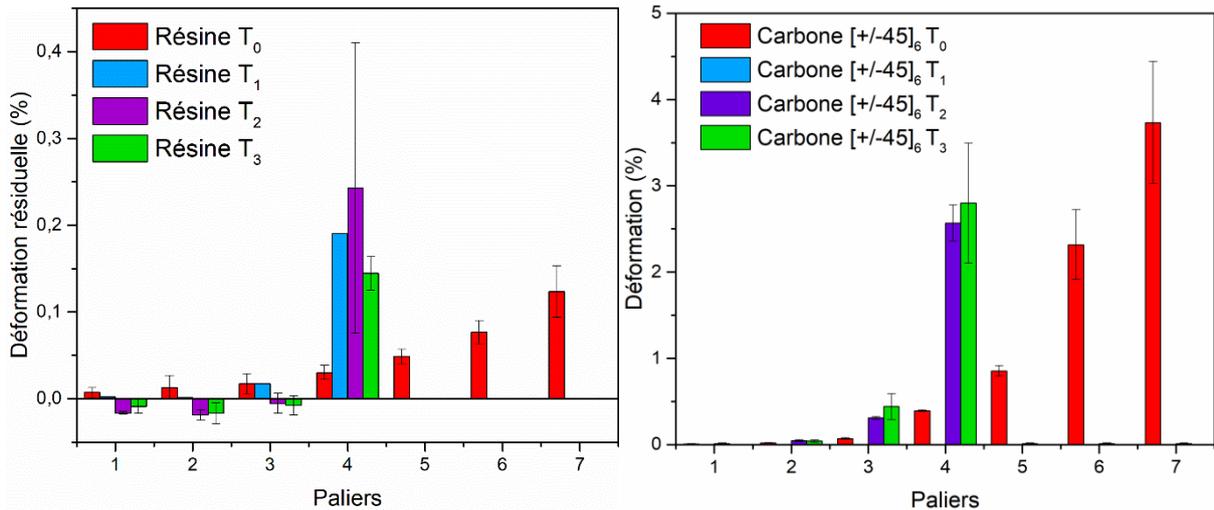


Figure IV - 20 : Evolution de la déformation résiduelle pour chaque palier de  $T_0$  à  $T_3$  pour la résine (gauche) et le carbone / époxy  $[+/-45]_6$  (droite)

On constate un changement de comportement entre l'état sec ( $T_0$ ) et les états vieillis ( $T_1$  à  $T_3$ ). En effet, si la déformation résiduelle augmente de manière constante de palier en palier à  $T_0$  (rouge), que ce soit pour la résine ou le composite, on observe une évolution différente pour les états vieillis qui eux semblent se comporter de la même manière. En effet, sur les premiers paliers, on observe une déformation résiduelle quasi-nulle, voir négative, que l'on pourrait attribuer à une désorption pendant l'essai vu les faibles niveaux de formation. Au 4<sup>ème</sup> palier, une augmentation drastique de cette déformation résiduelle est relevée pour tous les cas de vieillissement (résine comme composite).

Dans la continuité de ces résultats, on a également investigué ces évolutions de comportement viscoélastique d'un palier de fluage à un autre en traçant les courbes contrainte-déformation à partir des essais de fluage pour différents temps de vieillissement, issues des séquences de fluage telles que présentées la Figure IV - 21. Afin de faciliter la lecture, uniquement les 4 premiers paliers allant de 25% à 100% de la limite élastique ont été tracés.

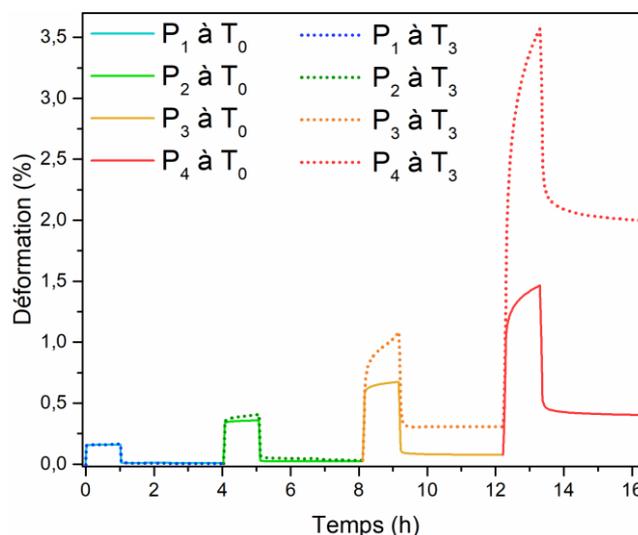


Figure IV - 21 : Essais de fluage incrémentaux sur carbone/époxy  $[+/-45]_6$  à  $T_0$  et  $T_3$

Les courbes contrainte déformation issues de ces essais sont illustrées sur la Figure IV - 22. On observe des hystérésis dont la taille augmente avec le chargement et le vieillissement.

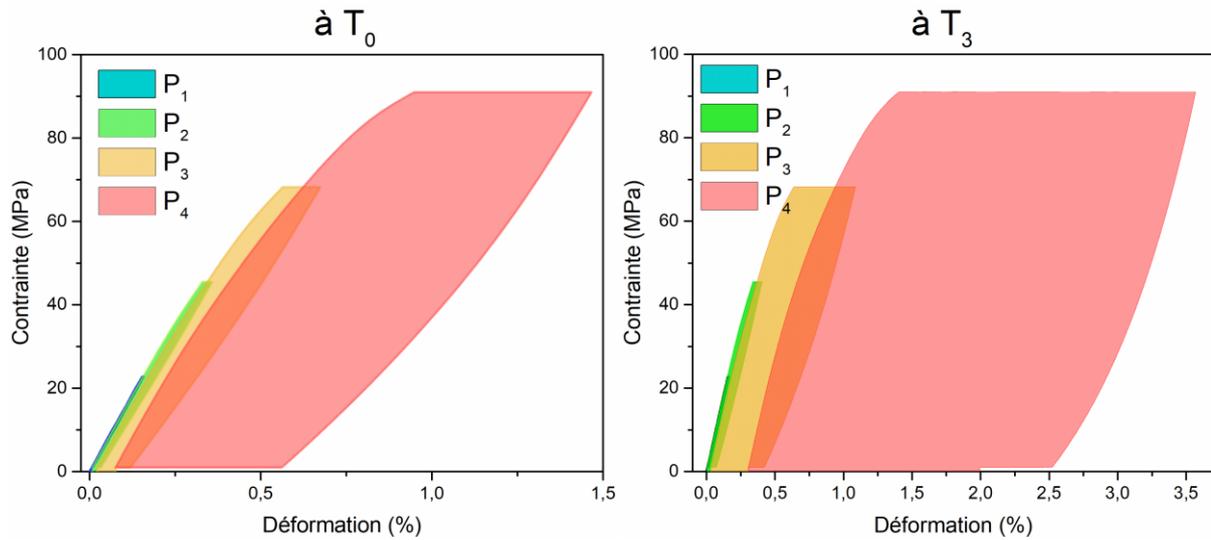


Figure IV - 22 : Courbes contrainte-déformation issues des essais de fluage sur carbone/époxy  $[+/-45]_6$  à  $T_0$  et  $T_3$

Si on constate une évolution drastique entre ces deux temps de vieillissement de manière qualitative, les aires sous les courbes de chaque palier ont été quantifiées afin d'apporter des éléments supplémentaires à notre étude hygro-viscoélastique. On peut assimiler l'aire sous la courbe des hystérésis à une énergie de déformation  $U$  ou une énergie de résilience que l'on exprimera en  $J/mm^3$  (équivalent à des MPa). L'analyse de ces aires est exposée sur la Figure IV - 23.

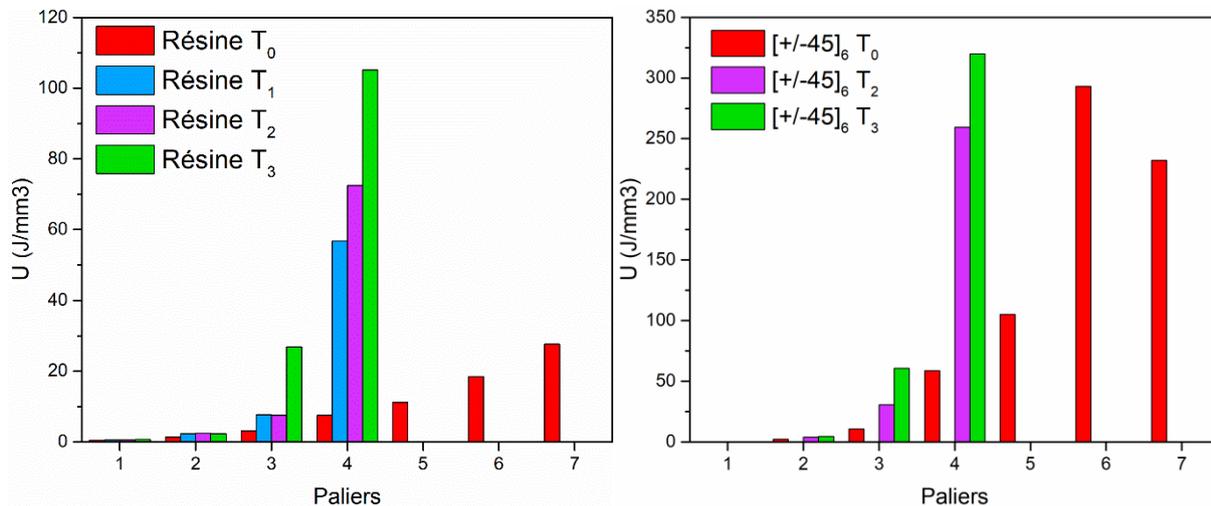


Figure IV - 23 : Evolution de l'aire des paliers correspondant à l'énergie de déformation  $U$  pour la résine (gauche) et le carbone époxy  $[+/-45]_6$  (droite) à différents temps de vieillissement

Pour la résine, à  $T_0$ , on constate une évolution croissante de l'énergie de déformation atteignant les  $30 J/mm^3$  au palier 7. Pour les états vieillis, on observe des hystérésis plus importantes se traduisant par une énergie de déformation plus élevée. On constate ici que la résilience est accrue pour les états vieillis. Ces constats s'étendent au composite biaxial, pour lequel on

observe une évolution similaire de cette énergie de déformation. Un critère énergétique peut donc être établi pour évaluer une transition entre un état viscoélastique et un état viscoplastique.

Si ces considérations sont basées sur des données expérimentales, il a été nécessaire de se pencher sur cette brusque évolution de la déformation résiduelle signe de plasticité ou d'endommagement notamment pour les éprouvettes de carbone. Pour ce faire, 4 éprouvettes de carbone  $[+/-45]_6$  ont été testées puis analysées en tomographie à l'état sain ( $T_0$ ), avant et après essais de fluage au CRT de Morlaix.

Le but de cette étude était de détecter des seuils d'endommagement. Ainsi, les 4 éprouvettes ont subi des séquences de fluage différentes, détaillées dans le Tableau IV - 3.

Tableau IV - 3 : Séquences de fluage appliquées aux éprouvettes étudiées en tomographie

Paliers de fluage		1	2	3	4	5	6	7
% de $\sigma_e$		25	50	75	100	110	120	125
$[+/-45]_6$ Carbone/époxy	$\sigma$ (MPa)	22.75	45.5	68.25	91	100.1	109.2	113.75
Eprouvettes	TOMO 1	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗
	TOMO 2	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗
	TOMO 3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗
	TOMO 4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Les essais de fluage pour l'étude en tomographie sur carbone  $[+/-45]_6$  sont exposés sur la Figure IV - 24. On obtient pour ces essais des niveaux de déformation résiduelle compris entre 0,5 et 3,5%.

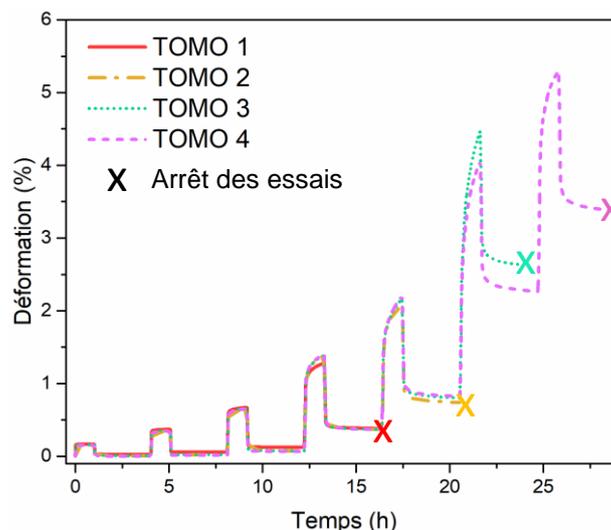


Figure IV - 24 : Essais de fluage relatifs aux observations en tomographie

Ainsi pour chaque éprouvette, un scan a été effectué avant et après essai de fluage pour analyser des possibles signes d'endommagement sur celles-ci. Les scans à l'état sain sont détaillés sur la Figure IV - 25. Il convient ici de remercier Antoine Le Guen pour sa disponibilité et

l'encadrement de ces essais. Notons que ces scans en tomographie ont été réalisés d'un point de vue macroscopique sur des échantillons parallélépipédiques de  $250 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  et avant essais de fluage. On observe clairement l'orientation des fibres et une macro-porosité due à la mise en œuvre.

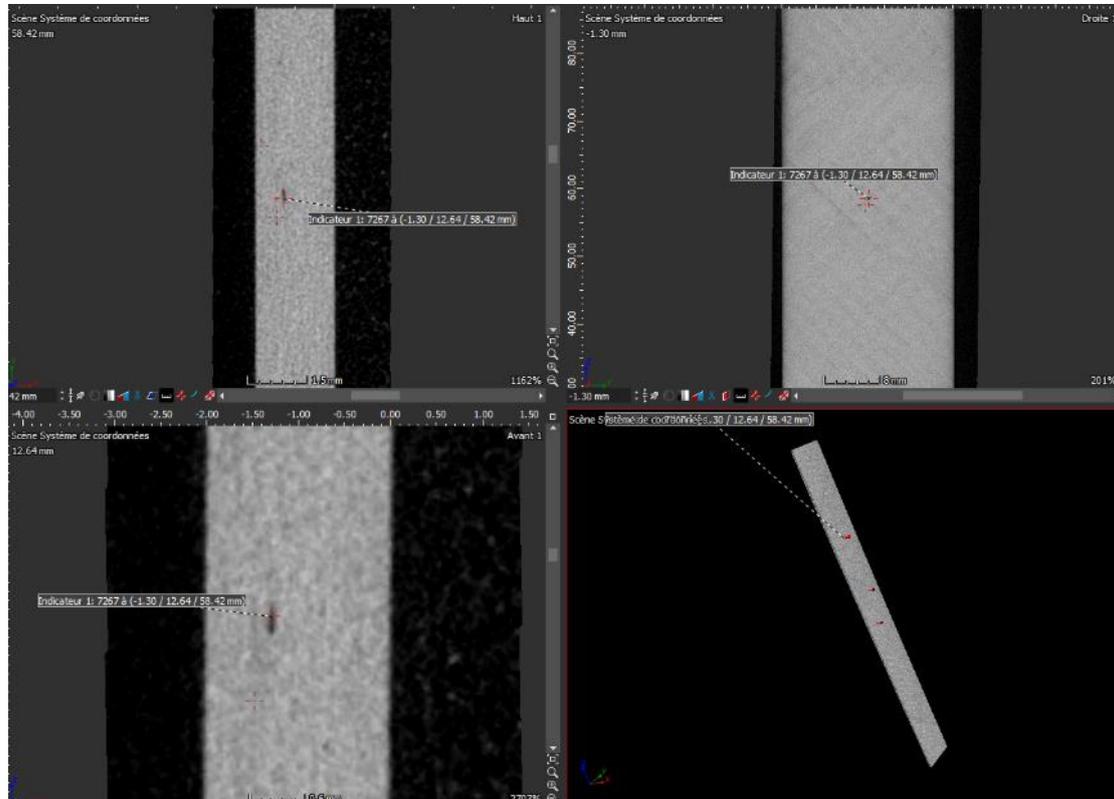


Figure IV - 25 : Scans en tomographie de l'éprouvette TOMO 4 (carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>) avant essai de fluage

Les scans post-essais (ici pour l'éprouvette TOMO 4, la plus endommagée *a priori*) sont présentés sur la Figure IV - 26.

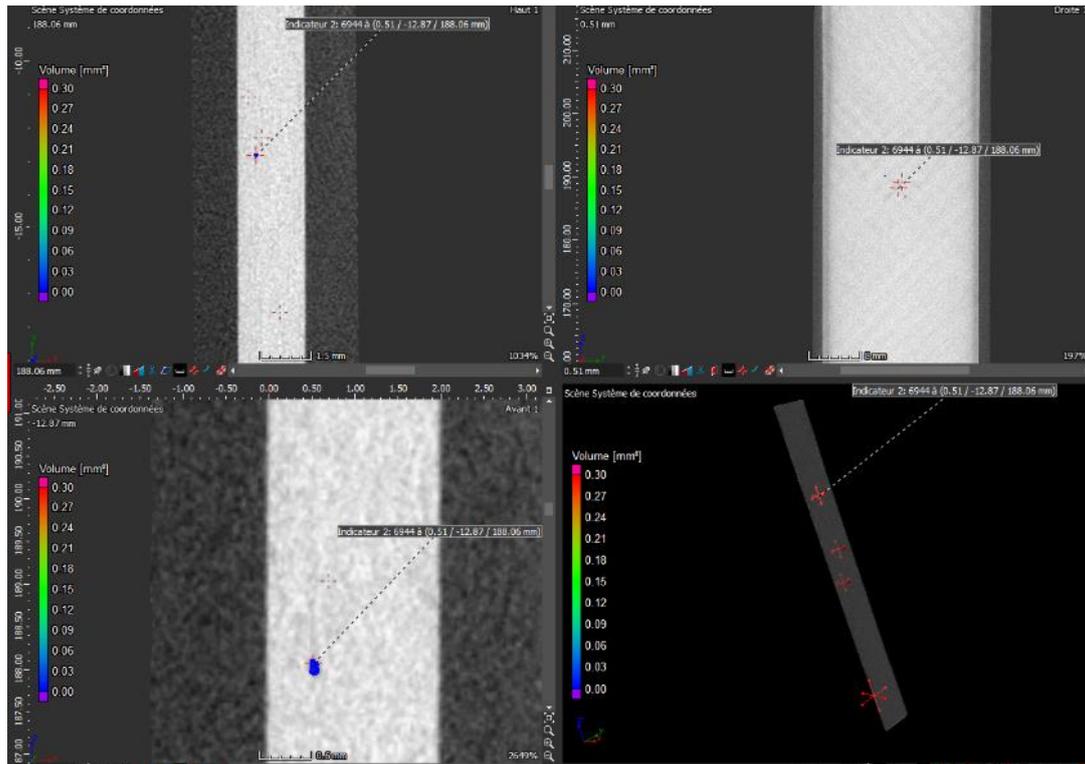


Figure IV - 26 : Scans en tomographie de TOMO 4 après essai de fluage

Il s'avère que ces premiers essais de tomographie, pour les 4 éprouvettes, n'ont présenté aucune anomalie (absence de fissure notamment) à leur terme. La 1<sup>ère</sup> conclusion a été que l'analyse tomographique a été réalisée à une échelle trop grande. De ce fait, les éprouvettes ont subi une seconde analyse en micro-tomographie, à l'Ecole Centrale de Nantes. L'auteur remercie François Bertrand pour son accompagnement dans le cadre de ces essais. Une découpe des éprouvettes a été nécessaire pour avoir une résolution plus fine, comme exposé sur la Figure IV - 27. Pour chaque éprouvette, 6 morceaux ont été prélevés après une découpe à la scie diamantée.

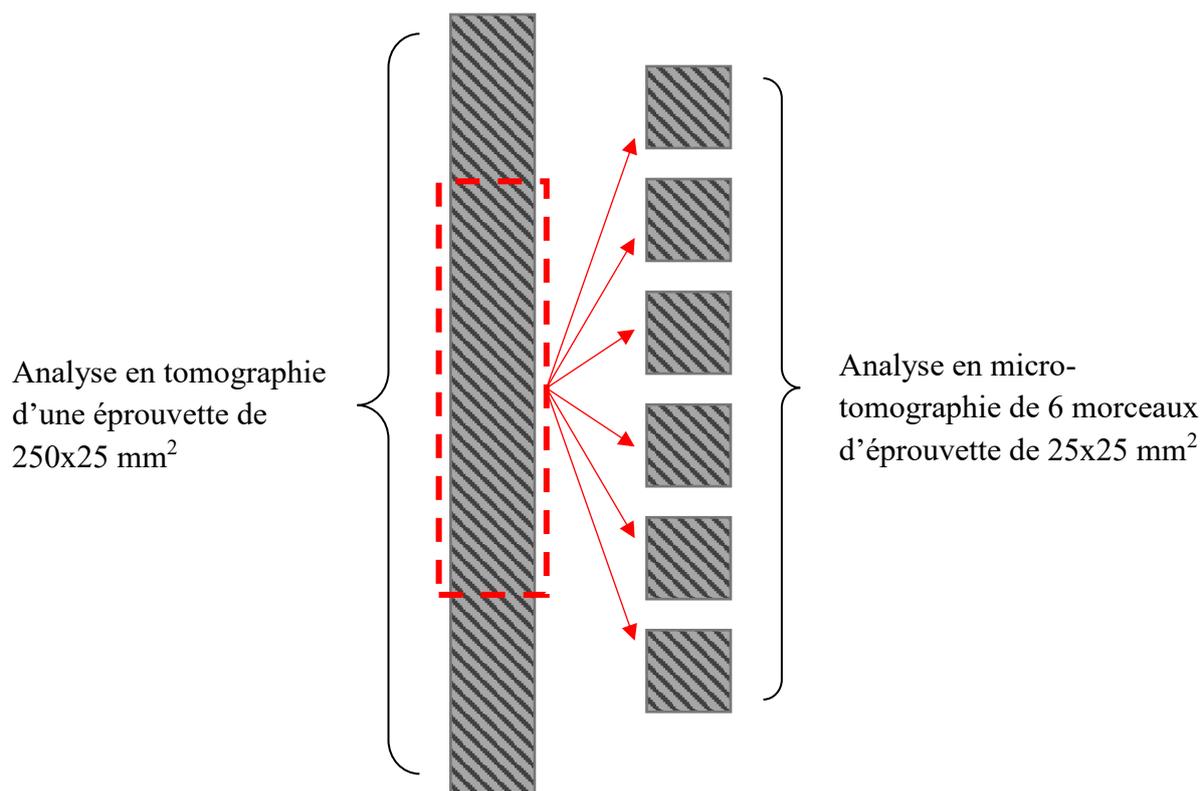


Figure IV - 27 : Schéma de la découpe réalisée et analyse en tomographie

Les scans de micro-tomographie sont exposés sur la Figure IV - 28.

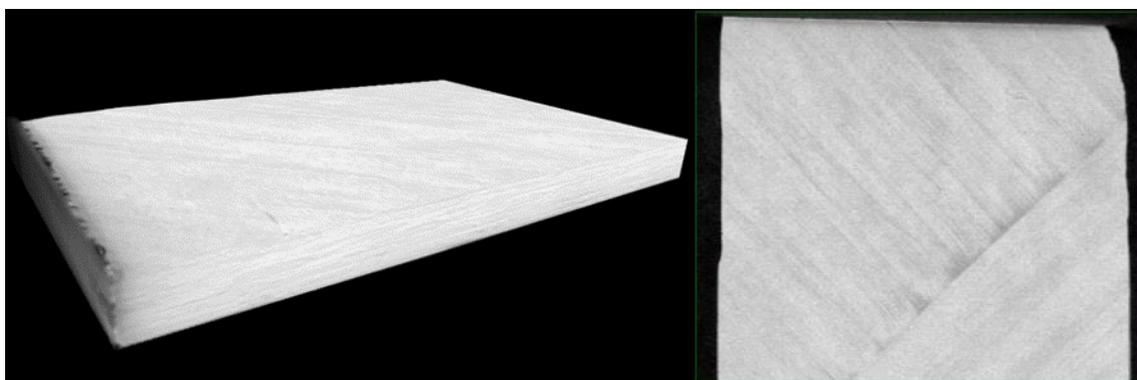


Figure IV - 28 : Morceau d'éprouvette de carbone/époxy analysée en micro-tomographie

Le changement d'échelle en micro-tomographie n'a pas mis en évidence de fissures pour les différents échantillons testés. Notons que ces matériaux ne sont pas propices à l'étude en tomographie de par la faible absorption des rayons X par l'échantillon. Les essais ont été réalisés avec la configuration suivante : puissance de 10W associée à une tension de 40 kV. 1480 clichés ont été obtenus sur une période d'essai de 7h.

L'absence visible de microfissure pour les différents échantillons complexifie l'analyse des résultats. On suggère que les essais de fluage conduisent principalement à un réalignement des fibres ne conduisant pas à de fissures issues d'un délaminage ou d'une décohésion fibre/matrice.

Cette partie expérimentale a toutefois permis de mettre en évidence le comportement en fluage de matériaux composites à matrice époxy et l'influence d'une immersion prolongée sur la réponse mécanique de ces matériaux. Entre constats expérimentaux découlant directement des courbes de fluage ( $\varepsilon(t) = f(t)$ ), des analyses et discussions ont été proposées quant au cadre viscoélastique et à la transition à un comportement viscoplastique. Si l'étude de la déformation résiduelle, au même titre que l'énergie de déformation déterminées pour chaque palier, a permis de concrétiser cette transition viscoélastique / viscoplastique, les analyses complémentaires en tomographie et micro-tomographie n'ont pas mis en évidence des signes d'endommagement pour les composites biaxiaux.

### 3. Modélisation viscoélastique

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence la sélection d'un modèle viscoélastique adapté pour représenter le comportement en fluage d'un matériau à matrice époxy, renforcé ou non par des fibres synthétiques. Notons que ce modèle se doit de représenter également un matériau affecté par le vieillissement.

Ainsi, dans un premier temps, seront posées les bases de la viscoélasticité en mettant en lien différents modèles rhéologiques classiques avec une évolution de la déformation dans le temps. Par la suite, un modèle adapté à notre étude sera proposé.

Une fois le modèle choisi, une identification analytique sera réalisée pour les différents cas d'études présentés dans la partie expérimentale de ce chapitre. A partir de cette identification, une discussion sera menée sur les paramètres identifiés et leur évolution en fonction du chargement mais aussi et surtout en fonction du vieillissement.

#### 3.1. Viscoélasticité linéaire et modèles rhéologiques

L'étude de la viscoélasticité permet de déterminer des lois de comportements pour des matériaux polymères (renforcés ou non par des fibres synthétiques), associant leur déformation suite à une contrainte imposée pour un temps et une température donnée. Pour autant, cette thématique a été largement étudiée depuis les années 1960 avec notamment Findley [15], Ferry [16] et Schapery [17], qui sont partis des concepts thermodynamiques pour proposer des lois de comportement plus ou moins complexes en fonction du type de matériau étudié et du cadre (chargement et température).

On limitera notre étude au cadre de la viscoélasticité linéaire dans où le principe de superposition de Boltzmann, évoqué dans le premier chapitre et rappelé à travers l'équation (IV-2) s'applique :

$$\varepsilon(t) = S_0 \cdot \sigma + \int_0^t S_t(t - \tau) \cdot \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} \cdot d\tau \quad (\text{IV-2})$$

avec  $S_0$  correspondant à la complaisance de fluage initiale, définie comme étant la déformation  $\varepsilon(t)$  divisée par la contrainte  $\sigma_0$  appliquée au matériau considéré, et  $S_t$  la complaisance de fluage relative à un temps compris entre  $t$  et  $\tau$ .

Ce principe stipule que la déformation totale de fluage correspond à la somme algébrique des déformations provenant de chaque échelon de contrainte.

### 3.1.1. Modèles rhéologiques classiques et leurs dérivés

Si le premier chapitre a fait l'état de l'art de différents modèles viscoélastiques, on verra dans cette section leur réponse en fluage suite à l'application d'un chargement donné. Les modèles rhéologiques et loi de comportement découlent principalement des modèles de Hooke et Newton, représentés respectivement par un ressort et un amortisseur. Ces modèles sont notamment associés en série dans le cas d'un modèle de Maxwell, représenté par l'équation (IV-3) :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad (\text{IV-3})$$

ou en dérivation dans le cas d'un modèle de Kelvin Voigt, défini par l'équation (IV-4)

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{IV-4})$$

Les réponses en fluage de ces modèles sont présentées sur la Figure IV - 29.

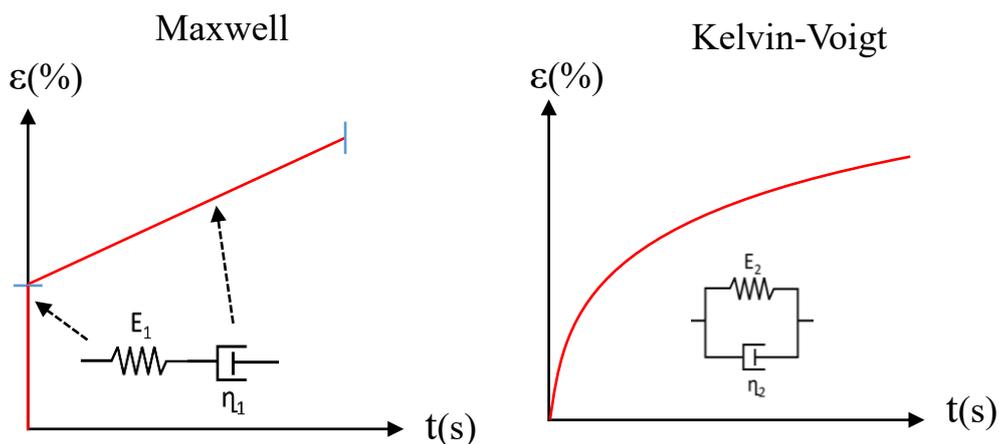


Figure IV - 29 : Comportement en fluage des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt

Si le modèle de Maxwell présente l'avantage de représenter la déformation élastique instantanée, le caractère non linéaire de l'évolution de la déformation (cf. Kelvin-Voigt) n'est

pas pris en compte. A partir de ces modèles, beaucoup de dérivés en découlent à commencer par leurs modèles étendus ou dits généralisés.

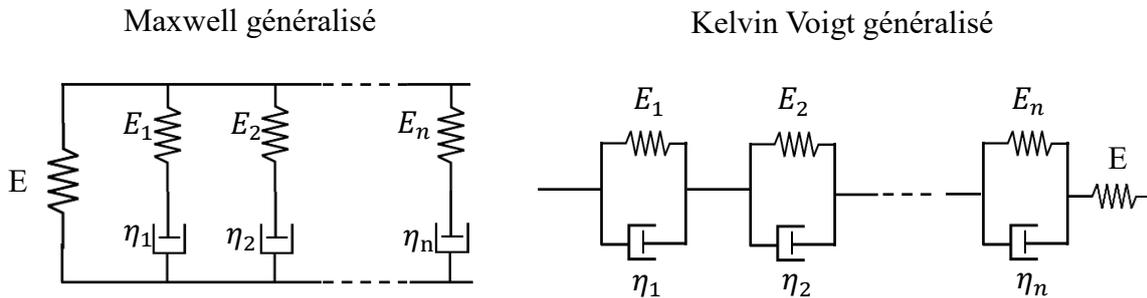


Figure IV - 30 : Modèles viscoélastiques de Maxwell et Kelvin-Voigt généralisés

Ces modèles sont caractérisés par une succession en série ou dérivation de modèles de bases, mettant en évidence le concept de distribution de temps de relaxation également appelé spectre de relaxation, noté  $H(\tau)$ . Cette notion de spectre de relaxation, évoquée notamment dans les travaux de Luo [18] ou de Jalocha [19], est liée à la mobilité moléculaire et peut-être étudiée en analyse mécanique dynamique. Pour autant, on sait que les mouvements moléculaires sont impactés par la diffusion d'eau [20][21] et identifier des spectres de relaxations en phase de diffusion (transitoire notamment) complexifie le problème.

### 3.1.2. Détermination d'un modèle rhéologique adapté

La section précédente, au même titre que le premier chapitre ont mis en évidence différents modèles pour représenter le comportement en fluage de matériaux polymères et composites. Notre étude se doit de reposer sur un modèle viscoélastique dont les paramètres sont facilement identifiables et gardant un sens physique, notamment pour expliquer leur évolution (s'il y a) en lien avec le vieillissement. Différentes études nous ont poussé à nous tourner vers un modèle de Burgers [13][22][23]. Tout d'abord, sa représentation du comportement en fluage est simple mais réaliste, comme exposé sur la Figure IV - 31. De ce fait, peu de paramètres sont à identifier et peuvent prétendre à une explication physique robuste.

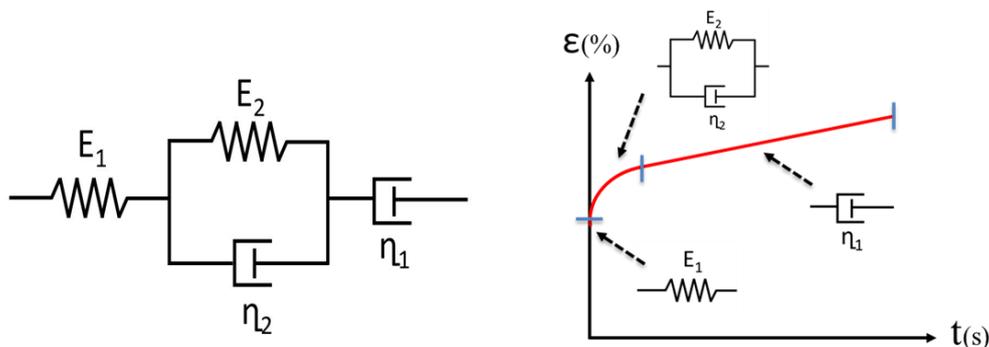


Figure IV - 31 : Représentation du modèle de Burgers et de l'évolution théorique de la déformation

L'équation constitutive de ce modèle a été proposé par Findley et al [15] et s'écrit :

$$\sigma + \left( \frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_1}{E_2} + \frac{\eta_2}{E_2} \right) \dot{\sigma} + \frac{\eta_1 \eta_2}{E_1 E_2} \sigma = \eta_1 \dot{\varepsilon} + \frac{\eta_1 \eta_2}{E_2} \ddot{\varepsilon} \quad (\text{IV-5})$$

La solution de cette équation en termes de déformation en fluage, en utilisant une transformation de Laplace est :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - \exp\left(\frac{-E_2 \cdot t}{\eta_2}\right) \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (\text{IV-6})$$

avec  $\sigma_0$  la contrainte appliquée.

Le premier terme de l'équation précédente représente la déformation instantanée élastique correspondant à la charge appliquée. Ce terme est équivalent à un ressort d'un modèle de Maxwell. Le deuxième terme est lié à l'étape transitoire où la déformation augmente avec le temps de manière non linéaire, comme pour le modèle de Kelvin-Voigt. Dans le troisième terme, l'écoulement visqueux représente le taux de déformation dans la phase de fluage secondaire. Ainsi, il y a 4 paramètres principaux à identifier :  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$ .

Le module élastique  $E_1$  peut être facilement identifié car il est directement lié à la déformation initiale  $\varepsilon_0$  et à la contrainte appliquée  $\sigma_0$  de telle sorte que  $E_1 = \sigma_0 / \varepsilon_0$ . L'identification des trois autres paramètres  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  n'est pas directe : un problème d'optimisation basé sur une approximation par les moindres carrés est formulé, visant à minimiser l'écart  $q$  entre les  $N$  observations expérimentales  $\{\varepsilon_{exp}(t_n)\}_{n=1}^N$  et la déformation issue du modèle de Burgers  $\{\varepsilon_{burgers}(t_n)\}_{n=1}^N$  et finalement obtenu avec l'équation (IV-7).

$$q(E_2, \eta_1, \eta_2) = \sum_{n=1}^N (\varepsilon_{burgers}(t_n) - \varepsilon_{exp}(t_n))^2 \quad (\text{IV-7})$$

Le jeu de paramètres optimal  $(\underline{E}_2, \underline{\eta}_1, \underline{\eta}_2)$  est solution du problème de minimisation suivant :

$$P_{Burgers} : (\underline{E}_2, \underline{\eta}_1, \underline{\eta}_2) = \underset{\text{argmin}}{q(E_2, \eta_1, \eta_2)} \quad (\text{IV-8})$$

$$(E_2, \eta_1, \eta_2) \in (\mathbb{R}^+)^3$$

Les valeurs moyennes identifiées obtenues à partir des trois échantillons utilisés pour chaque essai de fluage sont présentées dans la partie suivante.

### 3.2. Analyses du modèle de Burgers

La Figure IV - 32 illustre les comparaisons entre les courbes de déformation pour les paliers de fluage  $P_2$  et  $P_3$  obtenues expérimentalement sur des éprouvettes de résine et avec le modèle de Burgers associé à ses paramètres optimaux identifiés. Nous pouvons observer une très bonne concordance quel que soit le temps de vieillissement : le modèle de Burgers fournit en effet une bonne représentation du fluage des matériaux époxy, quel que soit le stade de vieillissement, tant que l'on reste dans la zone de fluage primaire et secondaire.

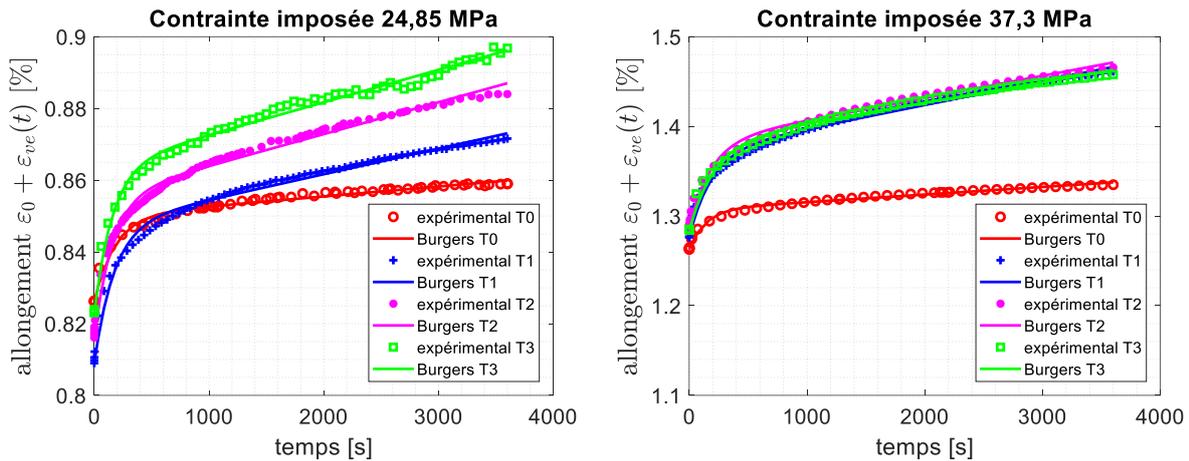


Figure IV - 32 : Comparaisons des courbes de déformations obtenues expérimentalement et avec le modèle de Burgers sur les paliers  $P_2$  (gauche) et  $P_3$  (droite) appliqués à une éprouvette de résine à 4 temps de vieillissement

Pour le stade de fluage  $P_2$ , nous pouvons observer une augmentation de la déformation avec le temps de vieillissement. Cependant, pour le stade de fluage  $P_3$ , toutes les courbes de déformation pour les cas vieillis sont assez identiques, ce qui semble indiquer que les changements dans le comportement viscoélastique apparaissent à un stade précoce du processus de diffusion.

Ces constats s'étendent également au cas du composite biaxial  $[\pm 45]_6$  présenté sur la Figure IV - 33, qui compare données expérimentales et modèle de Burgers pour les paliers  $P_2$  et  $P_3$  à  $T_0$ ,  $T_2$  et  $T_3$ . Notons ici qu'uniquement la déformation viscoélastique est prise en compte, sans la déformation instantanée  $\varepsilon_0$ .

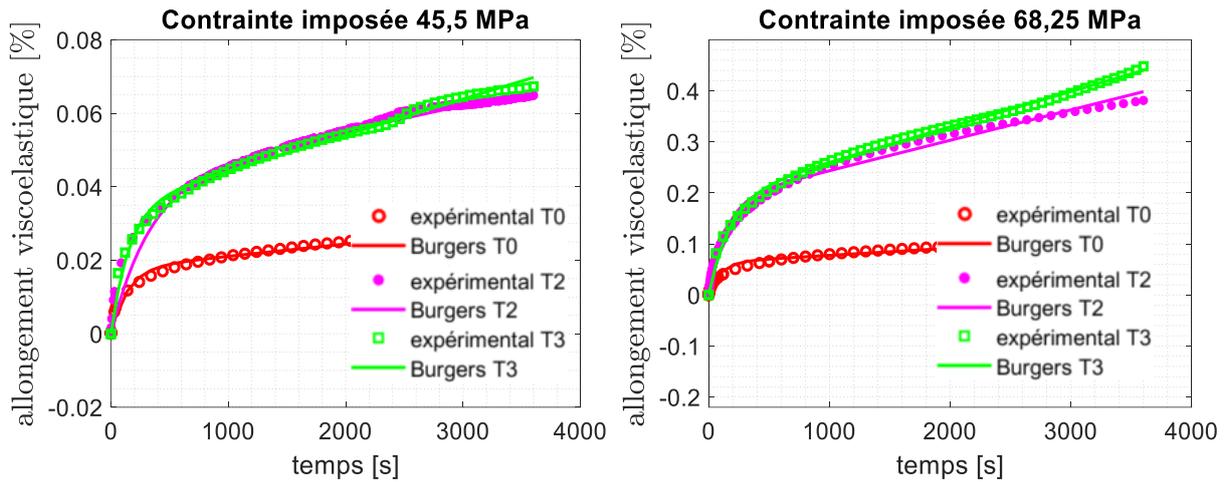


Figure IV - 33 : Identification d'un modèle de Burgers sur les paliers  $P_2$  (gauche) et  $P_3$  (droite) appliqués à une éprouvette de carbone époxy à 3 temps de vieillissement

Suite à cette identification du comportement en fluage pour la résine et le composite  $[+/-45]_6$ , il est intéressant de se pencher sur les paramètres identifiés pour les différents paliers, dans un cadre viscoélastique.

### 3.2.1. Evolution des paramètres du modèle de Burgers

Dans cette partie on se propose d'analyser les différents paramètres de Burgers à l'état sain pour la résine. L'étude du cas des composites  $[+/-45]_6$  est proposée plus loin dans la section 3.2.3. Pour chaque essai expérimental, réalisé sur 3 éprouvettes, on est venu identifier les 4 paramètres de Burgers  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  afin d'analyser leur évolution en fonction du palier de fluage. Les premiers paramètres analysés sont ceux assimilés au modèle de Maxwell au sein du modèle de Burgers, à savoir  $E_1$  et  $\eta_1$  sur la Figure IV - 34.

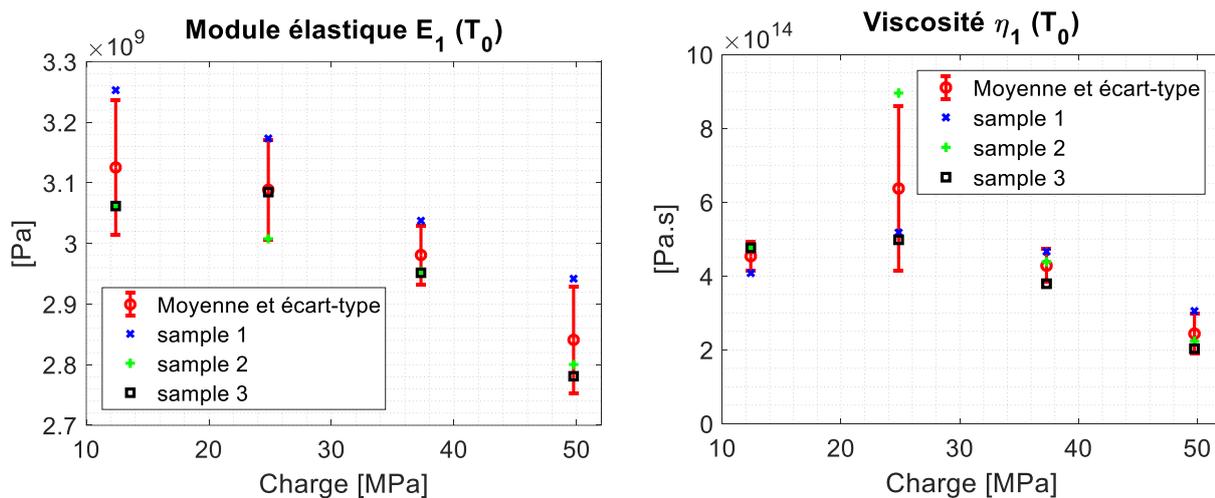


Figure IV - 34 : Evolution des paramètres de Burgers  $E_1$  et  $\eta_1$  en fonction du palier de charge à  $T_0$

Pour le module  $E_1$  on constate une faible diminution de 3,1 à 2,8 GPa du palier 1 au palier 4. Si à première approche il est incohérent qu'un module élastique évolue dans une plage définie

comme élastique, cette évolution peut s'expliquer de la manière suivante. Il faut en effet noter le caractère élastique non linéaire de la résine (au même titre que le composite  $[+/-45]_6$ ). De ce fait, en fonction des bornes prises pour évaluer ce module élastique (qui est un module élastique et non un module d'Young, évalué avec des points précis), des différences peuvent apparaître (ici autour de 10%).

Concernant la viscosité  $\eta_1$ , on observe globalement une diminution de ce paramètre qui indique que la vitesse de déformation est croissante avec le chargement. La présence d'un échantillon pour lequel un palier de charge a présenté des anomalies vient légèrement bruyier ces identifications.

Les paramètres du modèle de Voigt (au sein du modèle de Burgers ici étudié) sont exposés sur la Figure IV - 35.

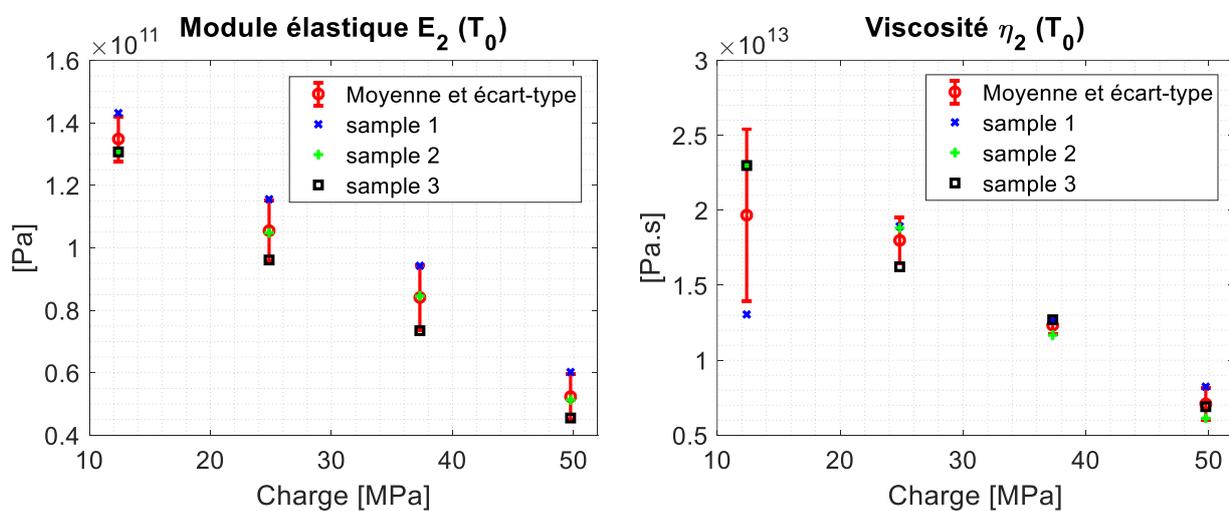


Figure IV - 35 : Evolution des paramètres de Burgers  $E_2$  et  $\eta_2$  en fonction du palier de charge à  $T_0$

Les paramètres  $E_2$  et  $\eta_2$  diminuent avec le chargement. Il est cependant plus difficile d'attribuer une signification physique au modèle de Voigt qui représente l'évolution non linéaire de la déformation juste après la déformation instantanée. D'après l'équation (IV-6), une diminution de ces paramètres vient à élargir cette déformation de fluage de Burgers.

### 3.2.2. Conséquence du vieillissement humide sur ces paramètres

La suite logique de l'étude analytique a été d'évaluer l'influence du vieillissement sur ces paramètres présentés précédemment. La Figure IV - 36 propose une analyse de l'évolution des 4 paramètres de Burgers en fonction du temps de vieillissement. Sur celle de gauche, on présente les résultats pour les paramètres  $E_1$  et  $E_2$  : comme prévu, le module élastique  $E_1$  reste le même quel que soit le temps de vieillissement ou les charges appliquées. On peut remarquer que les valeurs identifiées de  $E_1$  pour chaque essai de fluage sont dans la gamme de celles obtenues à partir des courbes de contrainte-déformation. Le comportement du paramètre  $E_2$  est très différent de celui de  $E_1$  : tout d'abord, nous pouvons remarquer qu'une chute significative apparaît au début du vieillissement pour les deux étapes de fluage. Ensuite, le paramètre  $E_2$  tend

à se stabiliser. Cependant, on peut observer que les valeurs de  $E_2$  sont plus faibles pour les valeurs les plus élevées de la contrainte appliquée, ce qui implique que le comportement viscoélastique dépend en partie du chargement.

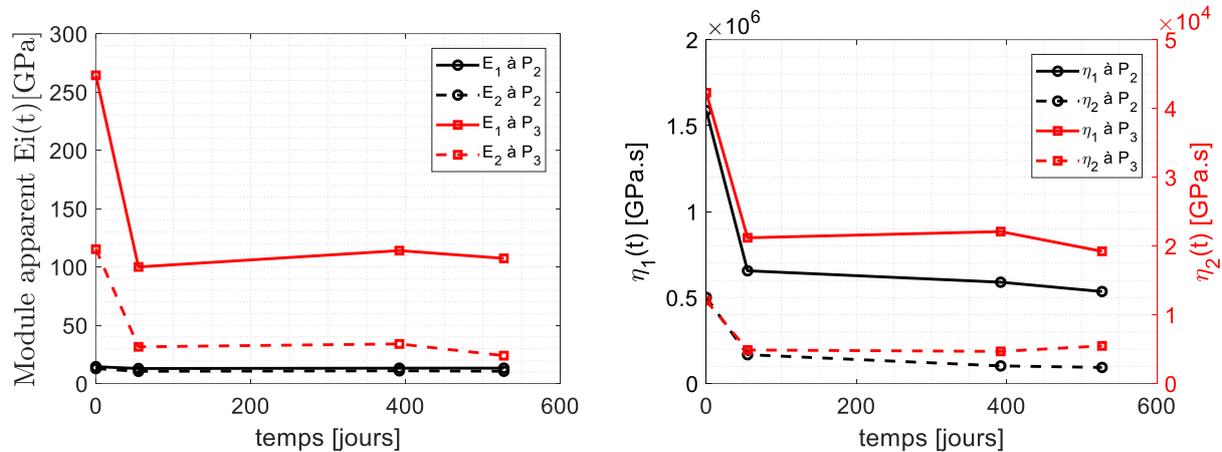


Figure IV - 36 : Evolution des paramètres de Burgers identifiés en fonction du vieillissement et du palier de charge

La Figure IV - 36 (droite) présente le même type d'analyse, mais pour les paramètres de Burgers  $\eta_1$  et  $\eta_2$  : les mêmes conclusions peuvent être tirées puisque nous pouvons clairement observer que  $\eta_1$  et  $\eta_2$  dépendent des temps de vieillissement et des contraintes appliquées. En ce qui concerne  $\eta_1$ , ce paramètre qui reflète l'inverse de la vitesse de déformation pour le stade de fluage secondaire, diminue avec la contrainte appliquée, ce qui est clairement visible sur les essais expérimentaux à travers la Figure IV - 15.

### 3.2.3. Détermination des paramètres de Burgers pour des cas de vieillissement et chargement intermédiaires

Pour le carbone/époxy  $[+/-45]_6$ , les essais n'ont pas pu être réalisés au temps  $T_1$  pour les bons cas de chargement. En effet, au lieu de prendre en compte la limite élastique établie à  $T_0$  (91 MPa) pour le carbone/époxy comme référence dans les séquences de fluage, une limite élastique évolutive, basée sur les essais de traction à  $T_1$  a été retenue (79 MPa). De ce fait des chargements différents ont été appliqués aux éprouvettes ce qui rend la comparaison des paramètres viscoélastiques impossible entre  $T_1$  et les autres stades de vieillissement. Toutefois, ces essais nous permettront de tester la robustesse du modèle en tentant de reproduire ces essais sans information expérimentale supplémentaire.

Une étude est alors ici proposée afin de retrouver les paramètres du modèle de Burgers pour un temps de vieillissement et un cas de chargement non connus *a priori*. Pour ce faire, une analyse des paramètres viscoélastiques  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  en fonction du chargement et du vieillissement a été établie. Etant donné que les temps de vieillissement  $T_2$  et  $T_3$  sont proches, on se concentrera ici sur les temps de vieillissement  $T_0$  et  $T_3$  uniquement. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV - 37 pour  $\eta_1$ , sur la Figure IV - 38 pour le paramètre  $E_2$  et enfin sur la Figure IV - 39 pour  $\eta_2$ . Pour chaque cas, trois échantillons ont été testés.

Dans un premier temps, on se concentre sur la viscosité  $\eta_1$  relative à l'évolution linéaire de la déformation en phase de fluage secondaire.

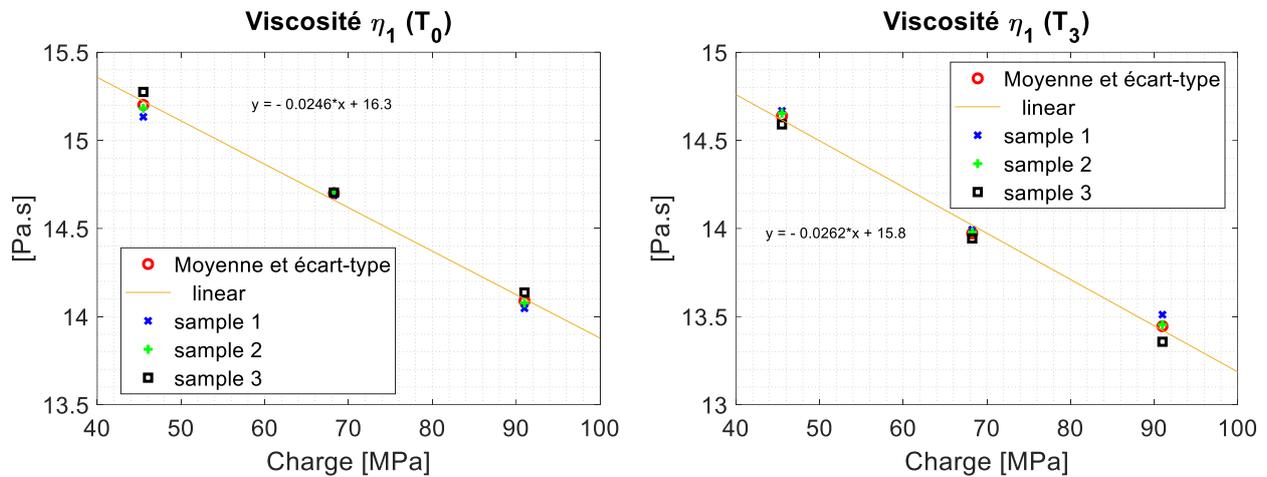


Figure IV - 37 : Evolution de la viscosité  $\eta_1$  à  $T_0$  et  $T_3$

On observe une diminution de ce paramètre avec le chargement, traduisant une augmentation de la vitesse de déformation. De plus, on constate une évolution linéaire de ce paramètre dans un cadre viscoélastique (pour des chargements inférieurs à la limite élastique). De plus, si l'on compare la pente des deux cas de figures ci-dessus, on observe un écart de 7% seulement, pourtant, l'ordonnée à l'origine est inférieure pour le cas vieilli. Il est donc intéressant de relever que la diffusion diminue la viscosité  $\eta_1$  sans pour autant modifier son comportement linéaire en regard de la contrainte appliquée.

Les paramètres  $E_2$  et  $\eta_2$  sont ensuite étudiés. Ceux-ci gouvernent l'évolution non linéaire de la déformation précédant le fluage secondaire. Le paramètre  $E_2$  est d'abord étudié sur la Figure IV - 38.

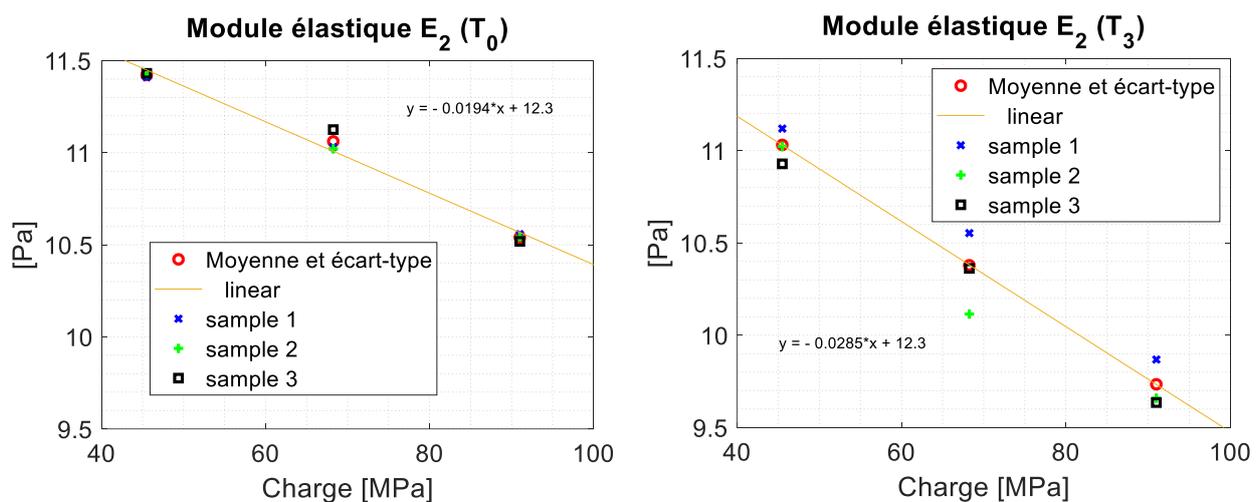


Figure IV - 38 : Evolution du module  $E_2$  à  $T_0$  et  $T_3$

Comme pour  $\eta_1$ , on observe une décroissance linéaire avec des valeurs plus faibles obtenues pour l'état vieilli ( $T_3$ ). Si la valeur absolue de la pente augmente avec le vieillissement (32%), on constate une ordonnée à l'origine identique. Enfin, on peut noter une variabilité plus élevée pour le stade de vieillissement  $T_3$ .

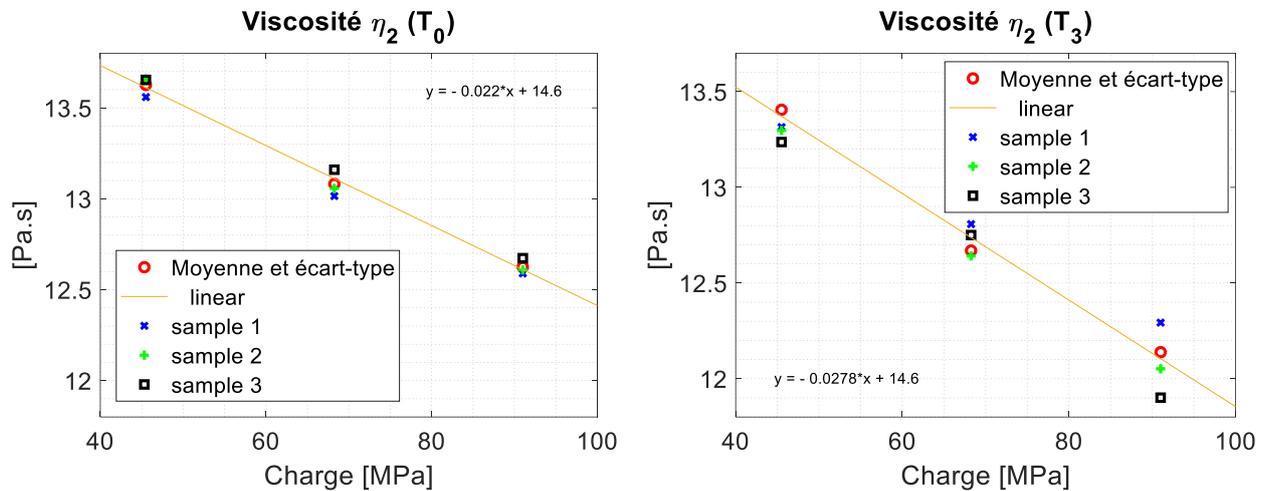


Figure IV - 39 : Evolution de la viscosité  $\eta_2$  à  $T_0$  et  $T_3$

Le dernier paramètre étudié, sur la Figure IV - 39 est  $\eta_2$ . Là encore, une approximation linéaire est adaptée pour représenter la décroissance de ce paramètre avec la charge appliquée. Si une différence de 20% est observée entre les deux stades de vieillissement, l'ordonnée à l'origine est encore quasi-identique. Enfin on peut traduire l'évolution respective des paramètres  $E_2$  et  $\eta_2$  par un accroissement de la déformation viscoélastique et de sa vitesse en phase de fluage primaire.

Une fois l'étude paramétrique réalisée, on se propose d'utiliser ces approximations linéaires pour prédire le comportement viscoélastique pour différents temps de vieillissement et pour différents cas de chargements. On va notamment s'intéresser au temps de vieillissement  $T_1$  pour lequel des essais ont été réalisés à des cas de chargements différents de ceux à  $T_0$ ,  $T_2$  et  $T_3$ , à savoir 39 et 59,25 MPa.

En utilisant le modèle de Burgers et les paramètres  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  identifiés à partir des interpolations pour le temps de vieillissement  $T_3$ , une prédiction du comportement en fluage est proposée sur la Figure IV - 40.

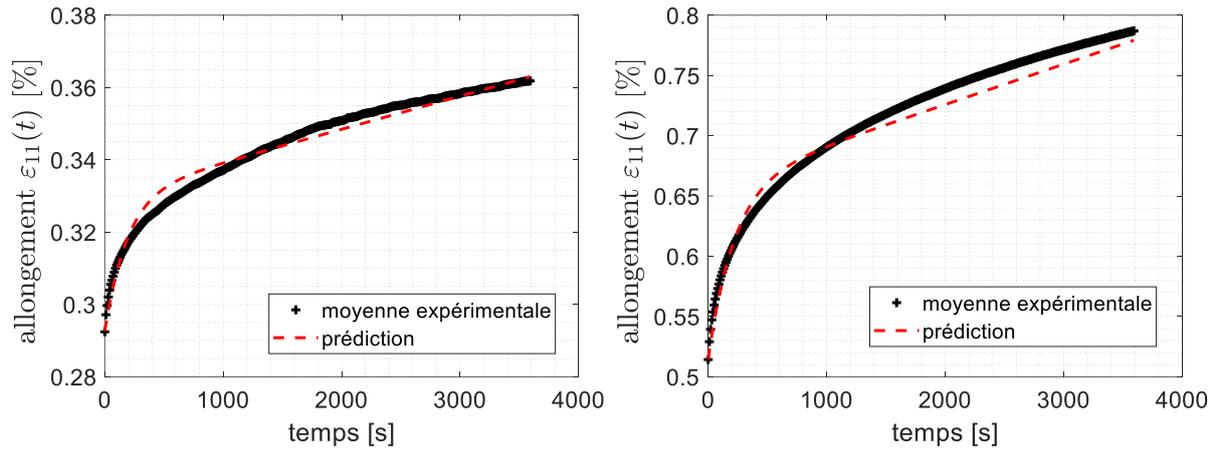


Figure IV - 40 : Paliers de fluage à 39 MPa (gauche) et 59.25 MPa (droite) prédits par l'interpolation des paramètres de Burgers

La prédiction présente de très bons accords avec les résultats expérimentaux. Ceci indique notamment que si les paramètres prédits du modèle de Burgers au temps de vieillissement  $T_3$  fonctionnent très convenablement pour le temps  $T_1$ , on a donc une évolution des propriétés élastiques dès les premiers jours de vieillissement avant de se stabiliser. On rappelle ici que  $T_3$  correspond à une teneur en eau macroscopique de 1,3% pour le carbone/époxy alors cette teneur en eau est de 0,6% à  $T_1$  après 55 jours de vieillissement en immersion à 25°C.

On peut donc illustrer ces évolutions de paramètres en fonction du temps d'immersion, sur la Figure IV - 41. Notons que pour 55 jours de vieillissement, il s'agit de paramètres prédits à partir des interpolations linéaires réalisées respectivement pour les paliers à 39,5 MPa, 59.25 MPa et 79 MPa, afin d'obtenir les valeurs à 45,5 MPa ( $P_2$ ) et 68,25 MPa ( $P_3$ ).

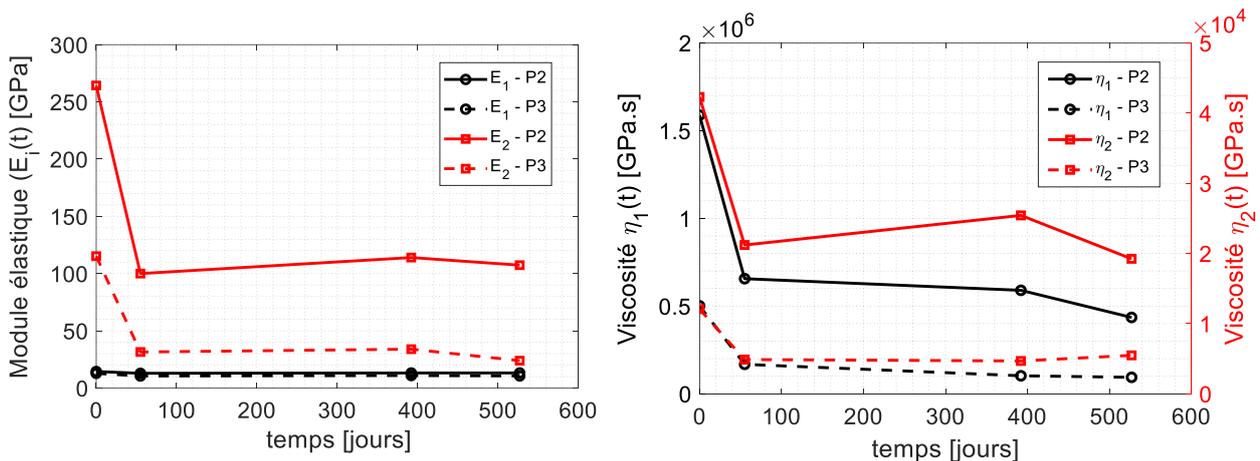


Figure IV - 41 : Paramètres de Burgers identifiés pour  $T_0$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et estimés pour  $T_1$

La Figure IV - 41 de gauche met en lumière l'évolution des modules  $E_1$  et  $E_2$  en fonction du temps de vieillissement pour les paliers  $P_2$  et  $P_3$ . On n'observe pas d'évolution marquée pour  $E_1$  quelle que soit la charge ou le stade de vieillissement. Ces constats sont en accord avec ceux du chapitre précédent. Pour le module  $E_2$ , on observe une diminution drastique entre  $T_0$  et  $T_1$ ,

signifiant que les modifications du comportement viscoélastique apparaissent dès les premiers jours de diffusion avant de se stabiliser. Des constats similaires peuvent être établis pour  $\eta_1$  et  $\eta_2$ .

#### **4. Simulations par éléments finis d'essais de fluage à différents stades de vieillissement**

La dernière section de ce chapitre vient apporter des informations supplémentaires dans cette approche globale de l'étude du comportement hygro-viscoélastique de matériaux époxydiques. En effet, si précédemment tous les constats ont été établis à l'échelle macroscopique (mis-à-part l'étude en tomographie), l'utilisation de modèles éléments finis permet d'étudier des champs locaux et donc apporter des hypothèses et discussions supplémentaires autour de cette large étude.

Dans notre cas, nous nous sommes limités à l'étude de la résine seule, pour travailler avec un matériau avec des propriétés homogènes. L'étude numérique ici proposée vise à expliciter comment il a été possible de faire la transition entre un modèle analytique à un modèle par éléments finis pour représenter le comportement viscoélastique de la résine LY556 soumise à une diffusion doublée de sollicitations mécaniques semblables à celles présentées dans la partie expérimentale.

##### **4.1. Description du problème éléments finis**

Une plaque rectangulaire 2D de 2,2 mm x 10 mm a été considérée dans ce travail pour représenter l'échantillon d'époxy LY556. Un module de Young de 3,1 GPa a été fourni par des essais de traction tandis que les paramètres hygro-élastiques déterminés dans le chapitre 3 ont été choisis pour une étude en immersion à 25°C. Ainsi, un coefficient de diffusion  $D$  de  $5,82 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s, une absorption maximale d'eau  $C_{sat}$  égale à 3,82% et un coefficient de gonflement hygroscopique  $\beta_h$  de 0,24% ont été utilisés. La Figure IV - 42 présente le problème qui représente les essais expérimentaux décrits dans la section précédente.

Les simulations par éléments finis ont été réalisées à l'aide du logiciel Abaqus CAE© où un « step visco » a été utilisé pour le calcul du comportement viscoélastique tandis qu'un « step coupled temperature-displacement » a été choisi pour les calculs couplés. 5000 éléments finis CPE4T sous l'hypothèse des contraintes planes ont été utilisés dans les simulations suivantes.

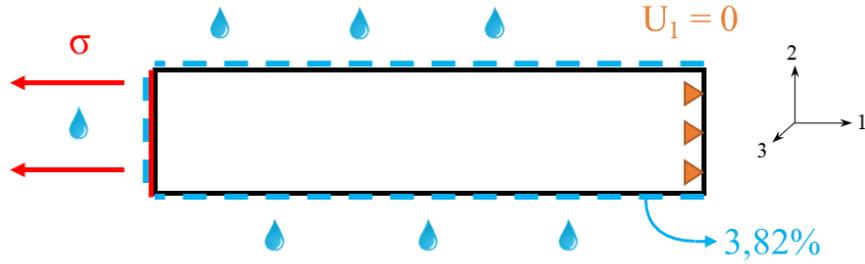


Figure IV - 42 : Schéma 2D d'une éprouvette de résine soumise à une diffusion d'eau et un chargement mécanique

Des paramètres viscoélastiques sont naturellement nécessaires pour modéliser le comportement dépendant du temps. Sous Abaqus, un matériau viscoélastique peut être modélisé par un développement en série de Prony du module de relaxation sans dimension  $G(t)$  tel que :

$$G(t) = G_1 \left[ g_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + g_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \right] \quad (\text{IV-7})$$

où les coefficients  $g_i$  associés aux temps de relaxation  $\tau_i$  sont des constantes du matériau.

Un calcul de ces paramètres a été effectué sur la base des travaux de Vu et al. [22] qui détaillent comment traduire les paramètres de Burgers ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$ ) en coefficients de la série de Prony. Les paramètres identifiés pour chaque temps de vieillissement utilisés dans les simulations Abaqus sont détaillés dans le Tableau IV - 4.

Tableau IV - 4 : Paramètres des séries de Prony utilisés dans les simulations Abaqus

Stade de vieillissement	$T_0$		$T_1$		$T_3$	
Palier de fluage	$P_2$	$P_3$	$P_2$	$P_3$	$P_2$	$P_3$
$E_1$ ( $\times 10^9$ Pa)	3.089	2.981	3.016	2.834	3.057	2.937
$g_1$	0.9715	0.9656	0.9544	0.9303	0.9518	0.9292
$g_2$	0.0284	0.0343	0.0455	0.0696	0.0481	0.0707
$\tau_1$ (s)	212 287	148 650	118 890	51 614	115 343	56 964
$\tau_2$ (s)	165	141	265	290	171	188

## 4.2. Etude numérique du fluage

### 4.2.1. Simulations viscoélastiques sans diffusion d'eau

Les simulations ont d'abord été effectuées sans tenir compte de la diffusion de l'eau afin d'analyser la corrélation entre l'analyse par éléments finis et les données expérimentales pour deux étapes de fluage à un stade sec  $T_0$  et à un stade vieilli  $T_3$ , comme présenté sur la

Figure IV - 43. Pour rappel,  $T_3$  correspond à 527 jours d'immersion à 25°C.

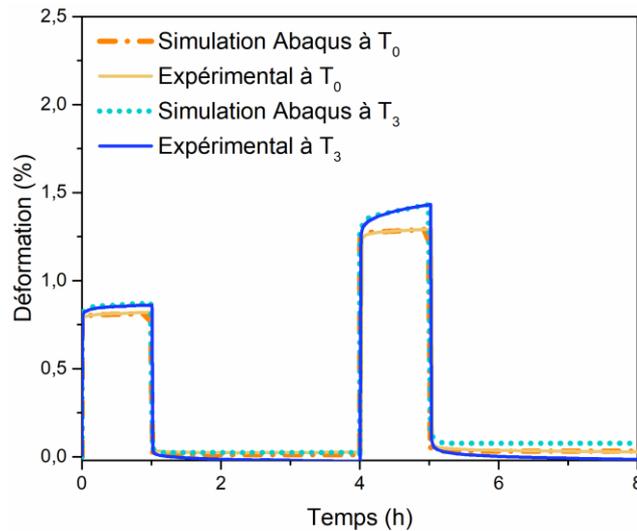


Figure IV - 43 : Comparaison expérimentale et numérique des paliers de fluage P2 et P3 à l'état sain ( $T_0$ ) et l'état vieilli ( $T_3$ )

Nous pouvons observer un bon accord entre les données expérimentales et la simulation numérique. Toutefois, un écart semble apparaître dans les phases de recouvrance. Puisque l'identification est réalisée uniquement sur les phases de fluage, on se concentrera uniquement sur cette sollicitation par la suite.

#### 4.2.2. Simulations viscoélastiques couplées à une diffusion d'eau

L'étude s'est poursuivie en réalisant des simulations hygro-viscoélastiques à différents temps de vieillissement, pour différents paliers de fluage afin d'analyser des champs hygro-mécaniques en phase de diffusion transitoire, représenté par le temps de vieillissement  $T_1$ , ou en phase de diffusion quasi-stationnaire (stade de vieillissement  $T_3$ ). Pour ce faire, sur Abaqus, des « steps » (étapes) successifs ont été créés, en commençant par une phase de diffusion sans chargement, avant de procéder à un essai de fluage d'une heure pour trois heures de recouvrance, comme pour les essais expérimentaux. On se place ici dans le cadre d'un couplage faible, puisque l'on considère dans notre modèle que le chargement mécanique n'a pas d'influence sur la diffusion d'eau. Ces hypothèses sont valables pour la résine, d'après les travaux de Humeau [7] qui n'ont montré aucune évolution de la teneur en eau pour des éprouvettes de résine chargées ou pré-chargées.

La Figure IV - 44 rend compte des deux cas de simulations hygro-viscoélastiques où l'on vient représenter la déformation longitudinale de l'éprouvette de résine en fonction du temps. Notons que la déformation comprend ici la contribution hygroscopique due à la diffusion d'eau et la contribution mécanique due à l'essai de fluage. La première simulation (orange) consiste en une diffusion d'eau pendant 55 jours ( $T_1$ ), suivie d'un chargement de 24,9 MPa ( $P_2$ ) alors que la seconde simulation (bleue) représente 527 jours d'immersion auxquels succède un palier de fluage de 37,3 MPa ( $P_3$ ).

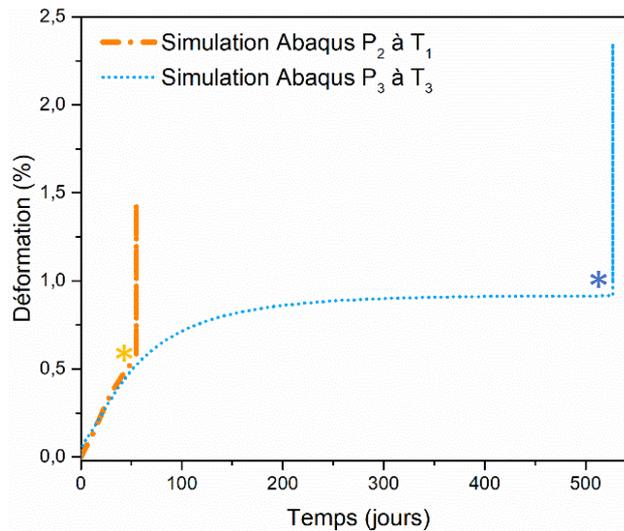


Figure IV - 44 : Evolution de la déformation longitudinale totale : simulations hygro-viscoélastique pour deux cas de fluage ( $P_2$  à  $T_1$  et  $P_3$  à  $T_3$ )

Cette figure illustre clairement chaque contribution dans l'évolution de la déformation longitudinale en fonction du temps. Après 55 jours d'immersion, une déformation hygroscopique de 0,56% est atteinte (étoile orange) alors que le seuil des 1% est presque égalé pour 527 jours en condition humide. Pour cette durée, au même titre que la diffusion d'eau, la déformation hygroscopique tend à se stabiliser. Notons que les barres verticales correspondent en réalité à l'essai de 1h). Ces simulations numériques sont détaillées sur la Figure IV - 46 associées à des comparaisons avec les données expérimentales.

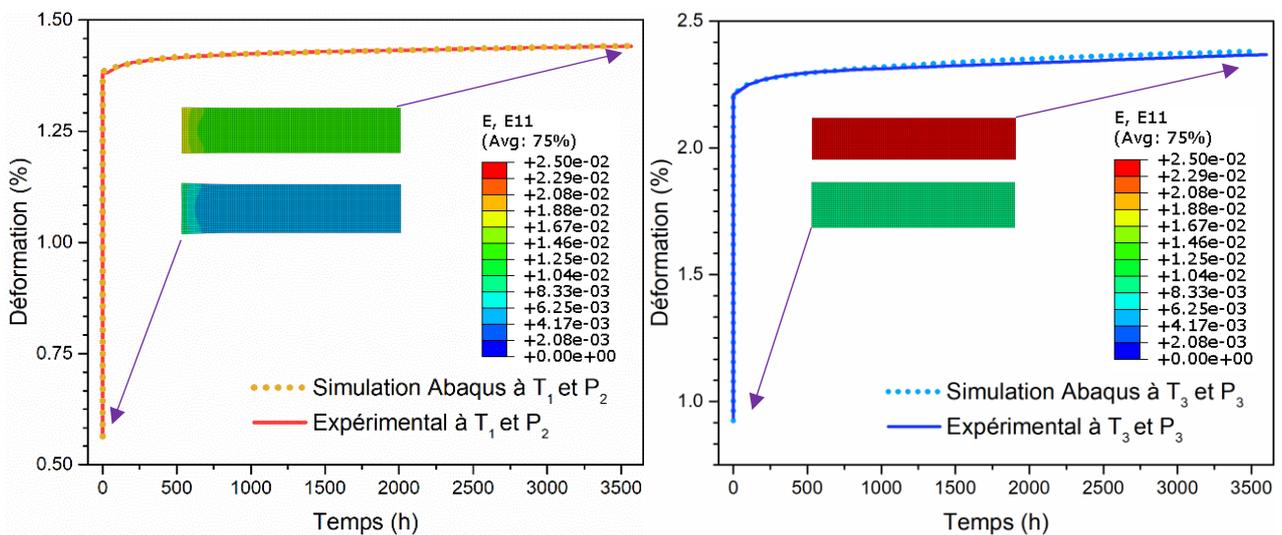


Figure IV - 45 : Simulations hygro-viscoélastiques comparées aux essais expérimentaux pour deux cas de fluage différents

Le premier cas, présenté à gauche est obtenu pour un stade de diffusion transitoire. Cela provoque un champ de déformation  $\epsilon_{11}$  hétérogène, du au gonflement hygroscopique hétérogène sur le bord gauche de l'éprouvette de résine. Le palier de fluage ajoute une déformation uniforme à l'ensemble de l'échantillon et, de ce fait, le champ de déformation est toujours hétérogène après une heure de fluage pour le stade de vieillissement  $T_1$ .

Pour un temps d'immersion supérieur, lorsque le stade  $T_3$  est atteint, un champ de teneur en eau homogène est atteint. Ainsi, c'est également un champ de déformation homogène que l'on retrouve avant et après le palier de fluage.

La Figure IV - 46 donne des détails supplémentaires sur les champs hygro-mécaniques obtenus à  $T_1$ . A ce stade, on obtient une teneur en eau globale de 2,2% mais localement, elle passe de 1% au centre à 3,82% sur le bord. Ainsi, des contraintes internes apparaissent avant même le début de tout essai de fluage. Alors que les faces supérieure et inférieure de l'échantillon sont soumises à des contraintes de compression (environ 13 MPa), son centre est contraint en traction (7 MPa au maximum). Après une heure de fluage (24,86 MPa), aucun changement réel n'apparaît pour le champ d'eau puisque le processus de diffusion est très lent. Cependant, pour les champs de contrainte local, étant donné que la contribution provenant de la partie viscoélastique est homogène, nous pouvons observer une augmentation homogène de 24,86 MPa.

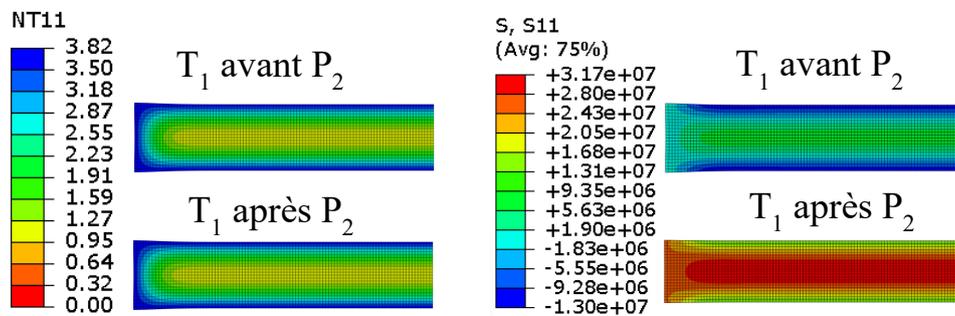


Figure IV - 46 : Champ de teneur en eau (NT11) et de contrainte (S11) correspondant à l'axe  $x$

Ces simulations ont permis de mettre en évidence la transition entre un modèle analytique et un modèle éléments finis qui permet d'apporter des informations supplémentaires sur les champs étudiés. Elles s'inscrivent dans la continuité de celles présentées dans le chapitre précédent, en complexifiant le problème avec l'introduction de propriétés viscoélastiques qui permettent de représenter le comportement en fluage, tout en considérant la diffusion d'eau environnante.

Notons que l'on se place dans le cadre d'un couplage faible puisque les paramètres viscoélastiques utilisés diffèrent entre le cas sain ( $T_0$ ) et les cas vieillis mais n'évoluent pas pendant l'essai. On verra dans le chapitre suivant la complexification de ce problème, pour des essais avec des temps beaucoup plus longs, notamment dans un cadre *in-situ*.

## 5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre s'est focalisé sur le comportement viscoélastique de matériaux composites à matrice époxy et son évolution en lien avec un vieillissement en immersion. Ce comportement viscoélastique a été mis en évidence à travers des essais de fluage de courte durée, allant d'une heure à 28h pour les différentes séquences proposées, puis simulés avec un modèle rhéologique analytique de Burgers avant d'être transposé sous éléments finis pour l'étude de champs mécaniques locaux.

Les essais expérimentaux menés ont permis de fournir une base de données conséquente en termes de paliers de fluage et matériaux testés. On a constaté qu'à l'état sain, le comportement en fluage de la résine conduisait à des faibles niveaux de déformation résiduelle même pour les paliers les plus élevés. Ces constats diffèrent notamment pour les composites carbone/époxy biaxiaux  $[\pm 45]_6$  pour lesquels non seulement les seuils de déformation sont plus élevés (comme pour les essais de traction), mais aussi les niveaux de déformation résiduelles. Cette étude a été élargie (pour la résine) à des essais de fluage sans histoire afin d'évaluer les répercussions qu'un palier de chargement pouvait avoir sur le suivant.

Cette base de données expérimentales a pu être mise à contribution de la détermination d'un modèle rhéologique permettant, avec peu de paramètres, de simuler le comportement en fluage de matériaux polymère et composites. L'évolution de ces paramètres en lien avec le vieillissement a été analysée, et il s'avère que c'est principalement la vitesse de déformation qui est impactée par le vieillissement. Le module élastique quant à lui ne diminue que très légèrement, ce qui rejoint les constats établis dans le chapitre 3. Enfin, on a remarqué expérimentalement un comportement en fluage à deux niveaux : un pour l'état sain et un pour l'état vieilli. Entre deux temps de vieillissement distincts, le comportement viscoélastique n'évolue que très peu ce qui semble intéressant pour prédire des niveaux de déformation obtenus pour des cas de chargement inconnus pour un temps de vieillissement donné (dans le cadre de la viscoélasticité linéaire).

Enfin, des simulations hygro-viscoélastiques ont été proposées à partir des paramètres identifiés du modèle de Burgers et en les convertissant en paramètres de série de Prony pour représenter le comportement viscoélastique de la résine LY556 dans différentes études numériques. Des simulations purement viscoélastiques ont été réalisées avant de les combiner avec une diffusion d'eau pour évaluer les contributions hygroscopiques et mécaniques dans les champs hygro-mécaniques étudiés.

## Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] L. W. McKeen and L. W. McKeen, “Introduction to Plastics and Elastomers,” *Eff. Creep Other Time Relat. Factors Plast. Elastomers*, pp. 1–31, Jan. 2009.
- [2] J. L. Sullivan, “Creep and physical aging of composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 3, pp. 207–232, 1990.
- [3] M. Kawai and T. Sagawa, “Temperature dependence of off-axis tensile creep rupture behavior of a unidirectional carbon/epoxy laminate,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2008.
- [4] E. M. Woo, “Moisture-temperature equivalency in creep analysis of a heterogeneous-matrix carbon fibre/epoxy composite,” *Composites*, vol. 25, no. 6, pp. 425–430, 1994.
- [5] H. Kim and K. Takemura, “Influence of water absorption on creep behaviour of carbon fiber/epoxy laminates,” *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 2731–2736, 2011.
- [6] T. Risson, “Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrice époxyde et PEEK,” *Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon*, 1998.
- [7] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 94–104, Apr. 2018.
- [8] R. A. Jurf and J. R. Vinson, “Effect of moisture on the static and viscoelastic shear properties of epoxy adhesives,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 8, 1985.
- [9] T. Sun, C. Yu, W. Yang, J. Zhong, and Q. Xu, “Experimental and numerical research on the nonlinear creep response of polymeric composites under humid environments,” *Compos. Struct.*, vol. 251, p. 112673, Nov. 2020.
- [10] ASTM International, “Standard Test Methods for Tensile , Compressive , and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics,” *Annu. B. ASTM Standands*, vol. 08, no. 01, pp. 1–18, 2001.
- [11] J. Tanks, K. Rader, S. Sharp, and T. Sakai, “Accelerated creep and creep-rupture testing of transverse unidirectional carbon/epoxy lamina based on the stepped isostress method,” *Compos. Struct.*, vol. 159, pp. 455–462, Jan. 2017.
- [12] W. K. Goertzen and M. R. Kessler, “Creep behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 421, no. 1, pp. 217–225, 2006.
- [13] I. Costa and J. Barros, “Tensile creep of a structural epoxy adhesive: Experimental and analytical characterization,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 59, pp. 115–124, 2015.
- [14] P. Davies, F. Mazeas, P. Casari, “Sea water aging of glass reinforced composites: shear

- behaviour and damage modelling,” *J. Comp Mats.* 35 (15), pp 1343 - 1372, 2001
- [15] W. Findley, J. Lai, K. Onaran, and R. Christensen, “Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials with an introduction to linear viscoelasticity,” *Inequalities Mech. Phys.*, 1977.
- [16] J. Ferry, “Viscoelastic properties of polymers,” 1980.
- [17] R. A. Schapery, “On the characterization of nonlinear viscoelastic materials,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 295–310, Jul. 1969.
- [18] R. Luo, H. Lv, and H. Liu, “Development of Prony series models based on continuous relaxation spectrums for relaxation moduli determined using creep tests,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 168, pp. 758–770, Apr. 2018.
- [19] D. Jalocha, “Modélisation du comportement viscoélastique d’un élastomère fortement chargé sous sollicitations multiaxiales,” *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique*, 2015.
- [20] A. Zafar, F. Bertocco, J. Schjødt-Thomsen, and J. C. Rauhe, “Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 6, pp. 656–666, 2012.
- [21] G. Apolinario, P. Jenny, S. Corn, R. Léger, A. Bergeret, and J. M. Haudin, “Effects of water ageing on the mechanical properties of flax and glass fibre composites: Degradation and reversibility,” *RILEM Bookseries*, vol. 12, pp. 183–196, 2016.
- [22] Anh Tuan Vu, Anh Ngoc Vu, Tim Grunwald, and Thomas Bergs, “Modeling of thermo-viscoelastic material behavior of glass over a wide temperature range in glass compression molding,” *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 103 pp. 2791-2807, 2020.
- [23] T. Zhou, J. Yan, J. Masuda, and T. Kuriyagawa, “Investigation on the viscoelasticity of optical glass in ultraprecision lens molding process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 9, pp. 4484–4489, May 2009.



## Chapitre 5 : Comportement en fluage à long-terme et couplages hygro-mécaniques

Ce dernier chapitre recense les travaux menés autour du couplage hygro-mécanique. Si auparavant, il a été mis en évidence que le vieillissement avait différents impacts sur le comportement mécanique quasi-statique et viscoélastique de matériaux composites à matrice époxy, ce volet se penchera sur un cadre *in-situ* c'est-à-dire en condition d'immersion. Des essais de fluage de longue durée, en lien avec des essais gravimétriques en passant par l'utilisation d'éprouvettes spécifiques dans des montages expérimentaux innovants, ce chapitre clôturera le manuscrit en mettant en évidence les avancées scientifiques de ce projet et les perspectives d'études à poursuivre autour de cette thématique.

---

Chapitre 5 : Comportement en fluage à long-terme et couplages hygro-mécaniques.....	173
1. Introduction du chapitre .....	174
2. Essais de fluage à long terme .....	175
2.1. Fluage en air .....	175
2.2. Fluage en immersion .....	178
2.3. Modélisation du comportement en fluage à long terme .....	183
2.3.1. Application et analyses du modèle de Burgers sur le fluage temps long .....	183
2.3.2. Prédiction du comportement à long terme à partir d'essais de fluage temps court	187
3. Etude du couplage hygro-mécanique appliquée aux éprouvettes loop.....	190
3.1. Caractérisation des loops .....	190
3.1.1. Suivi gravimétrique et identification diffusive.....	190
3.1.2. Comportement mécanique quasi-statique .....	192
3.2. Mode opératoire lié aux bancs d'essais couplés .....	195
3.3. Résultats de l'étude du couplage hygro-mécanique.....	197
3.3.1. Fluage sur loop en air .....	198
3.3.2. Fluage sur loop en immersion .....	199
4. Conclusion du chapitre.....	204
Références bibliographique du chapitre 5 .....	205

## 1. Introduction du chapitre

Les chapitres précédents se sont focalisés sur l'influence de la diffusion d'eau sur le comportement mécanique quasi-statique et viscoélastique afin d'établir des modèles hygro-élastiques et hygro-viscoélastiques découplés. Cette approche est justifiée par la notion temporelle qui gravitait autour de ces essais. En effet, les temps de diffusion étant bien supérieurs aux temps d'essais (de traction et de fluage de 28h), il était possible de négliger l'influence de la diffusion pendant l'essai. Ainsi, il a été mis en évidence une évolution de certaines propriétés mécaniques avec le temps d'immersion, mais pendant l'essai mécanique en soi.

Cependant pour mieux comprendre la notion de couplage hygromécanique, il est primordial de basculer sur une échelle de temps où les différents phénomènes physiques (diffusion et fluage dans le cas de notre étude) peuvent interagir. Ainsi, étudier le couplage hygro-mécanique sous cet aspect nécessite forcément de travailler en conditions couplées, c'est-à-dire travailler avec l'aspect mécanique de manière *in-situ* (dans notre cas en immersion).

Dans un premier temps, on se penchera sur l'étude du fluage à long-terme de la résine et des matériaux composites biaxiaux. Cette étude vise à mieux appréhender l'influence d'un milieu humide sur le comportement en fluage de longue durée de ces matériaux. Ainsi, une comparaison des essais en air et en immersion sera proposée, en apportant des précisions quant aux paramètres intervenant dans le couplage hygro-mécanique ici étudié. Cette étude est combinée à une modélisation toujours basée sur le modèle de Burgers, mais avec certaines adaptations à prendre en compte sur cette échelle de temps.

Enfin, une analyse complète des éprouvettes loops, présentées dans le chapitre 2 sera proposée. Une caractérisation de ces éprouvettes est présentée, de l'aspect diffusif au comportement mécanique, comme pour les matériaux normés. Puis, les résultats hygro-viscoélastiques obtenus sur les bancs d'essais en fluage permettront de confronter les mesures de déformation en air et en immersion, et mettre en évidence l'influence d'un chargement mécanique sur le comportement diffusif des matériaux composites.

## 2. Essais de fluage à long terme

Afin d'évaluer l'influence de l'immersion sur le comportement en fluage des matériaux étudiés, il a été décidé de travailler sur des échelles de temps plus longues que celles présentées dans le chapitre précédent. Si les essais dits « temps court » étaient de l'ordre d'une heure à une journée (28h exactement), les essais « temps long » durent, eux, plusieurs mois. Cela permet à l'eau de diffuser pendant l'essai et potentiellement mettre en évidence des modifications vis-à-vis du comportement mécanique.

Ces essais de fluage « temps long » ou à long-terme, ont été réalisés sur deux types de matériaux : la résine LY556 et les composites biaxiaux  $[+/-45]_6$  carbone/époxy. Ces matériaux ont été testés sur un banc de fluage, présenté dans le chapitre 2, appelé BJ6. Sur ces échantillons ont été placées des jauges de déformation, reliées à une centrale d'acquisition relevant les niveaux de déformation et la température de la cuve dans laquelle ont été réalisés les essais.

### 2.1. Fluage en air

Les essais de fluage en air « temps long », comme les essais de fluage en immersion, ont été réalisés pour 2 paliers de charge uniquement. De ce fait, chaque lot d'essais comprend 4 éprouvettes : 2 de résine époxy et 2 de carbone/époxy  $[+/-45]_6$ . Les chargements retenus correspondent à 50% et 75% de la limite d'élasticité conventionnelle  $Re_{0,2}$  déterminée à l'état sain pour chaque type de matériau et détaillée dans les chapitres 2 et 3. Notons que ces paliers de chargement unique (à la différence des séquences incrémentales ou alternées) correspondent aux paliers  $P_2$  et  $P_3$  du chapitre 4. Ces paliers sont récapitulés dans le Tableau V - 1.

Tableau V - 1 : Informations relatives aux paliers de chargement utilisés pour le fluage temps long

		Palier 2	Palier 3
Matériau	% de $\sigma_e$	50	75
Résine	$\sigma$ (MPa)	28	42
Carbone/époxy $[+/-45]_6$	$\sigma$ (MPa)	44	66

En réalité, si l'on se penche plus en détail sur chaque palier, ils représentent 56% et 84% de la limite élastique à  $T_0$  pour la résine, et 48% et 73% pour le carbone/époxy, contre les 50% et 75% théoriquement attendus. Si dans le chapitre 4, la force appliquée était précisément contrôlée avec une machine de traction, ce n'est pas le cas pour ces montages d'essais, pour lesquels des poids sont appliqués en bout de ligne.

Ces paliers de chargement ont été appliqués aux éprouvettes de résine et composites pendant 50 jours environ, soit 1200h de fluage. Ces 50 jours d'immersion correspondent au seuil des 2% de teneur en eau atteint à 25°C (cf chapitre 3). Par ailleurs, ils correspondent, à peu de jours près, au temps de vieillissement  $T_1$ .

Afin de maintenir une température la plus constante possible, les essais ont été réalisés en enceinte fermée et régulée à 25°C à l'aide d'une résistance chauffante. Le dispositif est présenté sur la Figure V - 1.



Figure V - 1 : Essais de fluage en air sur éprouvettes de résine et carbone/époxy  $[\pm/45]_6$

Les résultats de fluage en air sur éprouvettes de résine sont présentés sur la Figure V - 2. Ils sont également associés aux résultats d'essais plus courts, présentés dans le chapitre précédent, sur une machine de traction universelle, afin de comparer les deux dispositifs.

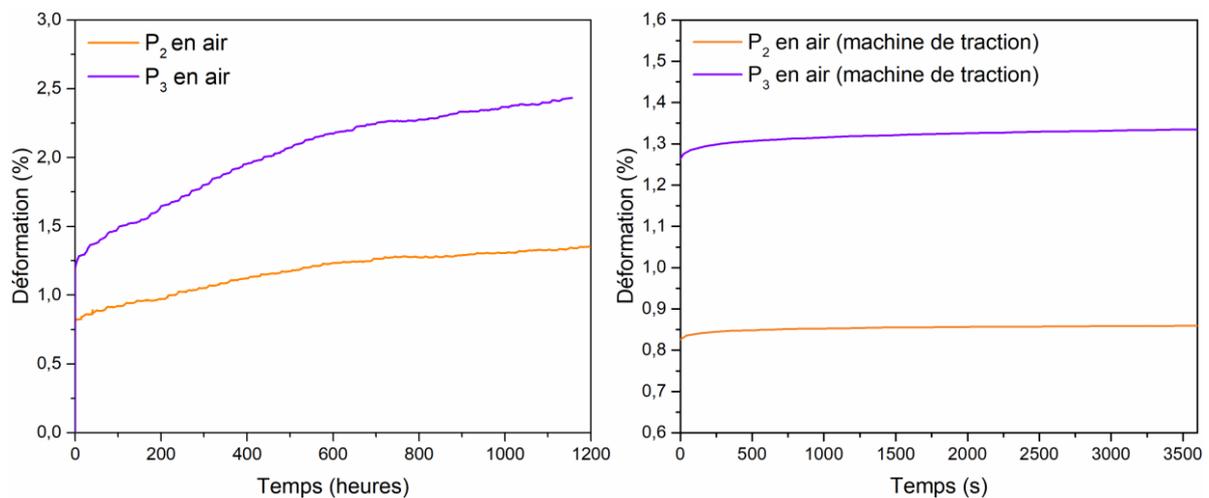


Figure V - 2 : Essais de fluage sur éprouvettes de résine « temps long » (gauche) et « temps court » (droite)

Pour les essais longs on observe une évolution non linéaire de la déformation avec le temps, qui continue de croître, même après 1000h de fluage. On peut également relever la présence d'irrégularités sur les courbes issues des bancs d'essais de fluage temps long. Cette évolution sinusoïdale correspond à des périodes de 24h, pour lesquelles des changements de température

ont été détectés à postériori. On met ici en évidence l'importance de la régulation de la température. Celles-ci sont présentées sur la Figure V - 5.

En comparant ces mesures à celles obtenues avec une machine de traction, on constate des niveaux de déformation instantanée similaires, ce qui conforte la suite des analyses effectuées sur ces bancs d'essai. Il est également intéressant de remarquer qu'une stabilisation des mesures semble être atteinte pour les essais effectués sur une machine de traction alors qu'en réalité, des niveaux de déformation bien supérieurs ont été obtenus sur les essais temps long. On constate que la transition à une échelle temporelle plus importante apporte des informations supplémentaires et pose des questions quant à la modélisation du comportement en fluage à long terme à partir d'essais de courte durée. Cette discussion est poursuivie dans la section 2.3 de ce chapitre.

Ces essais de fluage longue durée ont également été réalisés sur des éprouvettes de composite carbone/époxy  $[\pm 45]_6$ . Notons que ces éprouvettes ont dû être adaptées et raccourcies pour être montées sur les bancs d'essais. Si celles-ci étaient de 250 mm de long initialement dans les essais présentés chapitres 3 et 4, elles sont ici de 150 mm. De ce fait, des essais de traction préliminaires ont été réalisés sur les éprouvettes raccourcies afin de vérifier que le comportement mécanique en traction n'était pas impacté. Ces essais sont présentés sur la Figure V - 3.

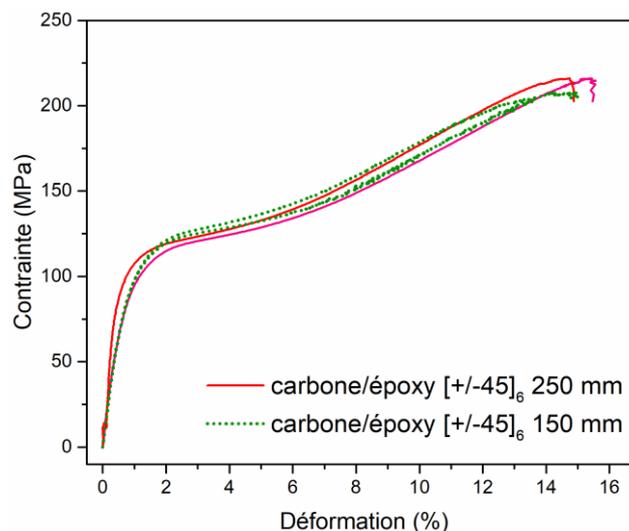


Figure V - 3 : Comparaison entre essais de traction sur éprouvettes de carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  conventionnelles (250 mm) et raccourcies (150 mm)

On constate effectivement un comportement identique en traction pour les deux longueurs étudiées, ce qui justifie les mesures suivantes réalisées en fluage sur les éprouvettes raccourcies pour les essais temps long, et sur éprouvettes classiques (250 mm) pour les essais temps court sur machine de traction. Les résultats de ces essais, sur carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  sont présentés sur la Figure V - 4. Au même titre que pour les essais sur résine, les courbes obtenues sur 1200h sont présentées à côté des essais réalisés sur une machine de traction.

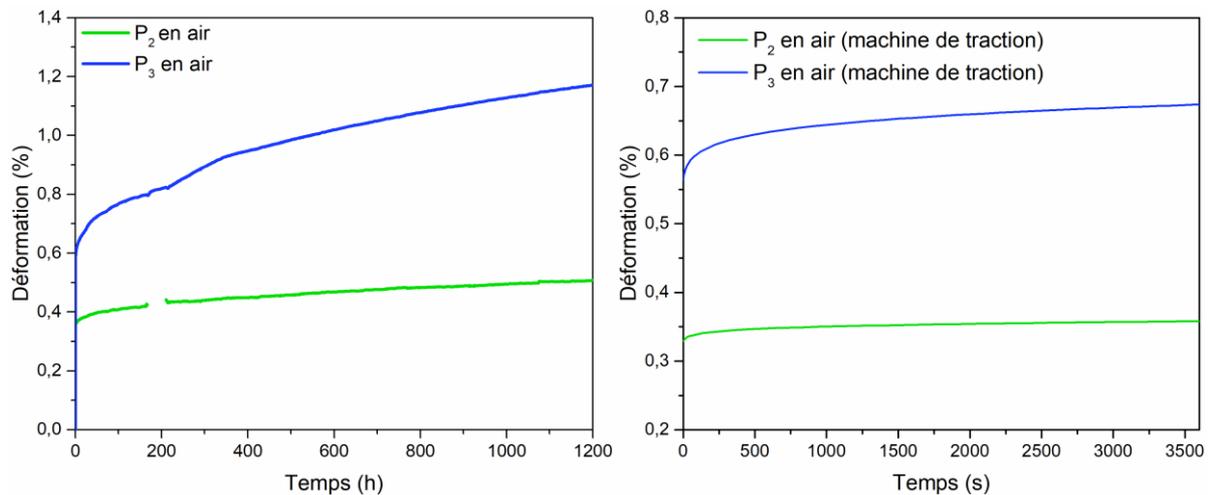


Figure V - 4 : Essais de fluage sur éprouvettes carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  « temps long » (gauche) et « temps court » (droite)

On constate, à l'inverse de la résine, des mesures et un comportement plus régulier et moins perturbés pour les essais de longue durée sur les éprouvettes de carbone. Il est possible de justifier cette différence de sensibilité à travers le coefficient de dilatation thermique entre les matériaux. Différentes études, comme les travaux d'Adamson [1] ou ceux de thèse d'Ibrahim [2], mettent en évidence un coefficient de dilatation thermique d'environ  $5.10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour des résines époxy, pour un coefficient dix à cent fois plus faible pour des fibres synthétiques de carbone. Il en convient d'affirmer que les composites sont moins sensibles à des variations de température. Pour autant, une variation de  $5^\circ\text{C}$  à 200h d'essai, comme observé sur la Figure V - 5, a conduit à une légère augmentation de la déformation sur les courbes de la Figure V - 4.

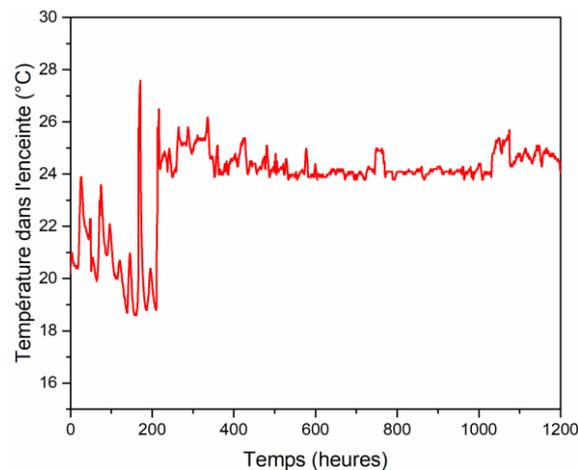


Figure V - 5 : Evolution de la température de l'enceinte durant les essais de fluage en air

## 2.2. Fluage en immersion

Pour les essais en immersion, le même banc d'essais que celui pour les essais en air a été utilisé. Un système de circulation d'eau et de régulation en température ont été mis en place afin d'éviter la bio-colonisation, pouvant apparaître dans des eaux stagnantes pendant plusieurs

mois, et perturber les mesures. On constate également que la température est beaucoup plus facile à réguler qu'en air.

Ainsi, les mêmes éprouvettes que pour les essais en air ont été utilisées, à la différence que les jauges de déformation ont été recouvertes de mastic étanche de manière à ce que l'eau ne perturbe pas les mesures. Ces modifications sont exposées sur la Figure V - 6.



Figure V - 6 : Eprouvettes de résine et de carbone/époxy  $[+/-45]_6$  sur lesquelles ont été placées des jauges de déformation recouvertes de mastic

Dans la suite du manuscrit, on fait l'hypothèse que ce mastic n'a pas d'influence sur la diffusion d'eau. C'est une hypothèse forte car on estime la surface de l'éprouvette étanchéifiée de 1/6 à 1/8 de la surface totale. Ces éprouvettes ont été placées dans un mors serrant à 6 vis. Aucun glissement des éprouvettes n'a été remarqué durant ces essais. La comparaison des essais en air et en immersion est mise en évidence sur la Figure V - 7.

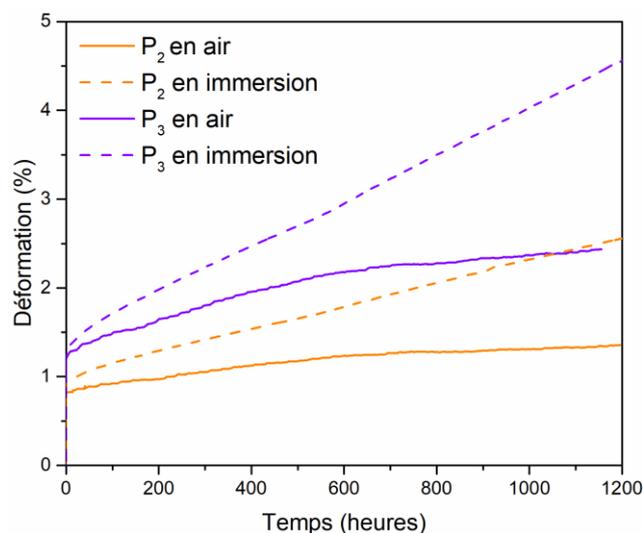


Figure V - 7 : Comparaison d'essais de fluage sur résine en air et en immersion à deux paliers de charges différents

Les essais de fluage ici présentés apportent plusieurs informations. Tout d'abord, la déformation instantanée est identique (pour un palier de chargement donné), peu importe le milieu dans lequel est effectué l'essai. Ce constat était attendu puisque les éprouvettes n'ont pas subi de vieillissement. Cependant, dès la première semaine, on observe une déformation plus importante pour les éprouvettes qui évoluent en immersion. Cet écart ne cesse de croître jusqu'au bout des 2 mois de fluage. Ainsi, on obtient un niveau de déformation similaire entre un essai de fluage en immersion à 50% de  $\sigma_e$  que pour l'essai de fluage en air à 75% de cette limite élastique. On note également une évolution de la déformation quasi-linéaire pour les éprouvettes en immersion contre une évolution fortement non linéaire pour les éprouvettes en air.

On suggère ici que c'est la dilatation hygroscopique et l'évolution des propriétés viscoélastiques qui pilotent cette augmentation de la déformation des éprouvettes de résine. Pour se rendre compte de la part de chaque contribution, on peut se baser sur l'analyse réalisée sur la Figure V - 8 sur le palier 2 en air et en immersion.

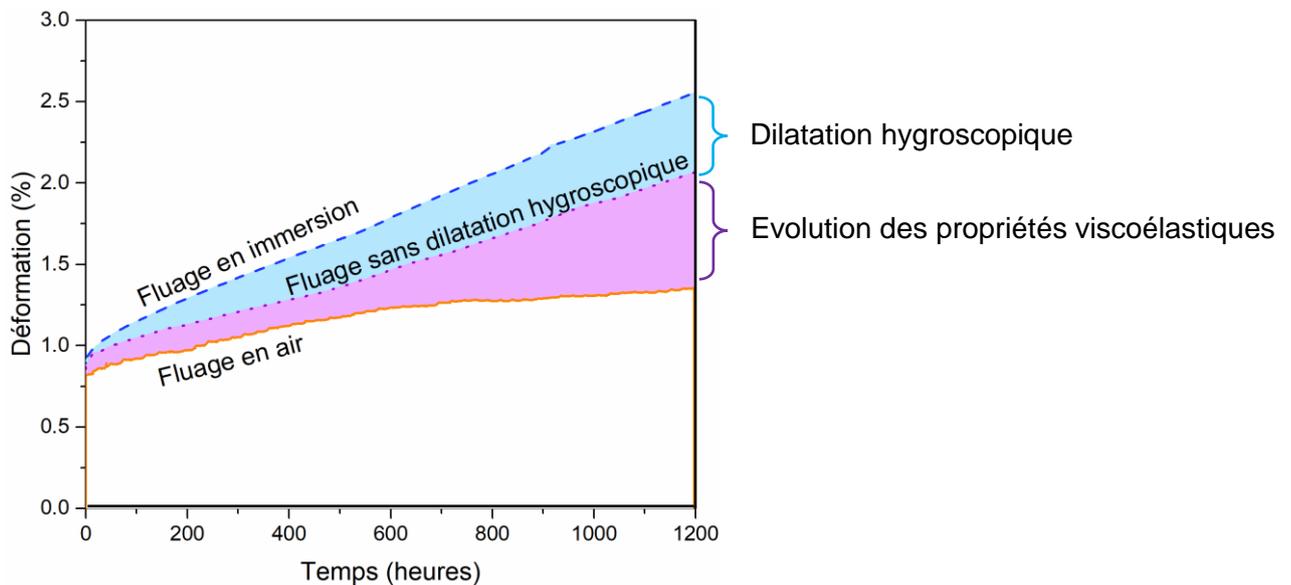


Figure V - 8 : Evaluation des types de déformation intervenant lors des essais de fluage longue durée (cas du palier 2 – éprouvette de résine)

Sur cette figure sont représentées 3 courbes. En plus de la courbe en trait plein (fluage en air) et celle en trait discontinu (fluage en immersion), une courbe en trait pointillés est apparente. Cette courbe est issue des points expérimentaux de la courbe de fluage en immersion à laquelle on est venu retrancher la dilatation hygroscopique ( $\varepsilon^{hygro}(c,t)$ ) caractérisée expérimentalement dans le chapitre 3. On a ici :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{fluage}^{immersion}(t) - \varepsilon^{hygro}(c,t) \quad (V-1)$$

Notons également l'hypothèse suivante : l'influence d'un chargement mécanique sur la prise en eau et donc de l'augmentation d'une dilatation hygroscopique supérieure aux essais sans

chargement a été négligée. Ce postulat a notamment été mis en évidence dans les travaux de thèse de Humeau [3] à travers des études de diffusion d'éprouvettes précontraintes en traction [4] ou sous pression hydrostatique [5]. Ces études ont montré que pour la résine, un chargement mécanique (peu important dans notre cas) n'avait pas d'influence significative sur le comportement diffusif du matériau. Ces constats sont applicables pour des matériaux dont la mise en œuvre a été vérifiée puisque c'est principalement la présence de porosités qui vont influencer sur ces modifications diffusives.

Sur la Figure V - 8, on peut estimer que 40% de l'écart entre le fluage en immersion et le fluage en air, est dû à la dilatation hygroscopique, alors que 60% est dû à une évolution du comportement mécanique et plus précisément du comportement viscoélastique régi par un écoulement visqueux plus important. Ces estimations sont cependant à prendre avec du recul. En effet, si on se réfère à la Figure V - 6, non seulement une partie de l'éprouvette est étanchéifiée avec du mastic, mais aussi les mors freinent la diffusion d'eau pour ces matériaux. De ce fait, la part de dilatation hygroscopique estimée à 40% est en réalité sûrement plus faible. Un récapitulatif des estimations des contributions hygroscopiques et viscoélastiques est proposé plus loin dans cette section, à travers la Figure V - 10.

Cette étude a été menée parallèlement sur les éprouvettes de carbone/époxy  $[+/-45]_6$  raccourcies (150 mm), dont les mesures apparaissent en air et en immersion pour  $P_2$  et  $P_3$ , sur la Figure V - 9.

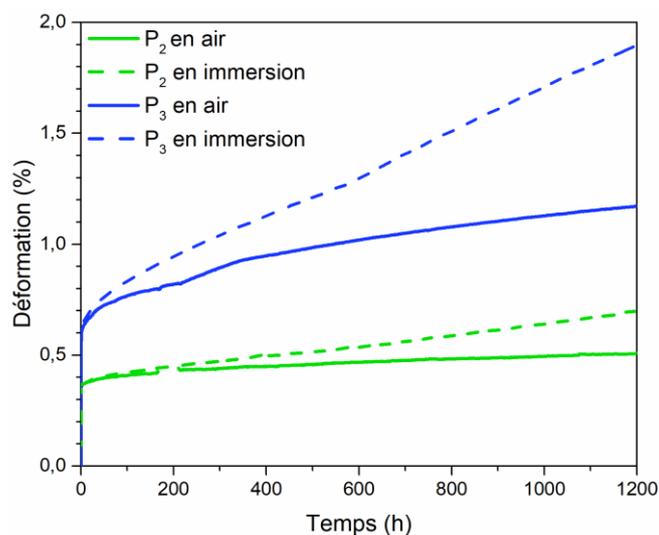


Figure V - 9 : Comparaison d'essais de fluage sur composite carbone/époxy en air et en immersion à deux paliers de charges différents

Pour le carbone époxy, on constate des évolutions similaires à celle présentées précédemment pour la résine. La déformation mesurée par les jauges collées (et recouvertes de mastic), est supérieure pour les essais en immersion à celle relevée pour les essais en air et ceci pour les deux chargements étudiés ( $P_2$  et  $P_3$ ).

Afin d'expliquer les écarts apparaissant entre les deux conditions d'étude, on peut également raisonner avec les contributions hygroscopiques et viscoélastiques. Cependant, comme évoqué

dans les deux chapitres précédents, la dilatation hygroscopique du carbone/époxy est minime comparé à celle mesurée pour la résine seule. En effet, si l'expansion longitudinale est de 0.51% pour la résine après 55 jours d'immersion à 25°C, elle n'est que de 0.04% pour le carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>. Ces constats font appel aux mesures de dilatation hygroscopiques longitudinales présentées dans le chapitre 3, sur la Figure III-13 pour le carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>. De ce fait, c'est principalement le comportement viscoélastique et son évolution avec le vieillissement qui vont régir le comportement hygromécanique de ces matériaux.

La Figure V - 10 propose une répartition des contributions hygroscopiques et viscoélastiques dans la mesure totale de la déformation des éprouvettes en immersion, et ce au bout de 60 jours d'essai.

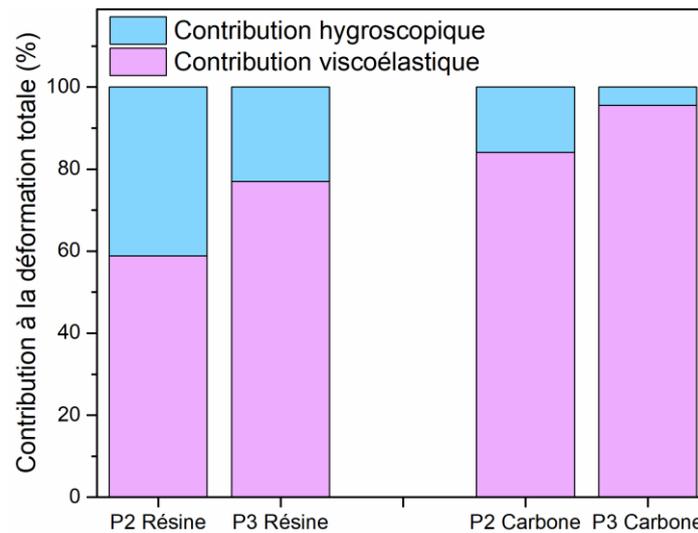


Figure V - 10 : Représentation des différentes contributions à la déformation totale mesurée en immersion

Afin de détailler les histogrammes représentés ci-dessus, on peut définir les proportions hygroscopiques  $X_{visco}$  et  $X_{hygro}$  de selon les équations (V-2) et (V-3) :

$$X_{visco}(t) = \frac{(\varepsilon_{eau}^i - \varepsilon_{hygro}(t)) - \varepsilon_{air}^i}{\varepsilon_{eau}^i - \varepsilon_{air}^i} \times 100 \quad (V-2)$$

Avec  $\varepsilon_{eau}^i$  et  $\varepsilon_{air}^i$  représentant respectivement la déformation relevée à terme en immersion et en air, tandis que  $\varepsilon_{hygro}(t)$  est la dilatation hygroscopique caractérisée dans le chapitre 3. Les proportions de chaque contribution peuvent donc évoluer au fur et à mesure de l'essai. A l'inverse, on a évidemment :

$$X_{hygro}(t) = \frac{\varepsilon_{eau}^i - \varepsilon_{hygro}(t)}{\varepsilon_{eau}^i - \varepsilon_{air}^i} \times 100 \quad (V-3)$$

Notons que le terme hygroscopique renvoie uniquement aux mesures laser de dilatation hygroscopique longitudinale, alors que le terme viscoélastique regroupe la déformation mécanique du polymère, potentiellement sujet à une évolution due au vieillissement humide.

Cette première partie expérimentale a permis de mettre en évidence l'importance de réaliser des essais de longue durée en immersion pour confronter l'aspect mécanique et l'aspect diffusif dans le cadre d'essais *in-situ*. On se propose de poursuivre l'étude à travers une modélisation de ce comportement en fluage à long terme.

### 2.3. Modélisation du comportement en fluage à long terme

Dans la continuité des essais présentés précédemment et de la méthodologie analytique appliquée aux modèles viscoélastiques dans le chapitre précédent, une étude de la modélisation du comportement en fluage à long terme est ici présentée. Ainsi, dans un premier temps, on se focalisera sur l'applicabilité du modèle viscoélastique de Burgers à des essais de plus longue durée en proposant une discussion sur l'évolution des paramètres entre une identification sur un temps court (1h) et un temps plus long (1000h).

Puis, dans un second temps, une étude est menée sur la transition du fluage temps court au temps long. Le but de cette étude est de montrer si une modélisation du fluage à partir d'essais de courte durée, permet de représenter le comportement à long terme des matériaux d'études de manière adéquate. En prenant du recul sur ces essais et analyses viscoélastiques, il en convient de poser les verrous scientifiques autour des études prédictives du comportement à long terme de matériaux et structures et des biais que celles-ci peuvent engendrer.

#### 2.3.1. Application et analyses du modèle de Burgers sur le fluage temps long

Tout d'abord, l'étude analytique du comportement en fluage à long terme débute avec une identification viscoélastique basée sur le modèle de Burgers présenté précédemment dans le chapitre 4. On rappelle la solution de l'équation du modèle de Burgers dans cette section, à travers l'équation (V-4) :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2 \cdot t}{\eta_2}\right)\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (\text{V-4})$$

Dans un premier temps, on se concentrera sur l'application du modèle de Burgers et de la comparaison avec les essais expérimentaux, présentés sur les Figure V - 11 et Figure V - 12.

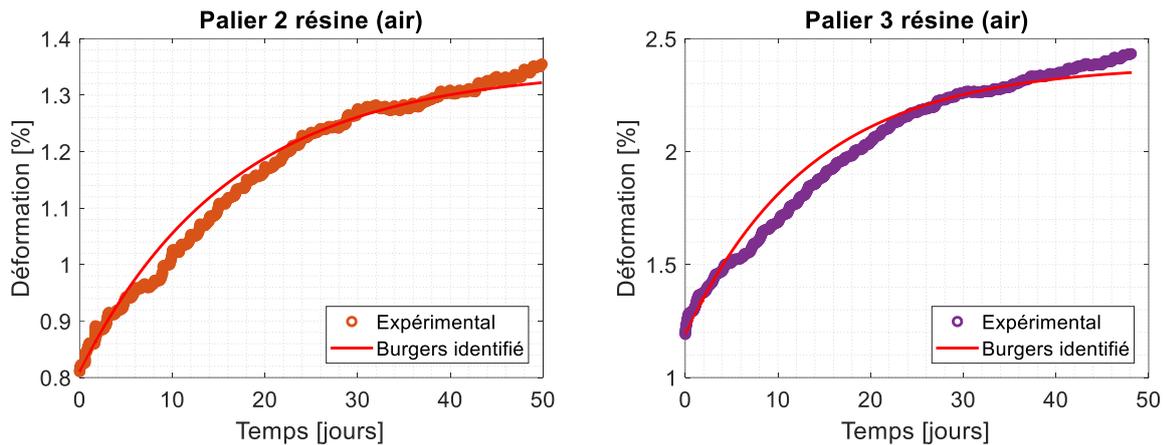


Figure V - 11 : Modèle de Burgers appliqué aux essais de fluage temps long sur résine en air

Les premières comparaisons ici présentées sont appliquées aux essais en air sur la résine. Comme signalé précédemment, on se rend compte des variations de température à travers des essais perturbés par ces changements thermiques. Cependant, on observe une bonne corrélation entre essais expérimentaux. Les niveaux de déformation instantanés sont correctement identifiés et on remarque une évolution du fluage non linéaire par la suite. Il est intéressant de constater ici l'absence de seuil d'écoulement où l'on observerait une vitesse de déformation constante. De ce fait, le paramètre  $\eta_1$  du modèle de Burgers semble peu influencer sur l'identification réalisée, que ce soit sur le palier 2 ou le palier 3. Ce constat est mis en évidence dans la section suivante.

La comparaison modèle/expérimentation pour les essais en immersion est présentée sur la Figure V - 12.

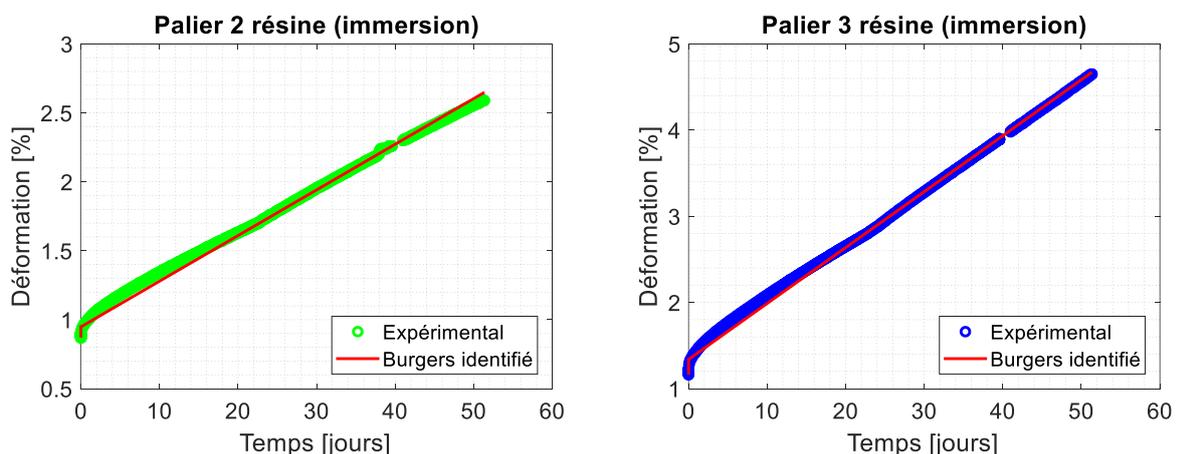


Figure V - 12 : Modèle de Burgers appliqué aux essais de fluage temps long sur résine en eau

Le comportement en fluage de la résine en immersion pour les deux cas de chargement étudiés, est particulier. En effet, on observe une évolution constante de la déformation sur toute la durée de l'essai. Cette évolution est bien représentée par le modèle de Burgers, bien que le comportement en fluage soit différent entre les essais en air et ceux en immersion.

Si le fluage en air (temps long) se rapproche d'un modèle de Zener [6][7][8], caractérisé par une déformation instantanée, suivie d'une évolution de la déformation non linéaire sans phase d'écoulement visqueux comme observable sur les essais en immersion, pour les essais dans l'eau on peut facilement assimiler l'identification réalisée à celle d'un modèle de Maxwell, présentant une déformation instantanée, suivie d'un écoulement visqueux.

Sur une échelle de temps plus longue que celle étudiée dans le chapitre précédent, on observe des différences de comportement en fluage marquées. En effet, dans le volet antérieur, il a été constaté une évolution de certains paramètres de Burgers et notamment l'augmentation de l'écoulement visqueux (diminution de  $\eta_1$ ), tout en conservant un comportement global identique. En prenant du recul sur cette échelle de temps, on observe dans ce chapitre un comportement en fluage différent de celui mis en évidence sur les temps courts. On se propose donc d'étudier les paramètres de Burgers identifiés afin d'expliquer ces écarts. Ceux sont exposés dans le Figure V - 1.

Tableau V - 2 : Paramètres de Burgers identifiés pour le fluage temps long pour la résine époxy

	air		immersion	
	P <sub>2</sub> (28 MPa)	P <sub>3</sub> (42 MPa)	P <sub>2</sub> (28 MPa)	P <sub>3</sub> (42 MPa)
<b>E<sub>1</sub> (GPa)</b>	3,45	3,53	3,22	3,62
<b>E<sub>2</sub> (GPa)</b>	9,81 10 <sup>9</sup>	8,69 10 <sup>9</sup>	35,8	23,4
<b><math>\eta_1</math> (Pa.s)</b>	4,53 10 <sup>16</sup>	2,11 10 <sup>16</sup>	7,31 10 <sup>15</sup>	5,59 10 <sup>15</sup>
<b><math>\eta_2</math> (Pa.s)</b>	8,07 10 <sup>15</sup>	3,40 10 <sup>15</sup>	1,90 10 <sup>-4</sup>	2,65 10 <sup>-4</sup>

La valeur du paramètre  $E_1$ , assimilé à un module élastique instantanée, est proche de celles identifiées sur les essais de fluage temps court, et se rapprochent des valeurs du module d'Young de la résine déterminées dans le chapitre 3 (3,1 GPa). Les paramètres  $E_2$  et  $\eta_2$  sont plus faible en immersion qu'en air, car la phase de fluage secondaire est prépondérante en immersion. Enfin pour  $\eta_1$ , on observe une diminution de ce paramètre lorsqu'on augmente la charge, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse de déformation. Ces explications sont en accord avec celles exposées dans le chapitre précédent.

Un travail identique a été réalisé pour les matériaux composites carbone/époxy biaxiaux. Les résultats sont présentés sur la Figure V - 13 et sur la Figure V - 14.

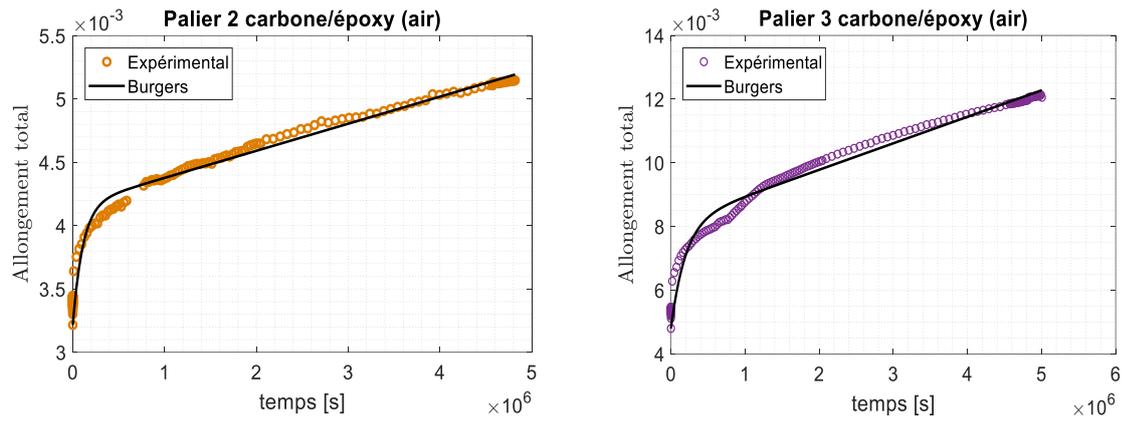


Figure V - 13 : Modèle de Burgers appliqué aux essais de fluage temps long sur composite carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> en air pour chaque palier

Le modèle de Burgers représente avec justesse le comportement en fluage des composites biaxiaux en air, présentant un comportement non linéaire marqué avant de se stabiliser. Le fluage secondaire est obtenu plus tôt que pour la résine.

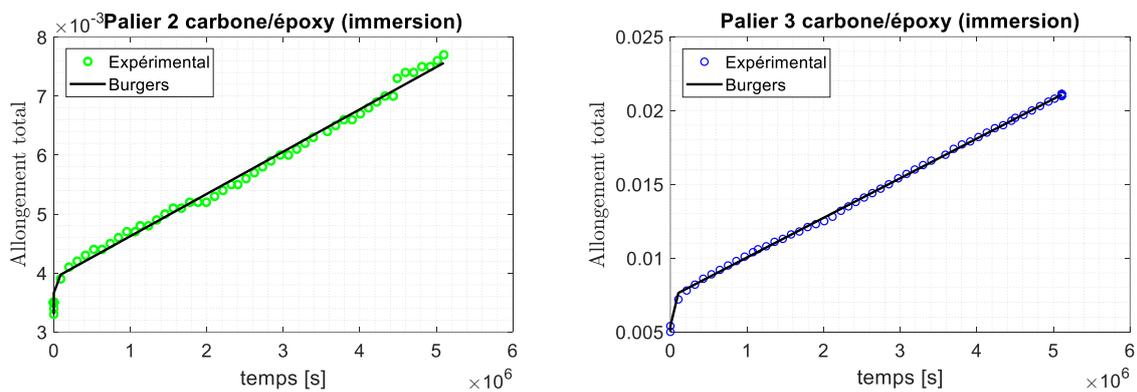


Figure V - 14 : Modèle de Burgers appliqué aux essais de fluage temps long sur composite carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> en immersion pour chaque palier

Pour l'identification en immersion, on retrouve un comportement similaire à la résine. En effet, on note un fluage secondaire dès les premiers instants. Si l'on observe les paramètres du modèle de Burgers issus de ces identifications, recensés dans le Tableau V - 3, on peut noter que le module  $E_1$  est similaire peu importe la charge appliquée ou l'environnement.

Tableau V - 3 : Paramètres de Burgers identifiés pour le fluage temps long pour le carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub>

	air		immersion	
	P <sub>2</sub> (44 MPa)	P <sub>3</sub> (66 MPa)	P <sub>2</sub> (44 MPa)	P <sub>3</sub> (66 MPa)
<b>E<sub>1</sub> (GPa)</b>	13,8	13,75	13,33	13,2
<b>E<sub>2</sub> (GPa)</b>	46,42	19,88	72,47	28,00
<b>η<sub>1</sub> (Pa.s)</b>	2,06 10 <sup>17</sup>	7,94 10 <sup>16</sup>	6,14 10 <sup>16</sup>	2,46 10 <sup>16</sup>
<b>η<sub>2</sub> (Pa.s)</b>	5,08 10 <sup>15</sup>	3,85 10 <sup>6</sup>	1,60 10 <sup>13</sup>	1,19 10 <sup>13</sup>

On peut également relever la diminution de la viscosité  $\eta_1$  avec la charge et en immersion, conduisant à une vitesse de déformation plus importante. Enfin, il peut être intéressant de se pencher sur le ratio  $r_{p_i}$  défini comme le rapport entre le paramètre de Burgers considéré en air  $p_i^{air}$  et celui en immersion  $p_i^{imm}$ . On retrouve ces ratios dans le Tableau V - 4.

Tableau V - 4 : Ratios  $r_{p_i} = \frac{p_i^{air}}{p_i^{imm}}$  pour les 4 paramètres du modèle de Burgers

Contrainte appliquée	$r_{E_1}$	$r_{E_2}$	$r_{\eta_1}$	$r_{\eta_2}$
44 MPa	1,03	0,64	3,36	318
66 MPa	1,04	0,71	3,23	325

On constate que ces ratios sont très proches peu importe la charge et le milieu environnant, en restant dans un cadre viscoélastique. On pourrait donc imaginer déterminer (ou approximer) des paramètres de Burgers, en restant conservatif, sur des paliers de charge intermédiaires. A terme, il serait intéressant de couvrir une plus large plage de contrainte afin d'étudier les limites de cette analyse.

### 2.3.2. Prédiction du comportement à long terme à partir d'essais de fluage temps court

Une fois l'analyse viscoélastique réalisée sur des temps longs (1000h) il convient de se pencher sur la comparaison entre cette dernière et celle réalisées sur des temps courts dans le chapitre précédent. Cette comparaison permet notamment d'émettre un jugement critique sur la prédiction du comportement à long terme à partir d'essais de courte durée à travers une extrapolation des données. Il conviendra d'analyser les forces et faiblesses du modèle de Burgers, utilisé dans le volet antérieur du manuscrit, et appliqué aux essais de longue durée, mais aussi et surtout de proposer une analyse autour de la transition temps court / temps long et voir s'il est acceptable d'extrapoler des modélisations établies à partir d'un temps court sur un essai de longue durée.

On présente ici un problème d'optimisation semblable à celui présenté dans le chapitre 4 à travers les équations (IV-7) et (IV-8). On se propose de regarder l'évolution de la fonction objectif  $q$  (cf. équation (IV-7) en réduisant la valeur de  $\varepsilon_{exp}(t_n)$  c'est-à-dire en retenant les valeurs expérimentales jusqu'à un certain temps (par exemple 2 jours, 10 jours, et ce jusqu'à la fin de l'essai expérimental).

La comparaison des résultats issus de l'identification du problème d'optimisation et des données expérimentales est présentée sur la Figure V - 15, pour différents temps d'identifications. En lien avec ces résultats, on retrouve l'évolution de la fonction objectif  $q$  en fonction du nombre de jours d'essais sur la Figure V - 16.

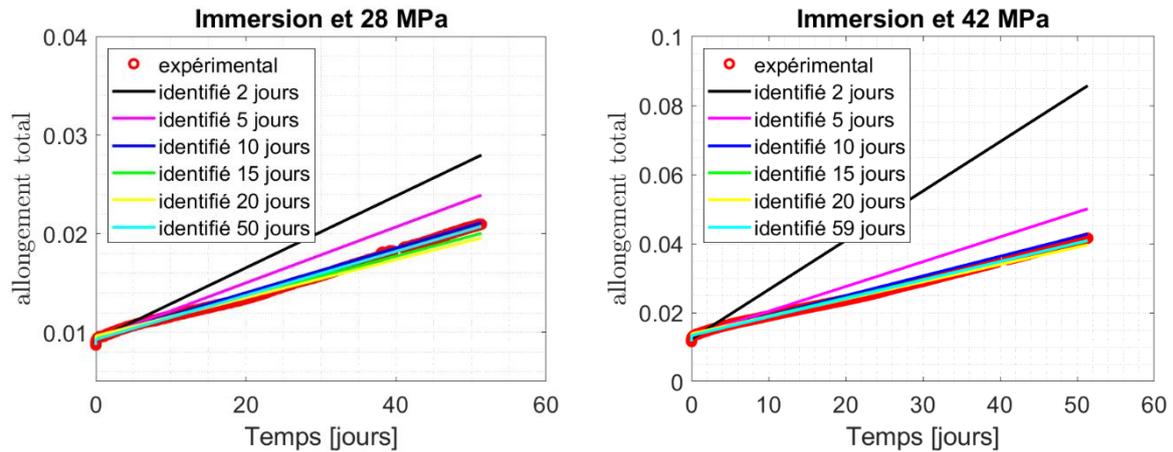


Figure V - 15 : Comparaison des courbes identifiées en fonction de la plage de temps retenue pour l'identification pour les essais de fluage temps long – résine époxy pour les deux contraintes imposées

On observe logiquement que, plus le nombre de jours d'identification est élevé, plus l'identification sur l'ensemble de l'essai reproduit précisément le comportement expérimental en fluage de la résine époxy en immersion.

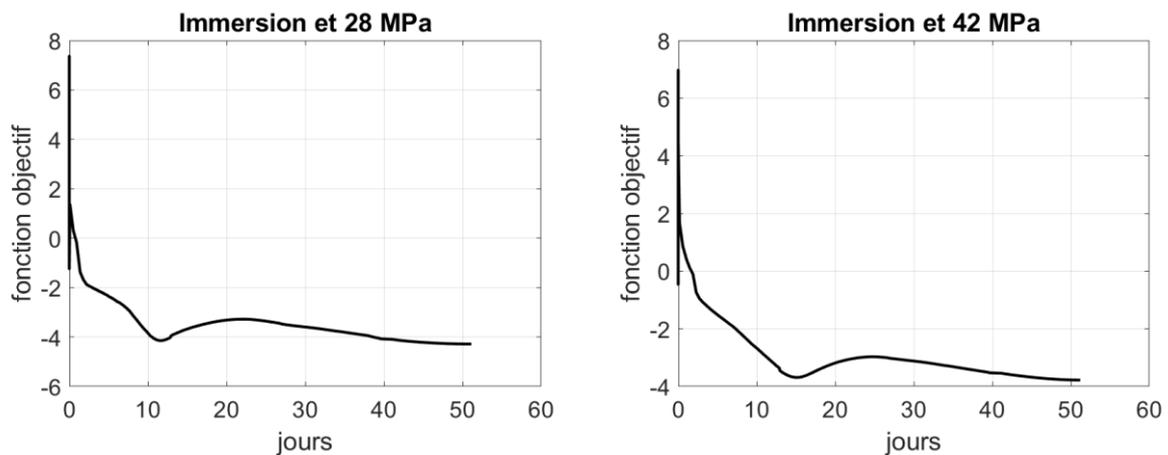


Figure V - 16 : Evolution de la fonction objectif du problème de minimisation en fonction de la plage de temps retenue pour les essais de fluage temps long – résine époxy pour les deux contraintes imposées

La fonction objectif semble atteindre un premier minima à 10 jours avant de se stabiliser. On voit clairement qu'il est impossible d'identifier le comportement en fluage de la résine sur un temps court, avec ce modèle mais qu'après 10 à 12 jours, quel que soit le chargement, le comportement en fluage est correctement identifié.

Ce problème d'optimisation a également été appliqué au composite. Les résultats sont présentés sur la Figure V - 17 et la Figure V - 18.

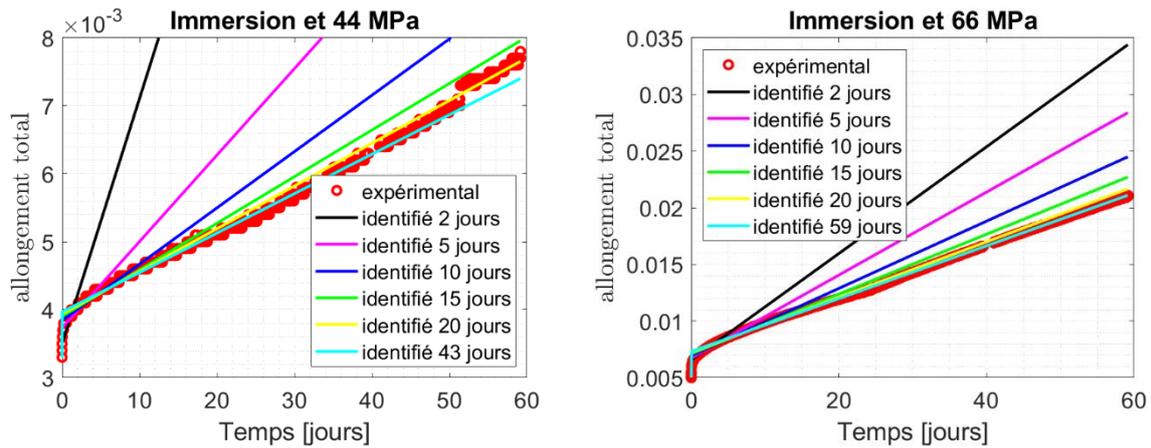


Figure V - 17 : Comparaison des courbes identifiées en fonction de la plage de temps retenue pour l'identification pour les essais de fluage temps long – carbone/époxy  $[\pm 45]_6$  pour les deux contraintes imposées

On constate que pour le composite, un temps supplémentaire est nécessaire pour obtenir une représentation adéquate du comportement en fluage. En effet, si 10 jours d'identification étaient nécessaires pour la résine, il en faut deux fois plus pour obtenir une identification correcte du comportement en fluage du composite en immersion. Il faut d'ailleurs insister sur le fait que tout biais engendré sur les premiers jours provoque un écart d'autant plus grand que le nombre de jours retenue pour l'identification est faible.

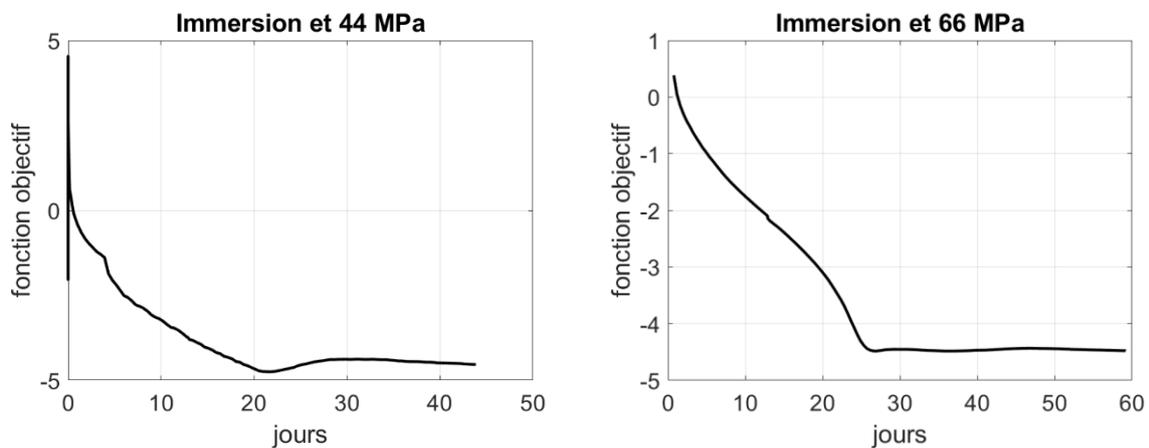


Figure V - 18 : Evolution de la fonction objectif du problème de minimisation en fonction de la plage de temps retenue pour les essais de fluage temps long – carbone/époxy pour les deux contraintes imposées

L'allure de la courbe de la fonction objectif est semblable à celle observée sur la Figure V - 16, pour la résine, en présentant une décroissance jusqu'à une valeur seuil à 22 jours pour le chargement à 44 MPa et 25 jours pour le chargement supérieur. Passé ces 25 jours de données expérimentales, l'identification conduit à de très bons résultats.

Il convient donc de prendre du recul sur la méthodologie de modélisation du comportement en fluage à court et long terme. Si dans le chapitre 4 l'utilisation du modèle de Burgers, adéquat pour représenter le comportement en fluage de nos matériaux d'études, a permis de mettre en évidence la sensibilité des paramètres du modèle au vieillissement, il faut rester prudent quant

à son extrapolation s'il est impossible d'acter que l'écoulement visqueux est stabilisé. En effet, si ce modèle convient également pour des temps de fluage plus longs, la transition d'échelle temporelle est délicate. Ainsi, il reste difficile voire impossible de proposer ici une modélisation du comportement en fluage sur des durées de vie de structures EMR de l'ordre de 25 ans ou plus dans un cadre prédictif avec cette méthodologie. Keller et al vont également dans ce sens dans leur travaux [10] en indiquant que notamment les superposition temps-température-contrainte conduisent généralement à une sous-estimation de la durée de vie. Cette difficulté dans la modélisation et la prédiction du comportement en fluage vient également des verrous expérimentaux qui se posent. La section suivante apporte des éléments supplémentaires dans la compréhension du couplage hygromécanique d'un point de vue expérimental.

### **3. Etude du couplage hygromécanique appliquée aux éprouvettes loop**

Cette dernière étude couvre les avancées réalisées autour du couplage hygromécanique et appliqué aux éprouvettes spécifiques, appelées « loop », mentionnées et caractérisées dans le second volet du manuscrit. Ces éprouvettes ont été fabriquées avec le même preimprégné que les composites carbone/époxy du projet, avec la résine LY556. Seul le mode de fabrication diffère. Ces éprouvettes ont été découpées à partir de plaques réalisées avec un moule spécifique. Environ 60 éprouvettes ont été utilisées pour cette étude du couplage hygromécanique.

La première série d'éprouvettes a contribué à caractériser le comportement diffusif et mécanique quasi-statique des loops. Par la suite, une étude raccourcie de l'influence du vieillissement est proposée. Enfin, on s'attachera à analyser en détail les essais couplés, réalisés sur deux bancs d'essai adaptés pour ces éprouvettes, mêlant fluage à long terme in-situ et suivi gravimétrique sous chargement mécanique.

#### **3.1. Caractérisation des loops**

Cette partie mettra en avant tous les essais menés sur les loops, avant de les utiliser sur les bancs d'essais couplés. Entre étude diffusive et mécanique quasi-statique, les similarités et les différences de ces éprouvettes par rapport aux éprouvettes classiques seront détaillées afin de mieux analyser les résultats finaux.

##### **3.1.1. Suivi gravimétrique et identification diffusive**

Le suivi gravimétrique des loops a été réalisé pour les deux conditions en immersion, sachant que les essais couplés étaient uniquement destinés à de l'immersion et non de l'air humide. De ce fait, on retrouve les conditions à 25°C et 60°C comme dans le chapitre 3. Pour ces essais, 3 éprouvettes par condition ont été testés. Ces essais sont présentés sur la Figure V - 19.

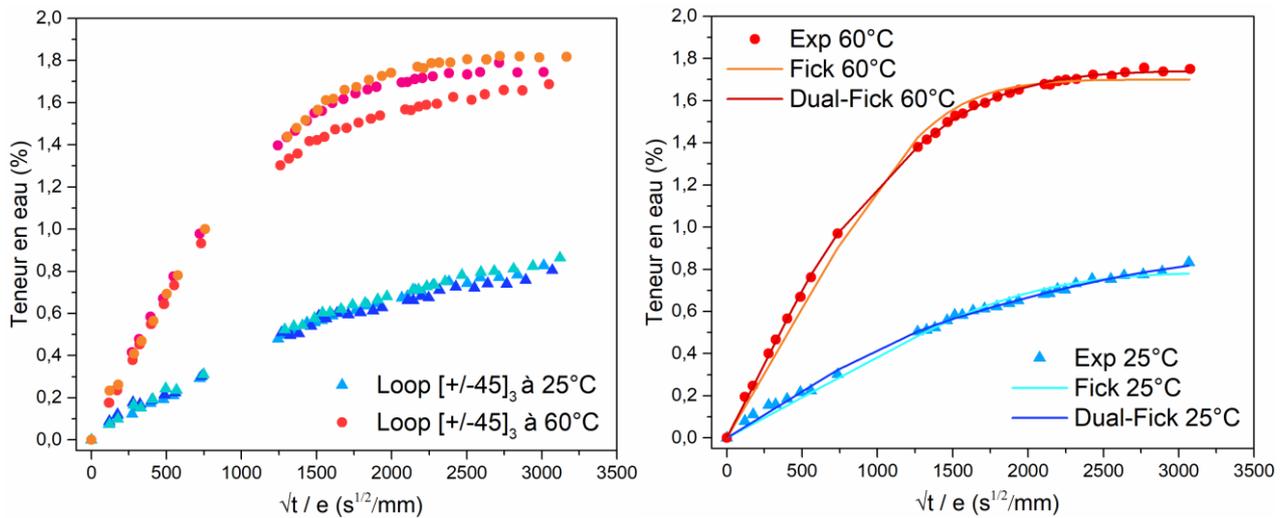


Figure V - 19 : Suivi gravimétrique sur éprouvettes loop [+/-45]<sub>3</sub>

Un comportement diffusif similaire est constaté entre les éprouvettes loop et les éprouvettes carrées, présentées dans le chapitre 3. Cependant, à 60°C il serait judicieux de poursuivre les mesures gravimétriques afin d'évaluer si un comportement Dual-Fick se manifeste. Sur la Figure V - 19 de droite, on remarque qu'un modèle de Fick est suffisant pour représenter le comportement diffusif de ces éprouvettes. Les paramètres  $D$  et  $C_{\text{sat}}$  identifiés à partir du modèle de Fick sont présentés dans le Tableau V - 5 et comparés avec ceux obtenus pour les éprouvettes suiveuses carrées présentées dans le troisième volet du manuscrit.

Tableau V - 5 : Comparaison des propriétés diffusives identifiées pour les deux types d'éprouvettes

		Carbone / époxy	
		Carrés [+/-45] <sub>6</sub>	Loops [+/-45] <sub>3</sub>
25°C	D (m <sup>2</sup> /s)	4,13.10 <sup>-14</sup>	1,09.10 <sup>-13</sup>
	C <sub>sat</sub> (%)	1,20	0,9
60°C	D (m <sup>2</sup> /s)	1,8.10 <sup>-13</sup>	3.63.10 <sup>-13</sup>
	C <sub>sat</sub> (%)	2,12	1,70

On constate que les coefficients de diffusion des éprouvettes loops sont supérieurs à ceux des éprouvettes carrées. A l'inverse, la capacité maximale d'absorption semble plus élevée pour les éprouvettes [+/-45]<sub>6</sub>. Pourtant le même matériau de base est utilisé pour ces mesures, seule la forme et la mise en œuvre diffèrent. C'est justement sur ces deux paramètres que l'on peut expliquer ces écarts. On a supposé que l'épaisseur des loops était uniforme dans les mesures (1 mm dans la partie utile). Pourtant aux niveaux des zones oblongues, on observe des recouvrements de plis qui peuvent aller jusqu'à 1,6mm d'épaisseur, comme observés sur la Figure V - 20. De ce fait, une surestimation de la diffusion d'eau pour les loops est à noter dans le modèle présenté ci-dessus. La différence peut également provenir du taux de fibres, qui est supérieur pour les loops (64%) par rapport aux éprouvettes conventionnelles (58%).

En ce qui concerne la capacité maximale d'absorption, il faut être également prudent dans l'analyse des mesures puisque sont comparées ici des éprouvettes ayant subi une immersion sur

des temps différents. Si les éprouvettes carrées ont été immergées pendant plus de 2 ans, l'étude diffusive réalisée sur les loops n'a duré, elle, que 6 mois.

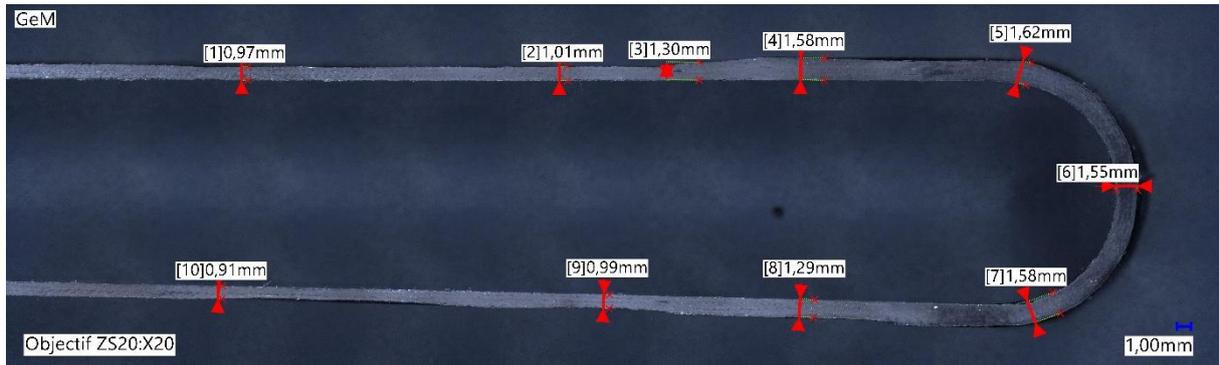


Figure V - 20 : Observation microscopique d'une éprouvette loop et variabilité sur l'épaisseur

### 3.1.2. Comportement mécanique quasi-statique

Les éprouvettes loops, ont été testées en traction afin de définir les niveaux de chargement pour les essais de fluage. De ce fait, des essais de traction, avec une mesure de la déformation par corrélation d'images sur les deux faces de l'éprouvette, ont été effectués. Sur la Figure V - 21, sont présentés différents essais de traction à  $T_0$ . 6 courbes y apparaissent, correspondant à 3 éprouvettes sur lesquelles les 2 faces ont été étudiées.

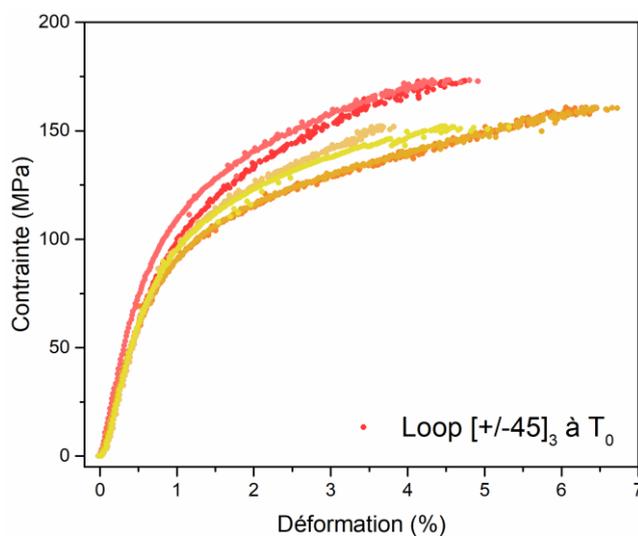


Figure V - 21 : Essais de traction sur éprouvettes loop avec corrélation d'images sur les deux faces

On observe un comportement mécanique non linéaire semblable aux éprouvettes  $[+/-45]_6$  parallélépipédiques, avec toutefois des niveaux de déformation à la rupture inférieurs dans le cas des loops. Cette comparaison est présentée sur la Figure V - 22.

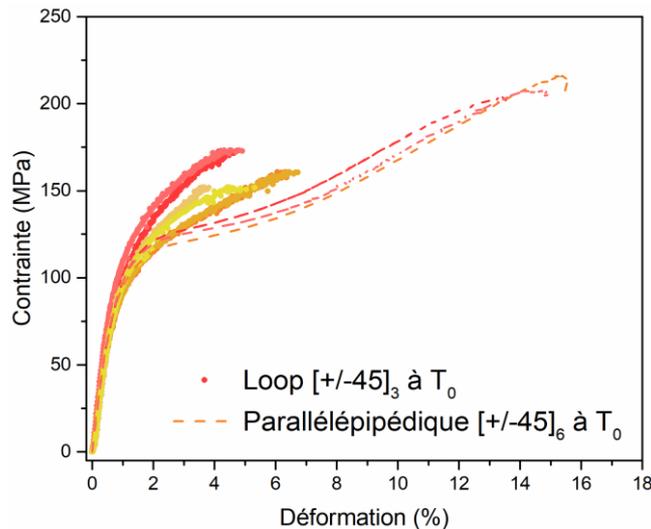


Figure V - 22 : Comparaison du comportement en traction entre éprouvettes loop et éprouvettes normées

On observe ici que le comportement mécanique quasi-statique est similaire pour les faibles niveaux de déformation, entre les éprouvettes loops et les éprouvettes parallélépipédiques, normées. En effet, si la limite élastique conventionnelle  $Re_{0,2}$  était de 91 MPa dans le cas des éprouvettes normées, on a déterminé une limite d'élasticité à 89 MPa pour les éprouvettes loop. De ce fait, des chargements identiques (à  $P_2$  et  $P_3$ ) ont été utilisés dans la suite de l'étude.

Par ailleurs, notons ici que pour les essais mécaniques réalisés sur ce type d'éprouvettes, il a fallu considérer la section totale de l'éprouvette afin d'estimer correctement la contrainte généralisée à l'ensemble de l'éprouvette. De ce fait, on somme les deux sections, représentées sur la Figure V - 23, de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S_{tot}} = \frac{F}{S_1 + S_2} \quad (V-7)$$

Notons également que lors de l'essai de traction, Winistoerfer avait mis en évidence la présence de concentration de contraintes à la jonction entre la goupille et l'éprouvette oblongue dans ses travaux de thèse [11]. Ce constat est ici peu vérifiable car la surépaisseur des éprouvettes au niveau des goupilles, jouant ainsi le rôle de talons, redistribue les contraintes dans les zones planes de l'éprouvette. Ainsi, aucune rupture ne s'est produite au niveau des goupilles et de la zone oblongue. On peut d'ailleurs observer sur l'analyse éléments finis présentée sur la Figure V - 23, l'uniformité du champ de déformation  $\epsilon_{11}$  (correspondant à sens de traction) de l'éprouvette loop ici soumise à une contrainte de 100 MPa.

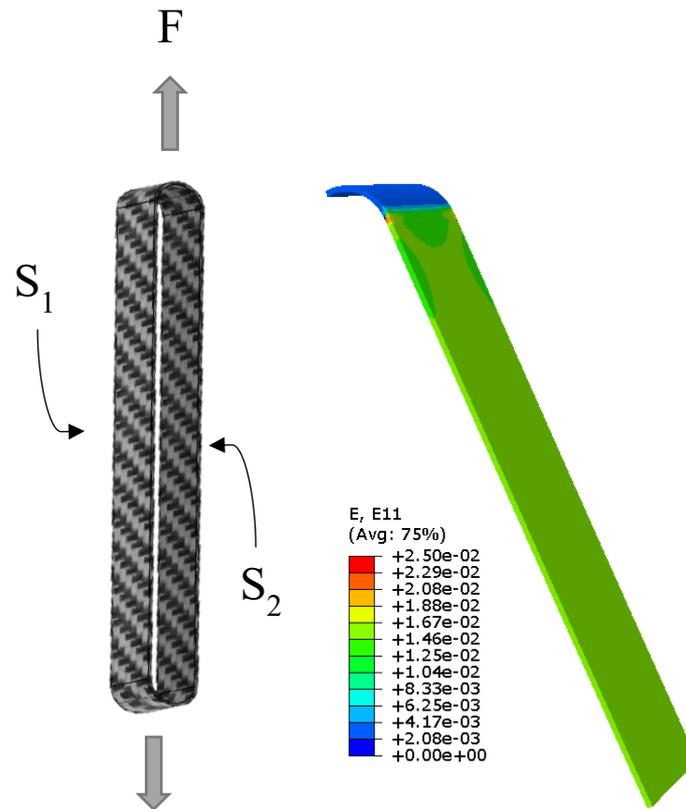


Figure V - 23 : Représentation d'un essai de traction sur éprouvette loop (gauche) et simulation par élément finis de cet essai – représentation du champ de déformation  $\varepsilon_{11}$  (droite)

De la même manière que pour les éprouvettes classiques, des essais de traction à différents stades de vieillissement ont été réalisés. Les informations relatives à ces stades de vieillissement sont présentées dans le Tableau V - 6.

Tableau V - 6 : Informations relatives aux stades de vieillissement des éprouvettes loop

Stade de vieillissement	Teneur en eau (%)	Durée du vieillissement (jours)
$T_0$	0	0
$T_1$	0.62	55
$T_2$	0.8	120

Les essais de traction relatifs à ces temps de vieillissement sont présentés sur la Figure V - 24. Trois éprouvettes ont été étudiées par condition, en prenant en compte les déformations sur les deux faces de l'éprouvette.

Les temps de vieillissement ici diffèrent des temps de vieillissement établis dans le chapitre 3 sur éprouvettes classiques. En effet, seul  $T_1$  est identique entre les loops et les éprouvettes classiques. Les campagnes expérimentales ayant été réalisées à des périodes différentes, il n'était pas possible de respecter les mêmes temps de vieillissement.

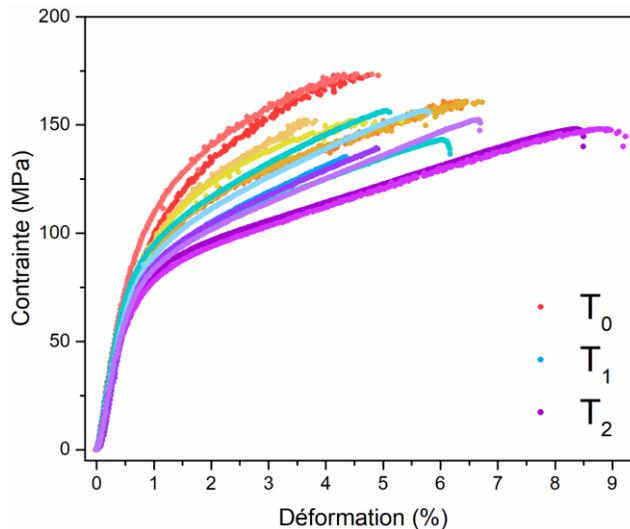


Figure V - 24 : Essais de traction sur éprouvettes loop  $[+/-45]_3$  à différents stades de vieillissement (rouge/orange à  $T_0$ , nuances de bleu à  $T_1$ , nuances de violet à  $T_2$ )

On observe une évolution du comportement mécanique des loops  $[+/-45]_3$  similaire à celle observée pour les éprouvettes parallélépipédiques  $[+/-45]_6$ , présentée dans le 3<sup>ème</sup> chapitre. Ces essais de traction ont permis de déterminer les niveaux de chargement utilisés dans la section suivante. Ainsi, des chargements de 1600N (44 MPa) et 2800N (70 MPa) ont été déterminés, à partir de la limite élastique déterminée à  $T_0$  (89 MPa).

Ces deux chargements seront par la suite également appelés  $P_2$  et  $P_3$ , correspondant à 50% et 75% de la limite élastique initiale environ.

### 3.2. Mode opératoire lié aux bancs d'essais couplés

La campagne d'essais couplés a consisté à lancer parallèlement une campagne diffusive et une campagne hygro-mécanique. Si la campagne diffusive a été présentée au début de cette section, il convient ici de mettre en avant l'aspect mécanique.

Les essais ont été menés en même temps en air et en immersion, sur les bancs d'essais BJ4 (Banc Jaune 4 bras) et BB (Banc Bleu). Toute l'instrumentation (jauges de déformation, capteurs de force et déplacement, sonde de température) a été reliée à deux centrales d'acquisition. Cette instrumentation a été détaillée dans le chapitre 2 et est schématisée sur la Figure V - 25.

### Légende:

- capteur de force
- capteur de déplacement
- jaugue de déformation
- extensomètre
- éprouvette loop

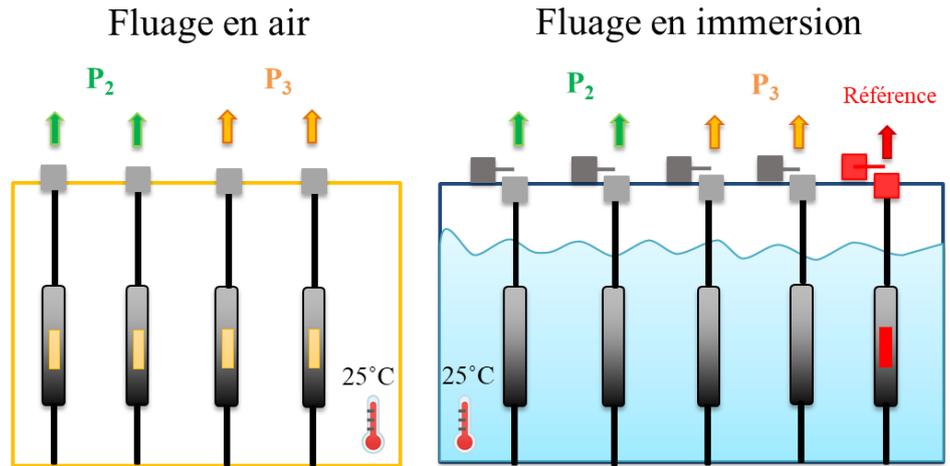


Figure V - 25 : Schéma de l'étude en fluage réalisée sur les éprouvettes loops

Les éprouvettes ont été placées sur les différentes lignes d'essai, en air et en immersion, comme illustré sur la Figure V - 26, et la température a été régulée à travers la mise en place d'enceintes thermo régulées présentées sur la Figure V - 27.



Figure V - 26 : Bancs d'essais utilisés pour l'étude du couplage hygromécanique sur les loops

Par soucis de répétabilité, il a été choisi de travailler avec 2 éprouvettes pour chaque chargement et chaque condition (en air et en immersion). Idéalement il aurait fallu au moins une 3<sup>ème</sup> éprouvette pour chaque cas d'études mais cette option aurait nécessité un temps expérimental trop important. A noter la présence d'une éprouvette dite « référence », placée sur le banc bleu en immersion. Cette éprouvette avait pour but d'être doublement instrumentée (extensomètre + capteur de déplacement) et d'être sollicitée aux deux cas de chargement. Malheureusement, les

données de l'extensomètre immergeable n'ont pas pu être exploitées. Pour autant, cette méthodologie comprenant une éprouvette témoin reste assez pertinente pour de futures études.



*Figure V - 27 : Mise en place d'une enceinte régulée en température*

Une fois les éprouvettes placées sur les bancs d'essais, l'acquisition est lancée et les poids placés en bout de ligne. On veille à charger l'éprouvette sans à-coup afin de limiter l'endommagement pouvant intervenir si le poids est lâché de haut. Les 8 lignes sont mises en charges une à une, les essais couplés sont lancés. Puis durant toute la période des essais couplés, les éprouvettes du banc bleu sont périodiquement enlevées et pesées, afin d'évaluer la prise en eau durant l'essai et la comparer avec celle d'une éprouvette non chargée (éprouvette suiveuse). Il a été décidé d'effectuer 6 cycles de charge/décharge pendant la période des essais couplés (2 mois) afin d'avoir suffisamment de points pour potentiellement voir une évolution de comportement diffusif, sans pour autant trop perturber les mesures et rendre le traitement de données trop complexe et nécessitant un possible grand nombre d'hypothèses difficilement vérifiables.

La pesée et les opérations réalisées à chaque cycle durent environ 30 min, pour décharger tous les bras des deux bancs, peser les loops et recharger les bras, tout en relançant l'acquisition sur les deux centrales. On considère cette période suffisamment courte pour ne pas considérer de phase de relaxation significative dans ces essais couplés.

### 3.3. Résultats de l'étude du couplage hygromécanique

Cette partie est dédiée aux résultats obtenus sur les loops, à la fois de la part des bancs d'essais à travers l'instrumentation mise en place (jauges et capteurs de déplacement), et à travers une étude gravimétrique couplée à un chargement mécanique.

### 3.3.1. Fluage sur loop en air

La Figure V - 28, rend compte des essais de fluage réalisés sur loops en air pour 2 niveaux de chargement. Pour chaque essai en air, 4 loops ont été testés sur lesquelles 2 jauges ont été placées afin de relever les niveaux de déformation sur les deux faces de l'éprouvette. On obtient ainsi 8 courbes se lisant par paire. Par exemple, pour le palier  $P_3$  les deux courbes bleu foncées correspondent chacune à une face de l'éprouvette.

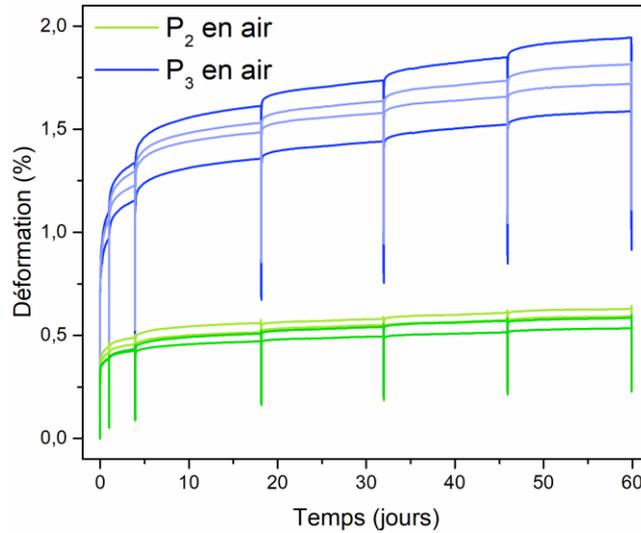


Figure V - 28 : Essais de fluage en air (BJ4) sur éprouvettes loop  $[+/-45]_3$  non vieilles ( $T_0$ )

On observe une différence de comportement marquée entre ces deux paliers de chargement. Si l'évolution de la déformation pour  $P_2$  est très faible compte tenu de la plage de temps étudiée, on a à l'inverse une forte augmentation de la déformation pour  $P_3$ . Par ailleurs, il est intéressant de noter l'intérêt d'avoir placé des jauges sur chaque face de l'éprouvette. En effet, si lors des essais de traction, un comportement similaire a été relevé sur les deux faces, lorsque l'on vient solliciter le matériau pendant plusieurs mois, on peut observer des écarts. Par la suite, et notamment pour les comparaisons entre essais en air et en immersion, on se permettra de travailler avec la moyenne de la déformation des 2 faces.

A partir de ces essais, on a analysé les niveaux de déformation résiduelle, présentés sur la Figure V - 29. Ces mesures doivent être étudiées avec précaution et ne doivent notamment pas être directement comparées avec celles présentées dans le chapitre 4. En effet, à la différence des essais incrémentaux, les essais de fluage ne présentent pas de phase de recouvrance significative à l'inverse des essais temps court.

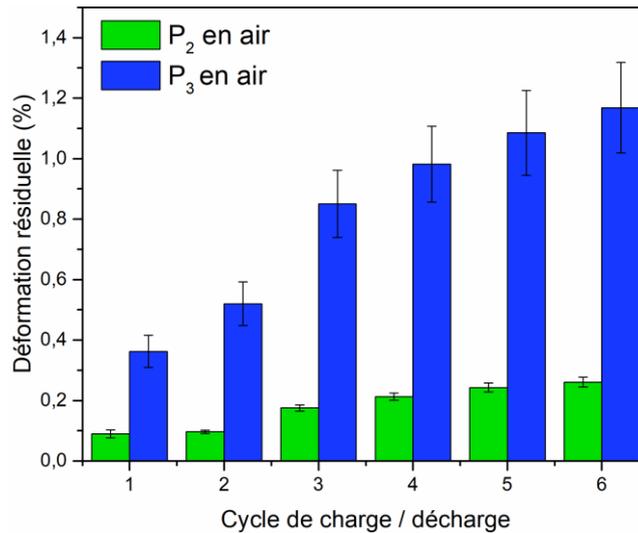


Figure V - 29 : Evaluation de la déformation résiduelle des loops après chaque décharge (instantanée)

Chaque barre de l'histogramme correspond à une moyenne de 4 mesures réalisées sur 2 éprouvettes. On obtient des niveaux de déformation après décharge instantanée importants, qui atteignent jusqu'à 50% de ceux obtenus en phase de charge pour le palier 3.

### 3.3.2. Fluage sur loop en immersion

Les essais de fluage sur loop en immersion ont été réalisés en même temps que les essais de fluage sur loop en air. Des temps identiques d'essais ont été choisis de manière à ce que les conditions d'études puissent être comparables. Rappelons que ces mesures de déformation proviennent des capteurs de déplacement placés au bout de chaque ligne de mesure, alors que les déformations d'essais en air proviennent de jauges collées sur les loops. Ces mesures de déformations sont exposées sur la Figure V - 30.

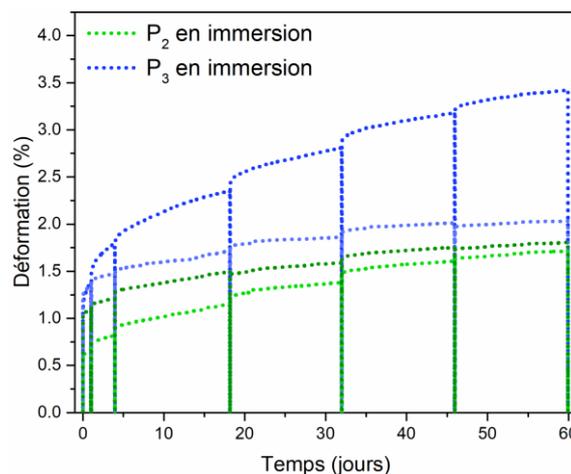


Figure V - 30 : Essais de fluage sur éprouvettes loops en immersion

On observe des niveaux de déformation plus élevés en immersion qu'en air. Par ailleurs, les mesures semblent être plus dispersées, notamment pour le palier de charge le plus élevé. Ces dispersions peuvent être expliquées par plusieurs facteurs : la mise en œuvre expérimentale des

loops entraînant des orientations de fibres légèrement différentes d'une plaque à une autre ; la rigidité des lignes de mesures, supposée parfaitement identique d'un bras à un autre ; l'exactitude des poids appliqués en bout de ligne. Les mesures en air et en immersion ont par la suite été comparées, comme pour les éprouvettes classiques, sur la Figure V - 31.

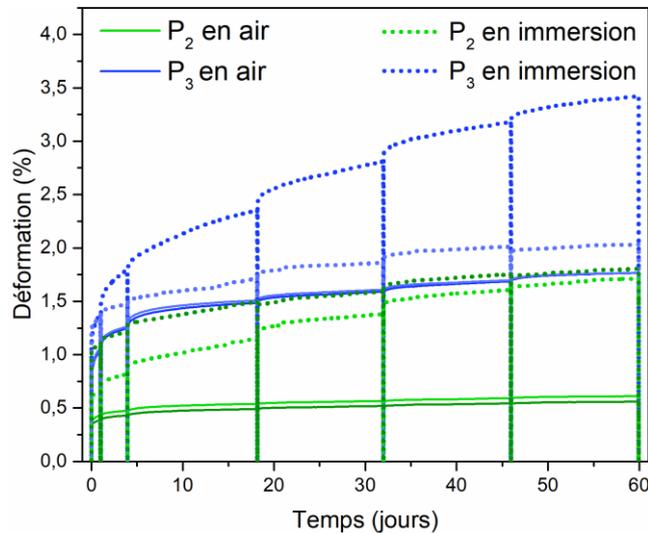


Figure V - 31 : Comparaison entre essais de fluage sur éprouvettes loops en air et en immersion

Le premier constat à relever est la différence de niveaux de déformation obtenus entre les essais en air et en immersion. Pour le palier 2, on passe de 0,5% à 1,5% de déformation longitudinale entre les essais en air et en condition humide, au bout de 2 mois de fluage. Pour le palier 3, on passe de 1,5% à 2,5% (en moyenne) de déformation. Notons que le seul fait d'effectuer les essais en immersion conduit à des niveaux de déformation similaires pour des éprouvettes sollicitées à 1200 N de moins. Des essais de répétabilité (plus de 2 éprouvettes) auraient ici été bénéfiques pour quantifier avec plus de précision les écarts existant entre les 2 milieux étudiés et plus particulièrement pour le palier 3 pour lequel la variabilité rend difficile une interprétation solide des résultats. Cependant, les résultats de l'étude du fluage à long terme sur éprouvettes parallélépipédiques, exposées dans la première section de ce chapitre, permettent de conforter les évolutions de comportement en fluage observées sur les loops.

La valeur ajoutée de ces essais est d'observer à la fois l'évolution du comportement mécanique, et le comportement diffusif, présenté sur la Figure V - 32. Si la mesure déportée de la déformation à travers l'utilisation de capteurs de déplacement placés en dehors de l'enceinte, nécessite d'émettre des hypothèses sur la lecture des valeurs de déformation, elle permet de ne pas affecter le comportement diffusif de l'éprouvette durant les 60 jours d'essai. Ainsi, en parallèle du suivi gravimétrique régulier réalisé sur les éprouvettes loops suiveuses, les éprouvettes du banc d'essais ont été momentanément pesées entre chaque cycle de charge/décharge.

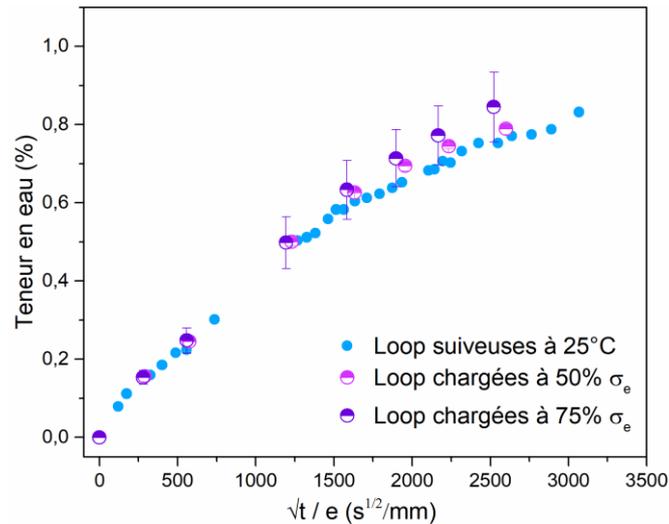


Figure V - 32 : Evolution de la teneur en eau en fonction du chargement appliqué et du temps

Trois séries de mesures sont présentées. Pour les loops suivies, représentées en bleu clair, les valeurs sont une moyenne des 3 éprouvettes immergées à 25°C, également présentées sur la Figure V - 19. A ces mesures sont comparées les teneurs en eau des éprouvettes placées sur le banc bleu et chargées mécaniquement à P<sub>2</sub> (50% de  $\sigma_e$ ) et P<sub>3</sub> (75% de  $\sigma_e$ ) apparaissant respectivement en rose et violet. On constate que la teneur en eau augmente avec la charge. C'est un constat cohérent avec les travaux de Perreux et al [12][13] ou de Humeau [4] comme observé sur la Figure V - 33.

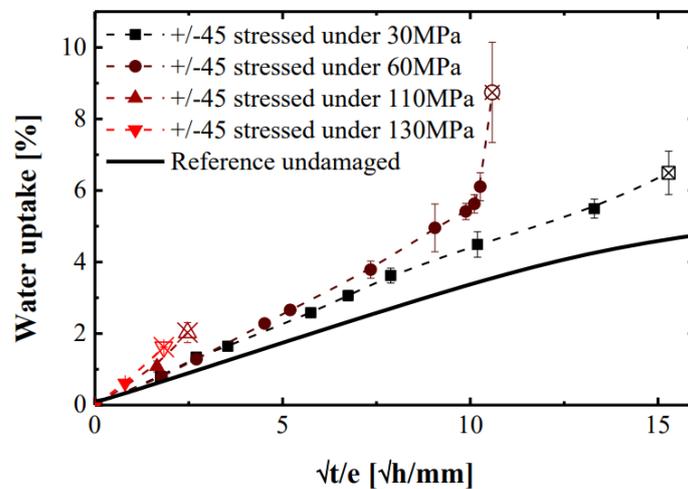


Figure V - 33 : Suivi gravimétrique d'éprouvettes de carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> sous chargement mécanique [4]

Dans ses travaux, Humeau s'était intéressé principalement à l'action d'un chargement mécanique ou pression hydrostatique, sur l'évolution de la teneur en eau, sur des matériaux identiques. Une augmentation du coefficient de diffusion est observé comme dans les travaux de Marom et al [14] et de Neumann et al [15]. Le fait d'étudier conjointement la déformation et la teneur en eau nous a contraints à rester dans un cadre viscoélastique dans un premier temps. A partir des mesures exposées sur la Figure V - 32, le comportement diffusif a été identifié afin de quantifier les évolutions due aux chargements mécaniques. Les paramètres du modèle de

Fick sont présentés dans le Tableau V - 7. Notons que la saturation n'ayant été atteinte, on a fixé arbitrairement  $C_{sat}$  à 0,9% et cherché à identifier le coefficient de diffusion  $D$ .

Tableau V - 7 : Propriétés diffusives identifiées sur loops suiveuses et loops chargées – (\* : valeur fixée arbitrairement)

<b>Non chargé</b>	D (m <sup>2</sup> /s)	1,09.10 <sup>-13</sup>
	$C_{sat}$ (%)	0,9*
<b>Chargé à P<sub>2</sub></b>	D (m <sup>2</sup> /s)	1,36.10 <sup>-13</sup>
	$C_{sat}$ (%)	0,9*
<b>Chargé à P<sub>3</sub></b>	D (m <sup>2</sup> /s)	1,48.10 <sup>-13</sup>
	$C_{sat}$ (%)	0,9*

Là encore, il est nécessaire de prendre des précautions quant aux valeurs des paramètres identifiés puisque la diffusion n'est pas finie. Pour autant, si l'on fixe la valeur de  $C_{sat}$ , on observe une augmentation du coefficient de diffusion en accord avec l'augmentation de la charge appliquée. En effet, on constate un accroissement du coefficient de diffusion de 25% pour le palier P<sub>2</sub> par rapport aux éprouvettes non chargées, et de 36% pour le palier P<sub>3</sub>, toujours par rapport aux éprouvettes de référence.

A la suite de cette première série d'essais, il a été décidé de poursuivre cette étude en sollicitant mécaniquement des éprouvettes ayant été en immersion durant ces 2 mois. Ces éprouvettes ont été pesées régulièrement durant les 2 premiers mois (moins fréquemment que les suiveuses) puis placées sur les bancs d'essais.

Afin d'observer des différences de comportement plus marquées, des niveaux de chargement supérieurs ont été appliqués. Ainsi, si le palier P<sub>3</sub> a été conservé afin de garder un élément de comparaison, un palier supérieur (P<sub>5</sub>), à 100 MPa a été choisi. On se focalisera sur l'étude diffusives ici, suite à des coupures répétitives sur les centrales d'acquisition. Ces mesures sont présentées sur la Figure V - 34.

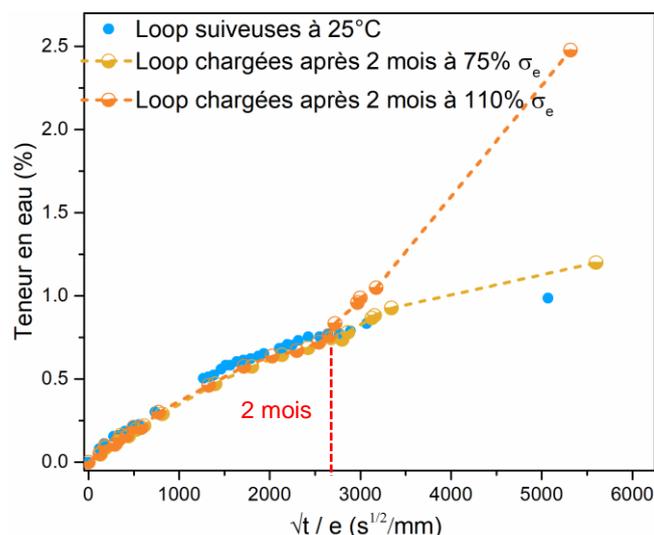


Figure V - 34 : Evolution de la teneur en eau en fonction du chargement appliqué et du temps

Une évolution nette du comportement diffusif est observée dès les premiers instants du chargement mécanique au bout de deux mois, et là encore dépend du niveau de chargement. On constate également une réelle transition dès l'application du chargement supérieur à la limite élastique. Ainsi, si des similarités peuvent être établies d'un point de vue mécanique entre comportement hygro-viscoélastique de la résine et du composite biaxial, on constate une réelle dépendance du chargement sur la prise en eau qui est activée dès lors de l'application d'une sollicitation externe importante.

## 4. Conclusion du chapitre

Ce cinquième chapitre, composé de deux études principales, s'intéressait au comportement en fluage à long terme et au couplage hygromécanique appliqués aux matériaux composites biaxiaux à travers des caractérisations sur des éprouvettes classiques et sur des éprouvettes loops, spécifiquement conçues pour ces essais.

Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur le comportement en fluage pour une échelle de temps supérieure à celle proposée dans le chapitre précédent. Ainsi, il nous a été possible d'étudier l'influence de la diffusion de l'eau pendant sa phase transitoire sur le comportement viscoélastique et réciproquement. Des comparaisons d'essais en air et en immersion ont alors été proposées et exploitées et une discussion autour des contributions hygroscopiques et viscoélastiques dans la déformation totale mesurée a été menée. Il s'avère que si la part hygroscopique est importante pour la résine, et notamment à faible chargement, pour le composite, cette dilatation hygroscopique est négligeable et c'est l'évolution des propriétés viscoélastiques qui va dicter son comportement en fluage.

Une modélisation viscoélastique a également été proposée en se basant sur les travaux analytiques détaillés dans le chapitre précédent. Il a été intéressant de constater la différence de comportement en fluage à long terme où pour les essais en air, on ne constate pas de stabilisation de la vitesse de déformation, alors que pour les essais en immersion, dès les premiers jours, on peut assimiler le comportement en fluage à un modèle de Maxwell caractérisé par un écoulement visqueux constant.

Pour aller plus loin, une analyse de la prédiction du comportement à long terme a été proposée en mettant en lumière la difficulté d'extrapoler des résultats obtenus sur une courte période (i.e. fluage d'une heure) à des temps bien supérieurs. En effet, l'extrapolation des données obtenues sur une courte période et estimées sur de plus longs temps à partir d'un modèle de Burgers peut conduire à une surestimation erronée de la déformation longitudinale. Toutefois, le comportement en fluage semble pouvoir être très correctement modélisé sans avoir recours à toutes les données de l'essai : il a en effet été constaté que 2 à 3 semaines d'essai étaient nécessaires pour modéliser puis prédire le comportement en fluage sur une période de 2 mois.

Enfin une large étude consacrée à la compréhension du couplage hygro-mécanique, appliquée aux éprouvettes innovantes oblongues, également appelées loop, a été menée. Des caractérisations découplées (diffusives et mécaniques en quasi-statique) ont été réalisées afin de justifier leur utilisation et de pouvoir les comparer à des éprouvettes classiques. Puis, les essais couplés ont été présentés en comparant les comportements en fluage en air et en immersion ont été exposés, en lien avec les évolutions diffusives. Nous avons observé une accélération légère mais significative de la diffusion de l'eau avec l'intensité du chargement imposé alors que le comportement en fluage est lui fortement impacté. Si ce chapitre a apporté de nombreuses réponses quant aux essais in-situ et à la modélisation du comportement en fluage à long terme, qui représentent des points clés de la compréhension du couplage hygro-mécanique, il reste néanmoins beaucoup de questions et de verrous qui sont présentés par la suite. Une critique de ce chapitre et plus globalement de ces travaux de thèse est donc proposée.

## Références bibliographique du chapitre 5

- [1] M. J. Adamson, “Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials,” *J. Mater. Sci.* 15, pp. 1736–1745, 1980.
- [2] G. Ibrahim, “Comportement hygromécanique de tubes composites obtenus par enroulement filamentaire en immersion et soumis à différentes températures,” 2017.
- [3] C. Humeau, “Contribution to the study of coupling between moisture diffusion and mechanical stress, in high performance marine materials,” 2017.
- [4] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 94–104, Apr. 2018.
- [5] C. Humeau, P. Davies, and F. Jacquemin, “Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 90–98, 2016.
- [6] K. V. Rao, G. S. Ananthapadmanabha, and G. N. Dayananda, “Effect of Cross-linking Density on Creep and Recovery Behavior in Epoxy-Based Shape Memory Polymers (SMEPs) for Structural Applications,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 12, pp. 5314–5322, Dec. 2016.
- [7] D. A. Castello, · L A Borges, · V O B Santos, · B G Soares, · S A Martins, and · A A Silva, “A general approach for viscoelastic model validation applied on the analyses of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene,” *Springer*, vol. 39, no. 3, pp. 993–1007, Mar. 2017.
- [8] M. Zehsaz, F. Vakili-Tahami, and M. A. Saeimi-Sadigh, “Modified creep constitutive equation for an epoxy-based adhesive with nonlinear viscoelastic behavior,” *J. Strain Anal. Eng. Des.*, vol. 50, no. 1, pp. 4–14, Jan. 2015.
- [9] J. Lagarias, J. Reeds, M. Wright, P. W.-S. J. on optimization, and undefined 1998, “Convergence properties of the Nelder--Mead simplex method in low dimensions,” *SIAM*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147.
- [10] M. W. Keller, B. D. Jellison, and T. Ellison, “Moisture effects on the thermal and creep performance of carbon fiber/epoxy composites for structural pipeline repair,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 1173–1180, Feb. 2013.
- [11] A. Winistoerfer, “Development of non-laminated advanced composite straps for civil engineering applications,” 1999.
- [12] D. Perreux, C. Suri, D. Varchon, and C. Oytana, “Endommagement mécanique de matériaux composites. Rôle sur les propriétés hygrothermiques,” pp. 7–9, 1992.

- [13] D. Perreux and C. Suri, "A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 9–10, pp. 1403–1413, Jan. 1997.
- [14] G. Marom and L. J. Broutman, "Moisture penetration into composites under external stress," *Polym. Compos.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–136, 1981.
- [15] S. Neumann and G. Marom, "Prediction of Moisture Diffusion Parameters in Composite Materials Under Stress," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 68–80, 1987.

## CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES D'ÉTUDES

Ces travaux de thèse se sont portés sur l'étude d'une résine époxy et de matériaux composites associés à cette résine, destinés à une utilisation en milieu marin pour des applications pales (éoliennes, hydroliennes) ou coques (navires). Cette conclusion a pour but de mettre en avant les principaux résultats obtenus pour chaque chapitre et de souligner les pistes qui doivent être étudiées à l'avenir et qui n'ont pu être abordées dans ces travaux.

Dans un premier temps, l'étude hygro-élastique a mis en lumière le comportement diffusif et la dilatation hygroscopique des matériaux d'études. Si deux modèles diffusifs ont été retenus pour simuler la cinétique de diffusion, il faut avant tout retenir que les processus de diffusion peuvent possiblement différer entre résine et composites à cause de la présence de fibres hydrophobes d'une interface fibre/matrice pouvant présenter une affinité différente avec les molécules d'eau. Un vieillissement prolongé peut d'ailleurs conduire à une décohésion fibre/matrice, pouvant donner lieu à la création de macroporosités, canaux préférentiels de diffusion. D'autre part, la dilatation hygroscopique a été caractérisée pour les matériaux d'études dans les sens longitudinaux et hors-plan. Pour la résine, un comportement identique a été remarqué quelle que soit la condition hygrothermique, suggérant ainsi que la dilatation est indépendante de l'environnement et ne dépend que de la quantité d'eau contenue dans le matériau. Une analyse de la dilatation hors plan a également été proposée. Si celle-ci est naturellement isotrope pour la résine, ce n'est pas le cas pour les composites qui présentent une dilatation hors plan beaucoup plus importante que dans le sens longitudinal. Cet écart peut s'expliquer notamment par la présence de ZRR (Zones Riches en Résines) à l'interpli favorisant la dilatation dans l'épaisseur des matériaux composites, moins contraintes par les fibres. L'étude hygro-élastique a également permis d'étudier la sensibilité des matériaux au vieillissement humide (immersion et air humide). Si le module élastique a peu été affecté, la limite élastique et la déformation à rupture, notamment pour la résine et les composites biaxiaux, ont été impactées. Des conditions hygrothermiques cycliques auraient ici été intéressantes à étudier afin d'étudier le comportement de certains paramètres hygro-élastiques ( $E$ ,  $D$ ,  $\beta^h$ ) après plusieurs cycles pour mettre en évidence la réversibilité des phénomènes engendrés.

L'aspect viscoélastique a largement été abordé dans ces travaux, à travers des caractérisations expérimentales et numériques du comportement en fluage des matériaux époxydiques considérés toujours en lien avec la diffusion d'eau. D'abord, il a été choisi de travailler sur des temps courts où le temps d'essai était bien inférieur aux phénomènes de diffusion. Une large campagne expérimentale a permis de générer une base de données importante en termes de niveaux de chargement et temps de vieillissement. Si des analyses de la déformation résiduelle et des boucles d'hystérésis, en lien avec le vieillissement, ont apporté des résultats intéressants, les caractérisations en tomographie ne se sont pas montrées aussi fructueuses. En restant sur des considérations viscoélastiques, une étude analytique importante a été menée pour modéliser le comportement en fluage de la résine époxy LY556 et du composite carbone/époxy [+/-45]<sub>6</sub> associé à cette résine. Le modèle de Burgers retenu pour cette étude a permis d'apporter de nombreux résultats, à travers une analyse de l'influence du vieillissement sur les paramètres du modèle. Ce modèle présente l'avantage d'avoir peu de paramètres et de représenter avec

justesse le comportement en fluage de la résine et du composite biaxial. Il a été mis en avant que la viscosité des matériaux époxydiques étudiés présentait une sensibilité importante au chargement appliqué et à la diffusion d'eau, dès les premiers jours d'immersion. Pour appuyer ce dernier point, il serait judicieux de multiplier les essais dans les deux premiers mois de vieillissement afin d'affiner le comportement des différents paramètres du modèle. On a en effet constaté une évolution rapide des propriétés viscoélastiques. Il faudrait donc multiplier les essais (au bout d'une semaine, 2 semaines, 3 semaines, etc.) afin de mieux caractériser cette évolution rapide des propriétés viscoélastiques. Néanmoins, on peut noter que ce modèle permet de représenter (et prédire) correctement des comportements en fluage pour des cas de chargement et de vieillissement différents. Enfin, ce modèle a également pu être transposé sous Abaqus© pour la résine afin d'étudier les champs hygro-viscoélastiques locaux. Si des travaux peuvent être entrepris pour mieux prendre en compte la dépendance des propriétés au vieillissement notamment à travers l'utilisation d'UMAT, sur une échelle de temps d'essai mécanique courte, on obtient des résultats intéressants sans prise en compte de couplage au sens fort. Ces analyses par éléments finis ont notamment permis de simuler des essais de fluage en phase de diffusion transitoire générant des profils de déformation hygroscopiques hétérogènes, combinés à une action mécanique. Il a ici été mis en avant dans les études numériques que la déformation hygroscopique est un paramètre fortement non négligeable puisqu'elle peut être du même ordre de grandeur que les déformations engendrées par une action mécanique seule.

Enfin, l'étude du couplage hygromécanique dans le cadre de ce projet s'est achevée sur l'étude du comportement en fluage à long terme des matériaux considérés (résine et carbone/époxy [+/- 45]<sub>6</sub>). L'originalité de cette étude réside tout d'abord dans la durée des essais réalisés sur les éprouvettes normées. Mener des essais parallèlement en air et en immersion a permis de mettre en évidence un premier couplage fort avec des différences de comportement marquées entre les essais en air et en immersion. Si pour la résine et pour le composite, un accroissement de la déformation est visible pour les essais en immersion, il a été mis en évidence que les facteurs conduisant à cette modification de comportement entre air et eau n'avaient pas le même poids. Si la dilatation hygroscopique longitudinale contribue à une grande partie de l'augmentation de la déformation pour la résine en immersion, pour le composite biaxial il semblerait que la modification du comportement viscoélastique soit majoritaire. Un point clé de ces travaux a également été de mener une étude sur la validité de l'extrapolation du comportement en fluage des temps courts vers des temps plus longs. Derrière cette étude reviennent très fréquemment les notions de durée de vie des structures en environnement marin et le besoin d'outils prédictifs pour mieux appréhender le couplage hygromécanique à long terme. Beaucoup de verrous se posent encore autour de cette thématique. En effet, nous avons mis en avant qu'il était délicat voire impossible de prédire avec justesse le comportement en fluage à long terme à partir d'essais de courte durée, tout du moins avec la méthodologie retenue dans ces travaux. Si dans la littérature beaucoup d'auteur(e)s se tournent vers les principes de superposition temps-température ou temps-température-contrainte, notamment avec des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA), il se pose généralement des problèmes d'échantillonnages lorsque l'on travaille à l'échelle du composite. Cette étude du couplage hygro-mécanique a également été réalisée à travers l'utilisation de dispositifs et d'éprouvettes innovantes. En effet, il a été possible à l'aide d'un seul et même essai de plusieurs mois d'étudier les couplages entre les

aspects diffusif et mécanique au travers d'essais de fluage en immersion (et en air) sur des éprouvettes innovantes, dites loops, pesées ponctuellement. Si tout essai novateur apporte au moins autant de questions que de réponses, l'utilisation de ces loops dans ces travaux a permis de se réapproprier d'anciens travaux de la littérature notamment sur la thématique de la dépendance de la diffusion à un chargement mécanique, tout en apportant la connaissance des essais in-situ validés par des éprouvettes conventionnelles dans la première partie du chapitre.

Les différentes études menées dans les trois derniers chapitres permettent également de relever les points qui n'ont pas pu être abordés et qui pourraient être pertinents à étudier par la suite.

Dans le troisième chapitre, une étude diffusif a été proposée mais on a constaté que la saturation n'était pas atteinte pour les conditions humides inférieures à 60°C. Ainsi, les paramètres identifiés pour les modèles diffusifs de Fick ou Dual-stage Fick devraient encore être affinés à l'aide de mesures gravimétriques supplémentaires si l'on cherche à simuler le comportement hygromécanique au-delà des données présentées dans ce document. Des essais gravimétriques sur film (en diminuant drastiquement l'épaisseur) auraient pu être proposés pour tendre plus rapidement vers l'état saturé. Toutefois, d'autres problématiques seraient apparues comme la validité des tests mécaniques sur des échantillons d'une si faible épaisseur ou encore la pertinence des paramètres diffusif obtenus si utilisés pour des simulations avec des géométries plus massives. En outre, si des analyses par DVS ont été réalisées, de fortes dispersions dans les mesures nous ont poussés à ne pas les présenter dans ce manuscrit. Pour les composites, si une étude gravimétrique sur film n'est pas réalisable, étudier la diffusion pour différentes épaisseurs d'échantillons (2 plis, 4 plis, 6 plis) aurait été intéressant afin d'obtenir des teneurs à saturation. Par ailleurs, une étude de la fissuration d'échantillons de composites, préalablement polis puis placés à différentes températures, aurait été intéressante pour mieux comprendre à quel instant de la diffusion des évolutions microstructurales apparaissent (fissuration notamment). En effet, l'hypothèse de l'accélération de la diffusion notamment à 60°C en immersion, due à des microfissurations à l'interface fibre/matrice aurait mérité vérification afin de déterminer si ces fissures étaient bien la cause principale de ce changement de cinétique. Concernant les essais mécaniques quasi-statiques, une future étude avec des conditions environnementales cycliques semble être intéressante à mener sur les différents matériaux testés pour mettre en lumière à la fois l'évolution des paramètres hygro-élastiques et confirmer l'hypothèse de la plastification, phénomène de dégradation réversible de la matrice.

Dans le quatrième chapitre, des essais mécaniques de fluage ont été proposés. Pour autant, d'autres séquences de fluage auraient mérité toute notre attention. Par exemple, des essais mécaniques de fluage jusqu'à rupture auraient été intéressants afin de proposer une étude de la tenue en fluage en lien avec le vieillissement. Ceci aurait notamment permis de mieux comprendre l'influence de l'immersion prolongée sur la durée de vie de matériaux ou structures composites. D'un point de vue modélisation, si ces travaux se sont limités au cadre de la viscoélasticité, d'autres étapes progressives peuvent être envisagées en commençant par des modèles viscoélastiques non linéaires, puis en abordant la viscoplasticité pour des niveaux de chargement plus élevés. De plus, si nous nous sommes concentrés sur des phases de fluage en

traction uniquement, la recouvrance sera également à mieux étudier pour représenter des séquences cycliques, représentatives des conditions réelles.

Un travail conséquent reste à également à poursuivre pour effectuer des simulations numériques sur les composites. En effet, si l'on s'est ici concentré sur un matériau isotrope (résine époxy), pour les composites, la complexité réside dans l'hétérogénéité de ces matériaux pour lesquels il est peu évident de prendre en compte la viscoélasticité de la matrice alors que les fibres présentent un comportement fragile élastique. Il serait donc nécessaire de définir les différents constituants (matrice et fibres), mais également les propriétés de l'interface fibre/matrice afin de mieux simuler des gradients de contraintes induits par une diffusion d'eau et/ou un chargement mécaniques. Cette étape est délicate car l'interface fibre/matrice est difficile à caractériser (dimensions, gradient de propriétés...) et reste un verrou à lever. De plus, des stratégies de changement d'échelle devront être associées afin de déterminer les propriétés effectives ou apparentes utilisables pour des calculs à des échelles supérieures (échelle ingénieur par exemple). Enfin, l'utilisation d'UMAT est essentielle pour définir l'évolution du comportement hygro-viscoélastique pour chacun des constituants en fonction de la teneur en eau et des chargements appliqués.

Enfin, le dernier chapitre a soulevé beaucoup de questions, concernant les essais de fluage sur éprouvettes classiques et éprouvettes loops. Tout d'abord, l'étude de la transition entre essais fluage temps court/temps long a été réalisée à partir d'un seul modèle viscoélastique. On pourrait envisager d'utiliser la base de données conséquente établie durant ces travaux pour utiliser d'autres modèles viscoélastiques, plus complexes permettant de prendre en compte une physique plus riche (couplage, non-linéarité, etc.). Par ailleurs, il a été mis en avant sur les essais temps long en air qu'une mauvaise régulation en température pouvait engendrer des perturbations sur l'analyse : il sera nécessaire de pouvoir une solution permettant d'isoler thermiquement ces essais. Pour les éprouvettes loops, on a vu qu'un manque de recul sur les données gravimétriques était à relever pour analyser le comportement diffusif en lien avec le chargement imposé. Il aurait été intéressant également de poursuivre et d'appliquer notre étude viscoélastique au comportement en fluage des éprouvettes loop, pour proposer, au même titre que pour les éprouvettes classiques, une analyse de la transition du fluage temps court au temps long et de fait, proposer des essais de fluage temps court sur éprouvettes loop.



---

**Titre :** Etude du couplage entre diffusion d'eau et comportement mécanique de matériaux composites en milieu marin

**Mots clés :** Vieillissement des matériaux composites ; diffusion d'eau ; couplage hygro-mécanique

**Résumé :** Les matériaux composites sont fréquemment retrouvés dans le secteur naval et dans les énergies marines renouvelables respectivement pour des applications coques et pales, ayant pour avantages principaux un gain de poids et une résistance à la corrosion vis-à-vis des matériaux métalliques. Cependant leur comportement mécanique à long-terme est encore peu maîtrisé lorsque l'on aborde les notions de couplage hygro-mécanique. Le premier chapitre de ce manuscrit vise à poser le contexte industriel et scientifique qui gravite autour de ce projet. Le second chapitre expose la méthodologie d'étude et les dispositifs expérimentaux utilisés pour répondre aux problématiques scientifiques explicitées

précédemment. Le troisième chapitre présente les comportements diffusifs et mécaniques de manière distinctes, avant d'étudier l'influence du vieillissement en milieu humide sur le comportement mécanique quasi-statique. Le chapitre suivant introduit la notion de viscoélasticité en étudiant expérimentalement et numériquement le fluage de matériaux époxy renforcés ou non par des fibres synthétiques, à l'état sec mais également à l'état vieilli. Enfin, ce manuscrit recense les travaux menés autour du fluage à long-terme *in-situ* pour examiner le couplage hygromécanique sur des éprouvettes spécifiques utilisées sur des bancs d'essais innovants.

---

**Title :** Study of the coupling between water diffusion and mechanical behavior of composite materials in marine environment

**Keywords :** Composite materials ageing ; water diffusion ; hygro-mechanical coupling

**Abstract :** Composite materials are frequently found in the naval and renewable marine energy sectors for hull and blade applications respectively, having for main advantages a weight saving and a corrosion resistance compared to metallic materials. However, their long-term mechanical behavior is still poorly understood when dealing with the notions of hygro-mechanical coupling. The first chapter of this manuscript aims at setting the industrial and scientific context of this project. The second chapter presents the study methodology and the experimental devices used to investigate the scientific problems explained above.

The third chapter presents the diffusive and mechanical behaviors separately, before studying the influence of aging in wet environment on the quasi-static mechanical behavior. The next chapter introduces the notion of viscoelasticity by studying experimentally and numerically the creep of epoxy materials reinforced or not by synthetic fibers, in both dry and aged states. Finally, this manuscript exposes the work carried out on the long-term creep in water to examine the hygro-mechanical coupling on specific specimens used on innovative test benches.