



HAL
open science

Étude du vieillissement de pièces en matériaux composites à matrice organique de moteurs d'aéronefs et de ses conséquences sur leur réparation collée

Camille Gillet

► To cite this version:

Camille Gillet. Étude du vieillissement de pièces en matériaux composites à matrice organique de moteurs d'aéronefs et de ses conséquences sur leur réparation collée. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022. Français. NNT : 2022INPT0043 . tel-04247449

HAL Id: tel-04247449

<https://theses.hal.science/tel-04247449v1>

Submitted on 18 Oct 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse

Présentée et soutenue par :

Camille GILLET

le Mardi 21 Juin 2022

Étude du vieillissement de pièces en matériaux composites à matrice organique de moteurs d'aéronefs et de ses conséquences sur leur réparation collée

École doctorale et discipline ou spécialité :

École Doctorale SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

Unité de recherche :

Laboratoire Génie de Production (LGP) – INP-ENIT

Directeurs de Thèse :

Valérie NASSIET – Professeure des Universités – LGP. INP-ENIT (Directrice)

Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR – Maîtresse de conférences – LGP. INP-ENIT (Co-encadrante)

Membres du jury :

Frédéric LACHAUD – Professeur des Universités – ICA. ISAE SUPAERO (Président du jury)

Stéphane BENAYOUN – Professeur des Universités – LTDS. École Centrale Lyon (Rapporteur)

Emmanuel RICHAUD – Professeur des Universités – PIMM. ENSAM Paris (Rapporteur)

David BIGAUD – Professeur des Universités – LARIS. Université d'Angers (Examinateur)

Arnaud PONCHE – Maître de conférences HDR – IS2M. Université de Haute-Alsace (Examinateur)

Fabienne PONCIN-EPAILLARD – Directrice de recherche – IMMM. CNRS (Examinatrice)

Tatiana TCHALLA – Ingénieure R&T – Safran Aircraft Engines (Invitée)

Remerciements

Le présent mémoire vient conclure mon doctorat mais également l'ensemble de mon cycle universitaire. C'est en écrivant ces dernières lignes, que je me rends compte, avec beaucoup d'émotion et de nostalgie, de tout le chemin que j'ai parcouru depuis mon arrivée en première année post-bac à l'ENIT, il y a presque dix ans. Je peux ainsi réaliser que toutes ces années d'efforts, et particulièrement ces trois années et demi de thèse, n'auraient pas été possibles sans le soutien des personnes qui m'entourent et ont contribué à mon épanouissement personnel.

Ce travail de doctorat a été réalisé au sein du Laboratoire Génie de Production (LGP) de l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (INP-ENIT) et de l'entreprise Safran Aircraft Engines, à l'aide d'une bourse CIFRE. De ce fait, je tiens à remercier l'entreprise Safran Aircraft Engines pour m'avoir confié ce travail. Merci également de m'avoir ouvert les portes du LGP et m'avoir permis d'évoluer tant sur le côté scientifique qu'humain pendant toutes ces années.

Accomplir cette thèse n'aurait pas été possible sans celles et ceux qui m'ont accompagnée, chacun à leur façon. C'est pourquoi, j'exprime toute ma gratitude à Valérie Nassiet, ma directrice de thèse, Bouchra Hassoune-Rhabbour, mon encadrante de thèse, et Tatiana Tchalla, mon encadrante industrielle à Safran Aircraft Engines. Merci pour tous ces échanges scientifiques et pour l'investissement dont vous avez fait preuve dans l'accomplissement de ces travaux. Merci également pour votre confiance, votre soutien et votre bienveillance. Je remercie aussi Mathieu Charlas, qui est l'initiateur du projet de thèse au sein de Safran Aircraft Engines, avant de nous rejoindre à Tarbes. Merci également pour ton soutien, tes conseils et ton expertise, à Safran ou à Technacol. Je souhaite également remercier Fabienne Poncin-Epaillard pour son précieux apport scientifique et pour tout le temps qu'elle m'a accordé dans ce projet.

J'apporte ensuite tous mes remerciements aux membres du jury de ma soutenance, qui ont enrichi ma soutenance de discussions scientifiques constructives. Merci au professeur Frédéric Lachaud, pour avoir accepté d'être le président du jury. Je tiens également à remercier les professeurs Stéphane Benayoun et Emmanuel Richaud, rapporteurs, pour avoir pris le temps de relire avec un œil critique ce manuscrit et d'y apporter des remarques pointues et pertinentes. Je remercie aussi Arnaud Ponche et David Bigaud, examinateurs, pour vos questions qui témoignent de votre intérêt pour mon travail.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes du Laboratoire Génie de Production qui m'ont aidée dans ma thèse. Merci Amandine Abadie, pour ton aide dans tellement de manips, et pour ta patience dans la maintenance des enceintes climatiques. Merci aussi à Guillaume Morel, Jade Pécune et Nathalie Aubazac pour le soutien technique que vous m'avez apporté durant ma thèse. Je remercie également Foued Abroug, Joël Alexis, Yannick Balcaen, Marc Barrabès, France Chabert, Karl Delbé et Jean-Yves Paris, pour votre expérience et votre expertise, chacun dans votre domaine. Merci aussi à mes trois stagiaires : Wilfried Splawski (tes travaux étaient vraiment remarquables), mais aussi Florian Aguirre et Antonin Barbié.

Merci aussi au personnel de Technacol, notamment Mathieu Charlas que j'ai déjà cité, et Jérémy Fraisseix pour ton expertise et le travail d'équipe que nous avons effectué. Merci à Yannick Thebault et Djar Oquab, ingénieurs de recherche au CIRIMAT, pour les images MEB que vous m'avez faites. Je remercie également les autres membres du LGP et de l'ENIT pour leurs échanges, notamment : Bernard Archimède, Mourad Benoussaad, Agnès Boy-Dalverny, Éliane Casta, Pascale Chiron, Mathilde Courtès, Cécile de Barros, Jean Denape, François Grizet, Pascal Maffre, Kamal Medjaher, Esmeralda et Angelo Nunes, Sandra Saint-Genез, Marie Texeira, Amèvi Tongné et Hélène Welemanе.

L'ambiance au laboratoire ne serait pas ce qu'elle est sans tous ses doctorants et docteurs... De ce fait, merci à Laurence Bailly, Mahadev Bar, Achraf Belkhiri, Nassim Blin, Guillaume Carrière, Nicolas Chambrin, Julien Combettes, Farouk Frigui, Robin Guillon, Quentin Lagarde, Hassan Obeid, Sylvain Poupriy, Louis Rodriguez, Léopold Stampfer, Minh Nhât Tô, Anthony Ty et Olivier Tramis pour ces bons moments de convivialité.

Et bien évidemment, je pense très fort aux « *Lapinos* » pour toutes ces bonnes aventures, que ce soit au laboratoire, à Tarbes, *Chez Maël*, en randonnée, à la plage, ou aux quatre coins de l'Europe : Danilo Ambrosio, Fabio Ardiani, Margot Bonmatin, Yves Bresson, Martín Crespo, Marie Doumeng, Yassin Ezayani, Barbara Hortin, Pauline Mauvy, Nicolas Merlinge, Martín Mujica, Ayoub Tahiri, Ferhat Tamssaouet, Maël Thévenot, Guillaume Viné et Rabab Yassine. Je remercie aussi la team plus récente « *Cherche un nom* » : Océane Bérot ma coloc' de bureau, Delphine Quereilhac, Marcela Matus Aguirre, Lola Pinsard, Ajdin Sumic et Eric Velázquez. Merci pour tous ces souvenirs exceptionnels.

Merci aussi aux autres rencontres que j'ai faites pendant les cinq années d'études à l'ENIT, qui ont précédé la thèse. Je pense notamment à ma famille de l'école la *Mi-Fou-Chi* et ses membres, notamment Eva Cordelier *Mo'ko-viâh*, Paul Galabert *CHaî-P'r*, Romain Guélou *Beuh-g'zy*, Nicolas Lacaze *O'Padd*, Thomas Lafargue *Ceel'Heat*, Killian Lamotte *Do-sûh'baggi*, Clément Perrin *Skh'îP*, Ando Randriambololontsoa *Mor-fîh'N*, Antonin Soares *DesTop*, Mathilde Viguié *Fla(May)âh*. Je pense aussi à mon amie Chloé Paoletti pour tous nos bons souvenirs.

Je réserve la fin à ma famille, à qui j'exprime mes plus profonds remerciements. Merci à mes parents, Ludovic et Sophie, mon frère Quentin, ma soeur Éliса, ma grand-mère Léа, et Zelda pour votre amour inconditionnel, et sans qui je ne serais jamais arrivée au niveau de Docteurе.

Enfin mes dernières lignes sont destinées une seconde fois à Ferhat, qui n'a eu cesse de croire en moi et de m'encourager, en trouvant les mots justes. Merci pour ton soutien sans faille.

Je suis de ceux qui pensent que
la science est d'une grande
beauté. Un scientifique dans son
laboratoire est non seulement un
technicien : il est aussi un enfant
placé devant des phénomènes
naturels qui l'impressionnent
comme des contes de fées.

Marie Skłodowska-Curie

God made the bulk, the surface
was invented by the Devil.

Wolfgang Pauli

Table des matières

Remerciements	i
Production scientifique	xi
Introduction générale	1
1 Contexte général de l'étude	5
1.1 Contexte et étude préliminaire	5
1.2 Enjeux scientifiques et technologiques	13
2 Matériaux et Méthodes	15
2.1 Matériaux	15
2.1.1 Le matériau composite tissé 3D	15
2.1.2 La colle de réparation	17
2.2 Méthodes et techniques de caractérisation	19
2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19
2.2.2 Microscope électronique à balayage	19
2.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	20
2.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)	20
2.2.5 Analyse rhéologique par torsion rectangulaire	20
2.2.6 Profilométrie et microscopie optique	21
2.2.7 Mesure d'angle de contact	23
2.2.8 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	26
2.2.9 Test d'arrachage par plot collé	26
2.2.10 Essai de micro-rayage à charge progressive	27
2.2.11 Essai de dureté	28

2.3	Caractérisation des matériaux à l'état de réception	29
2.3.1	Caractérisation physico-chimique du matériau composite tissé 3D	29
2.3.2	Caractérisation chimique de la colle de réparation	34
3	Paramètres influençant la diffusion d'eau dans les polymères et matériaux composites à base d'époxy	37
I	Diffusion d'eau dans les matériaux composites à matrice époxy : état de l'art	38
3.1	Généralités sur les matériaux composites	39
3.1.1	Les matrices en époxy	39
3.1.2	Les renforts fibreux	42
3.1.3	Les charges et les additifs	45
3.2	Diffusion de l'eau	46
3.2.1	Physique de la diffusion	46
3.2.2	Modèles de diffusion	49
II	Paramètres influençant la diffusion d'humidité : étude statistique	54
3.3	Mise en place de l'étude	54
3.4	Statistique descriptive : étude de la dispersion	56
3.4.1	Comportement de diffusion	57
3.4.2	Type de pré-polymère époxy	59
3.4.3	Type de durcisseur	61
3.4.4	Présence de fibres	62
3.4.5	Procédé de fabrication	66
3.4.6	Conditions de vieillissement	67
3.4.7	Discussion	70
3.5	Analyse en composantes principales	71
3.5.1	Introduction à l'analyse en composantes principales	71
3.5.2	Standardisation des données	74

3.5.3	Résultats	76
3.5.4	Discussion	85
3.6	Conclusion	87
4	 Vieillissement hygrothermique des composites tissés 3D	91
I	Conséquences du vieillissement hygrothermique : état de l'art	92
4.1	Modifications physiques	92
4.1.1	Plastification	92
4.1.2	Gonflements hydroscopiques	93
4.1.3	Endommagement osmotique	94
4.1.4	Perte d'adjuvants et de particules	94
4.2	Modifications chimiques	96
4.2.1	Hydrolyse et coupures de chaînes	96
4.2.2	Oxydation lors du vieillissement hygrothermique	98
4.3	Altération des propriétés mécaniques	99
II	Vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D : étude expérimentale	102
4.4	Étude en immersion	103
4.4.1	Effets de l'épaisseur et de l'architecture du tissage 3D	103
4.4.2	Modifications morphologiques et chimiques	106
4.4.3	Impacts sur la température de transition vitreuse de la résine	109
4.4.4	Désorption	110
4.5	Effets de la température	113
4.6	Effets du taux d'humidité	115
4.7	Effet de l'orientation des fibres et comportement thermomécanique	121
4.8	Conclusion	126
5	 Caractérisation de l'état de surface des matériaux composites tissés 3D	129

I	État et traitements de surface : état de l'art	130
5.1	Généralités sur l'adhésion	130
5.1.1	Définition de l'adhésion	130
5.2	Traitements de surface	133
5.2.1	Généralités	133
5.2.2	Traitements de surface par plasma	135
5.2.3	Présentation des plasmas atmosphériques	137
5.2.4	Modification des surfaces	139
II	Effets des traitements de surface sur les matériaux composites tissés 3D : étude expérimentale	143
5.3	Étude comparative des traitements de surface sur échantillons neufs	144
5.3.1	Présentation des traitements de surface	144
5.3.2	Apports et comparaisons des traitements de surface	150
5.3.3	Discussion	160
5.4	Apports du traitement plasma atmosphérique sur échantillons vieillis : comparaison aux échantillons neufs	160
5.4.1	Topologie	161
5.4.2	Chimie de surface	162
5.4.3	Discussion	165
5.5	Conclusion	167
6	Caractérisation de l'interface matériau composite tissé 3D/colle	169
I	Évaluation mécanique de la qualité de la réparation collée : état de l'art	170
6.1	Réparation de la structure	170
6.1.1	Endommagement et contrôle de la structure	170
6.1.2	Réparations collées	172
6.2	Adhérence des assemblages	175
6.2.1	Définition de l'adhérence	175

6.2.2	Essais d'adhérence	177
6.2.3	Apport du plasma atmosphérique sur l'adhérence	186
6.2.4	Influence d'un vieillissement pré-collage	187
6.3	Durabilité des assemblages collés	188
II Caractérisation de la tenue mécanique des assemblages : étude expérimentale . .		190
6.4	Caractérisation de la colle vieillie	190
6.4.1	Cinétique de diffusion	190
6.4.2	Analyses thermomécaniques avant et après vieillissement	191
6.4.3	Analyses chimiques avant et après vieillissement	193
6.5	Essai de plot collé	194
6.5.1	Influence du vieillissement et du traitement pré-collage des assemblages collés	194
6.5.2	Durabilité des assemblages collés	197
6.5.3	Discussion	198
6.6	Essai d'adhérence par micro-rayage	200
6.6.1	Rayures sur les substrats de matériaux composites	201
6.6.2	Rayures sur les échantillons massifs de colle	205
6.6.3	Rayures sur les matériaux composites revêtus	207
6.6.4	Durabilité des composites revêtus	218
6.6.5	Discussion	222
6.7	Conclusion	226
Conclusion générale et perspectives		229
Annexes		235
Bibliographie		240

Production scientifique

Articles de journaux

- Gillet C., Hassoune-Rhabbour B., Poncin-Epaillard F., Tchalla T. et Nassiet V. (2022). Contributions of atmospheric plasma treatment on a hygrothermal aged carbon/epoxy 3D woven composite material. *Polymer Degradation and Stability*, 202, 110023.
- Gillet C., Tamssaouet F., Hassoune-Rhabbour B., Tchalla T. et Nassiet V. (2022). Parameters influencing moisture diffusion in epoxy-based materials during hygrothermal ageing - a review by statistical analysis. *Polymers*, 14 (14), 2832.

Article de conférence internationale avec comité de lecture

- Gillet C., Nassiet. V, Poncin-Epaillard F., Hassoune-Rhabbour B. et Tchalla T. (2022). Chemical behaviour of water absorption in a carbon/epoxy 3D woven composite. *Macromolecular Symposia*. Accepté.

Communications orales

- Gillet C., Nassiet. V, Poncin-Epaillard F., Hassoune-Rhabbour B. et Tchalla T. (2021) Bonded repairs - Effects of hygrothermal ageing and surface treatments on a 3D woven composite material, *6th International Conference on Adhesive Bonding (AB2021)*, Porto, Portugal.
- Gillet C., Nassiet. V, Poncin-Epaillard F., Hassoune-Rhabbour B. et Tchalla T. (2021) Chemical behaviour of water absorption in a carbon/epoxy 3D woven composite, *10th International Conference Times of Polymers and Composites (TOP Conference)*, Ischia, Italie.
- Gillet C., Nassiet. V, Poncin-Epaillard F., Hassoune-Rhabbour B. et Tchalla T. (2021) Effects of hygrothermal ageing and surface treatments on a repaired 3D woven composite material, *13th European Adhesion Conference (EURADH)*, Antibes, France.
- Gillet C., Nassiet. V, Poncin-Epaillard F., Hassoune-Rhabbour B. et Tchalla T. (2022) Contributions du plasma atmosphérique sur la résistance au micro-rayage d'un matériau composite revêtu de colle ayant subi un vieillissement pré-collage, *22^{èmes} Journées d'Études sur l'Adhésion (JADH)*, La Turballe, France. Accepté.

Poster de conférence

- Gillet C., Nassiet. V, Hassoune-Rhabbour B., Mérian T. et Abadie A. (2019) Étude de l'adhésion fibre/matrice d'un matériau composite expansé lors du moussage, *20^{èmes} Journées d'Études sur l'Adhésion (JADH)*, Annecy, France.

Liste des figures

1	Évolution du pourcentage massique de matériaux composites dans les structures des principaux modèles d'avion (graphique inspiré de EADS).	2
1.1	Moteur CFM 56 en coupe.	6
1.2	Différentes pièces de moteur en matériau composite.	7
1.3	Photographies et microscopies optiques d'OGV de CFM 56, côté extrados. . .	10
1.4	(a) Moteur CFM LEAP-1B et nacelle d'un Boeing 737 MAX, (b) coupe de moteur CFM LEAP et (c) aube fan de moteur CFM LEAP.	12
1.5	Schématisation de la réparation par rebouchage.	12
2.1	Coupe et aube de soufflante de moteur CFM LEAP.	16
2.2	Pré-polymères de la partie A de la colle.	18
2.3	Amines de la partie B de la colle.	18
2.4	Principe du calcul d'énergie de surface par la méthode d'Owens-Wendt. . . .	24
2.5	Principe de la mesure d'hystérèse d'angle de contact.	25
2.6	Schéma du procédé d'étalement par Doctor Blade.	28
2.7	Vue en surface du matériau composite tissé 3D 9,5 mm neuf.	29
2.8	Vue en tranche du matériau composite tissé 3D mm neuf.	30
2.9	Vue en surface de la résine neuve.	30
2.10	Thermogrammes TGA et leurs dérivées en fonction de la température de la résine et du matériau composite tissé 3D 9,5mm.	31
2.11	Spectres IRTF de la résine, du matériau composite et des particules calcinées. .	33
2.12	Spectres IRTF de la colle avant et après réticulation.	35
3.1	Fonction oxirane et structure d'un groupe époxy.	40
3.2	Réactions entre amines et fonctions époxydes.	41
3.3	Motifs tissés sur le plan 2D.	42

3.4	Différentes architectures de matériau composite tissé 3D.	44
3.5	Interface fibre/matrice dans les matériaux composites.	44
3.6	Liaisons hydrogènes formées par de l'eau liée et processus de désorption des eaux liées.	47
3.7	Schématisation du phénomène de pression osmotique dans un matériau composite.	49
3.8	Courbes schématiques représentatives des différents types d'absorption d'eau fickiens et non fickiens.	51
3.9	Courbes fickienne et duale, position de M_{sat} , t_{sat} , M_{inter} et t_{inter}	56
3.10	Boîte à moustaches : Définitions.	57
3.11	Boîtes à moustaches et valeurs caractéristiques de D , t_{sat}/e et M_{sat} en fonction du comportement de diffusion.	58
3.12	Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la fraction volumique de fibres v_f	65
3.13	Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du taux d'humidité relative RH.	68
3.14	Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la température de vieillissement.	70
3.15	Principe de l'analyse en composantes principales.	72
3.16	Standardisation des variables.	74
3.17	Graphique des éboulis des valeurs propres.	75
3.18	Qualité de représentation des variables de l'étude sur les composantes principales de l'ACP globale.	77
3.19	Cercles de corrélation sur les plans 1-2, 1-3, 2-3 et 1-6 de l'ACP globale.	78
3.20	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du comportement de diffusion.	80
3.21	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction de la nature du pré-polymère.	80
3.22	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de durcisseur.	81
3.23	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de renfort.	82

3.24	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de conditionnement.	82
3.25	Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du procédé de fabrication.	83
3.26	Cercles de corrélation sur le plan 1-2 pour les quatre ACP classées.	85
4.1	Schématisation de la plastification.	92
4.2	Endommagements hygrothermiques de matériaux composites carbone/époxy.	93
4.3	Différents types de migration d'adjuvants.	95
4.4	Évolution de la distribution volumique des particules de craie dans des éprouvettes.	95
4.5	Schématisation de l'hydrolyse.	96
4.6	Évolution de la masse molaire moyenne en nombre et du nombre de coupure de chaînes en fonction du temps d'immersion pour chaque température.	97
4.7	Module d'élasticité et température de transition vitreuse d'une résine époxy en fonction du temps de vieillissement.	99
4.8	Évolution de la teneur en eau et du module élastique global en fonction temps d'immersion.	100
4.9	Armures des tissages, nombre de couches de mèches et largeur d'une mèche des différents types d'échantillons de matériaux composites tissés 3D.	104
4.10	Courbes de sorption en immersion à 70 °C en fonction des épaisseurs des matériaux composites tissé 3D.	104
4.11	(a) Particules récupérées dans un béccher d'immersion, (b) particules présentes sur un échantillon (c) particules agglomérées et séchées en étuve.	106
4.12	Spectres IRTF de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis en immersion à 70 °C et des particules extraites.	107
4.13	Images MEB en électrons rétro-diffusés de résines.	108
4.14	Images MEB en électrons rétro-diffusés de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm.	109
4.15	Évolution de la température de transition vitreuse T_g et de la prise en masse $M(t)$ des résines en fonction du temps de vieillissement.	110

4.16	Courbes de sorption en immersion à 70 °C et de désorption en étuve à 70 °C des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm et des résines.	111
4.17	Sorptions et désorptions multiples sur la résine.	112
4.18	Courbes de sorption en immersion en fonction de la température.	113
4.19	Coefficients de diffusion aux temps courts en immersion en fonction de la température.	114
4.20	Courbes de sorption en fonction du pourcentage d'humidité relative.	115
4.21	Spectres IRTF de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis à 70 °C, à 85 %RH, 95 %RH et en immersion.	117
4.22	Spectres IRTF de résines vieilles à 70 °C, à 85 %RH, 95 %RH et en immersion.	117
4.23	Spectres XPS larges des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.	118
4.24	Spectres XPS hautes résolutions de C _{1s} des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.	120
4.25	Images MEB en électrons rétro-diffusés de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis à 70 °C 95%RH et spectres EDS associés.	120
4.26	Plans des découpes selon les trois directions : x , y et z	122
4.27	Courbes de sorption en immersion à 70 °C du matériau composite tissé 3D 9,5 mm et des éprouvettes qui ont été découpées dedans.	123
4.28	Courbes thermomécaniques en torsion rectangulaire des éprouvettes x , y et z de matériaux composites tissés 3D.	124
4.29	Courbes thermomécaniques en torsion rectangulaire des résines neuves et vieilles en immersion à 70 °C durant différentes durées.	125
5.1	Notion de mouillabilité.	132
5.2	Goutte en contact d'une surface plane.	133
5.3	Schéma de différents plasmas atmosphériques.	138
5.4	Ondulation de surface sur le matériau composite tissé 3D non traité.	145
5.5	Surface du matériau composite neuf sablé.	146
5.6	Surface du matériau composite neuf poncé.	147
5.7	Optimisation des paramètres du plasma atmosphérique.	148

5.8	Microscopies optiques de surfaces de matériau composite tissé 3D traités plasma à différentes distances buse/échantillon.	149
5.9	Spectres IRTF-ATR des surfaces des échantillons de matériaux composites tissés 3D neufs traités plasma avec différentes distances de buses.	149
5.10	Images MEB en électrons rétro-diffusés avec cartographie EDS du silicium et spectre EDS.	152
5.11	Angles de contact entre l'eau et les matériaux composites tissés 3D neufs en fonction du traitement de surface.	152
5.12	Images MEB des surfaces de matériaux composites tissés 3D neufs.	153
5.13	Énergies libres de surface de matériaux composites tissés 3D neufs en fonction du traitement de surface, calculées par la méthode d'Owens-Wendt.	154
5.14	Angles initiaux, angles d'avancée, angles de reculée et hystérèses en fonction du traitement de surface.	155
5.15	Hystérèses, angles initiaux soustraits aux angles d'avancée et angles de reculée soustraits aux angles initiaux en fonction du traitement de surface.	156
5.16	Angles de contact entre l'eau et les surfaces des matériaux composites tissés 3D 9,5mm et des résines, traités plasma ou non, en fonction du <i>pH</i>	158
5.17	Évolution en fonction du temps et du <i>pH</i> des angles de contact entre l'eau et les surfaces des particules extraites lors du vieillissement, compactées.	159
5.18	Images MEB en électrons rétro-diffusés avec cartographie EDS du silicium et spectre EDS.	162
5.19	Spectres XPS de C_{1s} des matériaux composites tissés 3D en fonction du vieillissement et du traitement plasma.	163
5.20	Schématisation des effets du vieillissement hygrothermique et du traitement plasma sur les surfaces des matériaux composites tissés 3D.	166
6.1	Différents types d'endommagements rencontrés sur des structures composites.	171
6.2	Réparation sur des avions Boeing, par patch riveté à gauche et par patch collé à droite.	172
6.3	Différentes formes de patches.	173
6.4	Schématisation de la réparation par rebouchage.	174
6.5	Microscopie par pénétration de colorants fluorescents faisant apparaître les fissures à l'intérieur d'échantillons de matériaux composites.	175

6.6	Zones de rupture d'un assemblage collé.	176
6.7	Modes de sollicitation, (a) mode I, (b) mode II, et (c) mode III.	177
6.8	Quelques tests d'adhérence pour assemblages collés.	178
6.9	Schéma de la méthode du plot collé avec un seul adhésif.	180
6.10	Schéma d'un essai de micro-rayage.	181
6.11	Distribution des diverses contraintes présentes autour du contact lors d'un essai de micro-rayage.	182
6.12	Différents endommagements observés sur des revêtements polymères.	184
6.13	Réponses des matériaux à l'indenteur lors de l'essai de rayage.	184
6.14	Modes de ruptures observés après rayage en fonction de la dureté des substrats et des revêtements.	186
6.15	Résistances au cisaillement de joints à simple recouvrement collés avec un adhésif époxy selon le traitement subi par la surface de matériau composite carbone/époxy.	187
6.16	Schéma des effets de l'eau sur la résistance des joints collés.	188
6.17	Courbes de sorption de la colle, de la résine et de la matrice du matériau composite tissé 3D 9,5 mm en immersion à 70 °C.	191
6.18	Courbes thermomécaniques de la colle neuve et vieillie en immersion à 70 °C pendant 20 jours.	192
6.19	Spectres IRTF de la colle neuve et vieillie en immersion.	193
6.20	Contraintes d'arrachement et types de rupture des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	195
6.21	Fractographies des différents types de rupture observé suite aux essais de plot collé.	196
6.22	Contraintes d'arrachement et types de rupture des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement subi par le substrat et la colle, et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	197
6.23	Schéma de la réalisation des rayures.	201
6.24	Microscopies optiques des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D en fonction du vieillissement et du traitement plasma.	202

6.25	Microscopies optiques et MEB des têtes des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D non traitées.	203
6.26	Microscopies optiques et MEB des têtes des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D traitées au plasma.	204
6.27	Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des traces de rayures sur les substrats de matériau composite en fonction de leur vieillissement et leur traitement de surface.	205
6.28	Microscopies optiques des rayures des échantillons massifs de colles neufs et vieillis.	205
6.29	Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des traces de rayures sur les échantillons massifs de colles neufs et vieillis.	206
6.30	Profondeurs de pénétration, profondeurs résiduelles et retours élastiques des rayures sur les échantillons massifs de colles neufs et vieillis.	207
6.31	Microscopies optiques des rayures sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	208
6.32	Images MEB et cartographies EDS de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle.	209
6.33	Topologie de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	210
6.34	Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des sillons de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	211
6.35	Force critique relevée à partir de l'apparition des émissions acoustiques lors du micro-rayage d'un matériau composite revêtu dont le substrat est neuf, non traité.	212
6.36	Forces critiques relevées lors du micro-rayage des matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.	213
6.37	Forces tangentielles mesurées lors du micro-rayage des films de colle neuve sur matériaux composites revêtus, en fonction du conditionnement des substrats.	214
6.38	Courbes de chargement-déchargement lors des essais de dureté sur les matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.	216
6.39	Duretés Vickers des matériaux composites massifs et revêtus ainsi que des résines et des colles massives, en fonction du vieillissement et du traitement de surface.	216

6.40	Coefficients de frottement relevés lors du micro-rayage des matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.	218
6.41	Microscopies optiques de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement subi par le substrat et la colle, et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	219
6.42	Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des sillons de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement subi par le substrat et la colle, et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	220
6.43	Forces tangentielles mesurées lors du micro-rayage des films des composites revêtus en fonction du vieillissement subi par le substrat et la colle, et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	221
6.44	Spectres IRTF-ATR des films de colle sur composites revêtus en fonction du vieillissement et du traitement plasma subi par le substrat, comparés au spectre IRTF de l'échantillon massif de colle.	224
6.45	Schématisation des différents endommagements se produisant dans la rayure en fonction du vieillissement subi par le substrat et le film de colle.	226
6.46	Droites d'Owens-Wendt en fonction du traitement de surface pour les matériaux composites tissés 3D 11 mm.	239

Liste des tableaux

1.1	Masses d'eau désorbées $M(t)$ et températures de transition vitreuse T_g d'échantillons prélevés en surface de l'extrados en carbone-verre/époxy-amine des OGV de moteur CFM 56.	11
2.1	Propriétés de la résine, d'après la Fiche de données techniques.	17
2.2	Composition de la colle, d'après les fiches de sécurité.	17
2.3	Paramètres de rugosité.	22
2.4	Énergies libres de surface des liquides tests.	24
2.5	Énergies libres de surface de l'eau en fonction de son pH	26
2.6	Températures des pics des étapes de dégradations thermiques 1, 2 et 3 ainsi que les pertes de masses liées des résines et des matériaux composites tissés 3D 9,5mm suite à la TGA sous air à 10°C/min.	31
2.7	Interprétations des pics des spectres IRTF de la résine et du matériau composite.	33
2.8	Interprétations des pics des spectres IRTF de la colle de réparation.	35
3.1	Affinité entre l'eau et différents groupes fonctionnels.	47
3.2	Liste des variables utilisées pour l'étude de dispersion.	56
3.3	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du pré-polymère époxy.	59
3.4	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du durcisseur.	61
3.5	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du renfort	63
3.6	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de l'architecture du renfort.	65
3.7	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du procédé de fabrication.	66
3.8	Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du milieu de conditionnement.	68
3.9	Liste des variables utilisées pour la première analyse en composantes principales.	74
3.10	Valeurs propres, variances et variances cumulées des dimensions de l'étude.	75
3.11	Séparation des individus de l'étude.	84

3.12	Liste des variables utilisées pour les quatre analyses en composantes principales.	84
4.1	Coefficients de diffusion aux temps courts des matériaux de la résine et des matrices des matériaux composites tissés en immersion à 70 °C.	105
4.2	Coefficients de diffusion aux temps courts en immersion et en désorption des résines et de la matrice des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm.	111
4.3	Coefficients de diffusion aux temps courts des différentes sorptions en immersion et désorption successives des résines.	112
4.4	Coefficients de diffusion aux temps courts des matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, masses au premier palier de diffusion des résines, coefficients de diffusion aux temps courts des résines, en fonction de la température d'immersion.	113
4.5	Coefficients de diffusion aux temps courts des matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, masses au premier palier de diffusion des résines, coefficients de diffusion aux temps courts des résines, en fonction de l'humidité.	115
4.6	Composition des éléments en fonction du vieillissement.	118
4.7	Ratios des éléments chimiques des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.	118
4.8	Proportions de groupes fonctionnels des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement et du plasma.	119
4.9	Évolution de la température de transition vitreuse T_g des résines en fonction du taux d'humidité à 70 °C.	121
5.1	Principales théories de l'adhésion	131
5.2	Principales réactions entre particules pouvant intervenir dans le plasma.	136
5.3	Angles de contact entre l'eau et diverses surfaces polymères, traitées avec plusieurs types de plasmas.	141
5.4	Différents traitements de surface utilisés dans l'étude.	144
5.5	Paramètres de rugosité des échantillons neufs selon le type de traitement de surface.	151
5.6	Paramètres de rugosité des échantillons neufs et vieillis, non traités et traités plasma.	161
5.7	Composition des éléments en fonction du vieillissement et du plasma.	162

5.8	Ratios des éléments chimiques en fonction du vieillissement et du plasma. . .	163
5.9	Proportions de groupes fonctionnels en fonction du vieillissement et du plasma.	164
6.1	Pourcentages de partie cohésive lors des ruptures mixtes des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	196
6.2	Pourcentages de partie cohésive lors des ruptures mixtes des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement subi par le substrat et l'assemblage entier, et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.	198
6.3	Liste des pré-polymères époxy de l'étude : noms et motifs.	235
6.4	Liste des durcisseurs de l'étude : catégories, noms et motifs.	236

Introduction générale

Depuis plus de cinquante ans, les matériaux composites à matrice organique (CMO) ont prouvé leur importance dans le domaine de l'aéronautique, par leurs excellentes propriétés permettant une réduction de masse considérable des structures. Il suffit d'observer l'évolution de leur proportion dans les avions civils et militaires pour constater l'engouement des avionneurs à leur égard. Ainsi, le pourcentage de matériaux composites dans les structures est passé de moins de 5 % avec l'Airbus A300 ou le Boeing 747 dans les années 70 à plus de 50 % avec l'Airbus A350 ou le Boeing 787 dans les années 2010 (Figure 1). Le domaine de l'aéronautique prend un tournant avec la création en 2001 du Conseil Consultatif pour la Recherche Aéronautique d'Europe (ACARE) dont l'objectif est de répondre aux attentes du public vis-à-vis du transport aérien. La révolution écologique en cours impose à l'industrie de l'aéronautique de repenser ses concepts fondamentaux afin de réduire de manière drastique l'empreinte environnementale du transport aérien. En 2008, le programme européen de coopération Clean Sky, dont l'objectif est de développer un système aérien propre, innovant et concurrentiel, voit le jour. Chapeauté par l'ACARE et regroupant différents acteurs de l'aéronautique dont le groupe Safran, ses actions pour 2050 visent :

- Une réduction de 75 % des émissions de dioxyde de carbone (CO_2) ;
- Une réduction de 90 % des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) : notamment monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO_2) ;
- Une réduction de 65 % des émissions sonores par rapport aux années 2000 ;
- Une atténuation de l'impact environnemental du cycle de vie des avions et des produits connexes en concevant et en fabriquant des avions recyclables ;

Les avionneurs ont donc commencé à pousser la logique de réduction de la masse embarquée non utile afin d'impacter favorablement la consommation des aéronefs et donc par la même de réduire les dommages environnementaux liés à la consommation des énergies fossiles. Cet objectif passe notamment par un remplacement accru de pièces métalliques par des matériaux composites à matrice organique. Si ces derniers étaient principalement présents sur des pièces secondaires, ils investissent maintenant des pièces de structures primaires non exposées à des températures élevées, comme le plancher, les ailerons, les ailes, la soufflante des moteurs, la nacelle des moteurs, etc. Les fuselages des Boeing 787 et Airbus 350 ou encore la nacelle de l'Airbus A380, en matériaux composites, sont des exemples de ces avancées technologiques.

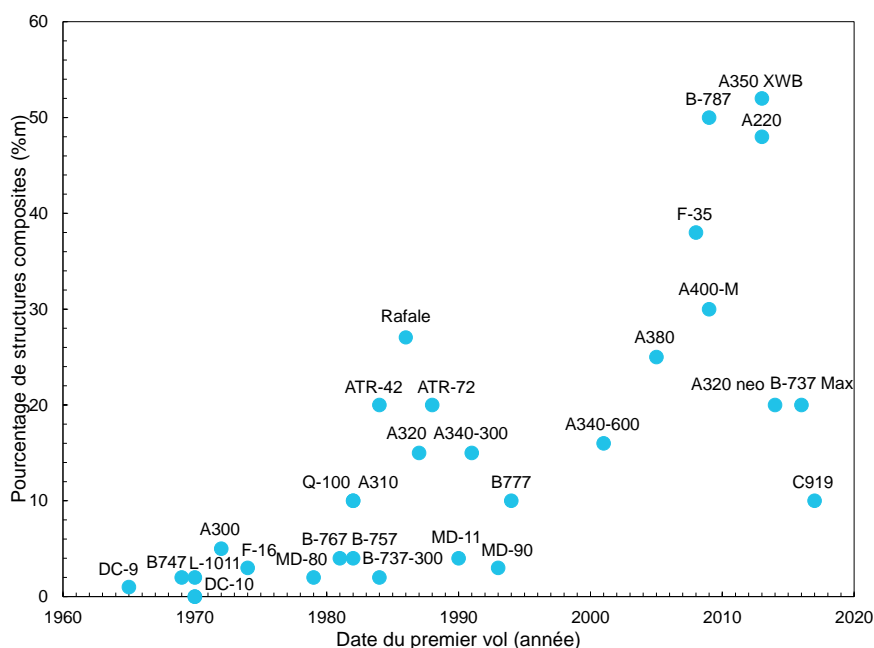


FIGURE 1 – Évolution du pourcentage massique de matériaux composites dans les structures des principaux modèles d'avion (graphique inspiré de EADS).

Au cours de leur vie de service, les structures aéronautiques peuvent être assujetties à différents vieillissements :

- Un vieillissement « normal » lié au fonctionnement de l'avion comme l'action de pics thermiques et de flux d'air continus à haute vitesse, et sous l'effet des sollicitations environnementales telles que l'humidité et la température ;
- Des vieillissements « occasionnels » comme les tempêtes de diverses natures, les coups de foudre, la pollution atmosphérique et les fluides d'entretien (fluide de nettoyage, dégivrage) ;
- Des événements « exceptionnels » ou « anormaux » comme la fuite de fluides aéronautiques (huile moteur, fluide hydraulique, carburant) ;

Puisqu'il n'est pas possible d'étudier chaque type de vieillissement dans ce projet, la problématique du projet se focalise autour du vieillissement à la chaleur et l'humidité, c'est-à-dire le vieillissement hygrothermique. Comme relevé plusieurs fois dans la littérature, ses impacts réversibles ou irréversibles modifient considérablement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites mais différent selon leur nature et leur forme. Il est donc important d'étudier l'évolution de leur comportement dans des conditions sévères et d'évaluer leur durabilité.

Par ailleurs, les structures aéronautiques peuvent également être endommagées de façon mécanique, et ce de diverses manières : durant leur fabrication, en situation de service ou lors d'opérations de maintenance, et à la suite d'impacts. En fonction de la localisation et de la sévérité de l'endommagement, deux types de réparations peuvent être réalisées : les réparations d'ordre cosmétique et les réparations structurales. Les réparations cosmétiques concernent

des endommagements surfaciques mineurs : porosités, rayures, indentations légères. Ces réparations ont pour objectif de rétablir localement l'aérodynamisme de la structure en couvrant la zone endommagée soit par un mélange de résine et de fibres fixé à la structure primaire par un pli de fermeture, soit par simple remplissage de résine. Les réparations structurales ont pour but de restaurer les propriétés initiales de la structure « parent » en termes de performance de fonctionnement, de rigidité et de sécurité. La zone endommagée est alors retirée et remplacée par un patch métallique ou composite ensuite fixé à la structure « parent » par l'intermédiaire de rivets ou d'un collage structural. Ces deux types de fixation doivent travailler en cisaillement et utilisent des patches internes et/ou externes.

Une réparation par rivet impose une grande surface de réparation pour implanter le patch et tous les rivets, qui modifient l'aérodynamisme, peuvent provoquer une excentricité de chargement et augmentent le poids de la structure. De plus, la longue opération de perçage peut induire de nouveaux dommages. Une réparation par collage consiste à remplacer la zone endommagée par une pièce de même matériau que celui de la structure « parent ». Cette pièce devant parfaitement coïncider avec cette dernière, réduit ainsi le poids additionnel et préserve l'aérodynamisme. De plus, tout collage permet une meilleure répartition des efforts mécaniques et une meilleure tenue à la fatigue. Cependant, les réparations par collage nécessitent un plus haut niveau de qualification car un bon collage passe par la maîtrise de l'assemblage et de son cycle de fabrication. Il est connu qu'une bonne cohésion de l'adhésif et une activation de surface maîtrisée sur une structure saine est la garantie d'une durabilité fortement améliorée sous contraintes environnementales sévères telles que l'humidité, la température et les milieux acido-basiques.

Cependant, dans le cas qui intéresse ce projet, la structure « parent », au-delà d'avoir subi un endommagement localisé, a subi un vieillissement durant sa vie de service. Dès lors, la structure d'origine n'est pas garantie saine au-delà de sa zone impactée. Cette évolution pré-collage peut avoir un impact sur le collage à venir, son adhésion et son énergie de surface. L'utilisation de traitements de surface, comme le traitement par plasma atmosphérique, est alors envisagée pour améliorer l'énergie de surface malgré les endommagements dus au vieillissement et augmenter l'adhésion des réparations collées.

Cette thèse de doctorat est délivrée par l'**Institut National Polytechnique de Toulouse** (Toulouse INP) de l'Université Fédérale Toulouse Midi-Pyrénées. Elle fait l'objet d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE) : projet ANRT n°2018/0355. Elle implique **Safran Aircraft Engines** du Groupe SAFRAN, le **Laboratoire Génie de Production** de l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (INP-ENIT) et l'**Association Nationale de la Recherche et de la Technologie** (ANRT). Au sein de Safran Aircraft Engines, elle s'inscrit dans le projet de recherche « Réparation CMO » développé dans le service *M&P Composites et Collages* de la division YQMX. Du côté du Laboratoire Génie de Production, cette thèse s'intègre dans le groupe de recherche *Interfaces Matériaux, Polymères, Assemblages, Composites et Textiles* (IMPACT) du département scientifique *Mécanique - Matériaux - Procédés* (DS-MMP). Le groupe de recherche s'intéresse à l'étude de la fiabilité et la durabilité à l'échelle des interfaces, des assemblages et des structures en polymères ou matériaux composites.

Le présent mémoire est divisé en six chapitres. Le premier Chapitre positionne l'étude dans le contexte de réparation de pièces en matériaux composites tissés 3D ayant subi un vieillissement. Une comparaison des dégradations liées aux zones de service des pièces d'avion en matériaux composite permet d'orienter le projet vers du vieillissement hygrothermique accéléré. Le deuxième Chapitre expose les matériaux utilisés et les méthodes choisies. Le troisième Chapitre se concentre sur les phénomènes régissant la diffusion d'humidité lors du vieillissement hygrothermique des matériaux. Les résultats de ce chapitre s'appuient sur une étude statistique réalisée sur des données extraites de la littérature. Le quatrième Chapitre s'intéresse au vieillissement hygrothermique accéléré d'échantillons de matériaux composites tissés 3D. Les modifications qu'il provoque, principalement en surface, sont décrites dans cette étude expérimentale. Le cinquième Chapitre se consacre à l'étude des modifications de surfaces des échantillons neufs et vieillis, dans une optique d'optimisation du collage. Un traitement de surface par plasma atmosphérique est mis en place afin d'améliorer l'énergie de surface et le collage à venir. Enfin, le sixième et dernier Chapitre est dédié à l'étude des modifications surfaciques observées précédemment sur l'adhérence d'assemblages composés des substrats en matériau composites tissés 3D et d'un film de colle de réparation. Des tests d'adhérence sont choisis afin de comparer différents temps de vieillissements associés ou non à un traitement plasma atmosphérique. Enfin, le manuscrit se conclut par un résumé des résultats obtenus et des perspectives envisagées pour les travaux développés dans cette thèse.

Contexte général de l'étude

Sommaire

1.1	Contexte et étude préliminaire	5
1.2	Enjeux scientifiques et technologiques	13

1.1 Contexte et étude préliminaire

Tout comme pour les avionneurs, le besoin des motoristes est de diminuer la consommation spécifique des moteurs. Une voie pour y arriver consiste à minimiser la masse tournante des moteurs. Si le remplacement par des matériaux composites à matrice organique des pièces métalliques de la partie haute pression « *core* » ou de la tuyère – dont les températures de service approchent les 1000 °C – n'est pas envisageable, il est néanmoins possible de s'attaquer aux zones « tièdes » ou « froides » de la partie basse pression, notamment la soufflante « *fan* » (Figure 1.1).

Dès 1979, Safran Aircraft Engines (anciennement SNECMA) et son consortium CFM International, créé avec General Electric, proposent diverses évolutions vers les matériaux composites sur leurs moteurs d'avion CFM 56. Il s'agit de la gamme de moteurs d'avion courts et moyens-courriers la plus vendue dans le monde, avec plus de 33000 exemplaires. Ces moteurs équipent de nombreux modèles civils comme militaires dont : toute la famille des Airbus A320, les Airbus A340-200X, A340-300 et A340-300X, le Boeing 737, le Boeing C-135, et le McDonnell Douglas DC-8. Aujourd'hui, plus de 13400 avions en service volent à l'aide de ces moteurs. Plusieurs pièces en matériaux composites sont remarquables dans le moteur CFM 56. Par exemple, les panneaux acoustiques sont des sections circulaires sandwichs associant un nid d'abeille en aluminium à des composites à matrice époxy renforcés de tissus de fibres de verre. Les aubes redresseurs de soufflante (également appelées OGV, acronyme anglais de *Outlet Guide Vane*), pièces initialement métalliques positionnées côte à côte de telle sorte à former une couronne dont la fonction est de redresser le flux d'air tourbillonnant créé par la soufflante, ont également connu une évolution vers les matériaux composites. Ces pales sont composées d'une âme en mousse époxy renforcée de billes de verre entourée d'un drapage de plis unidirectionnels carbone/époxy puis d'un deuxième drapage en tissu hybride carbone-verre/époxy.

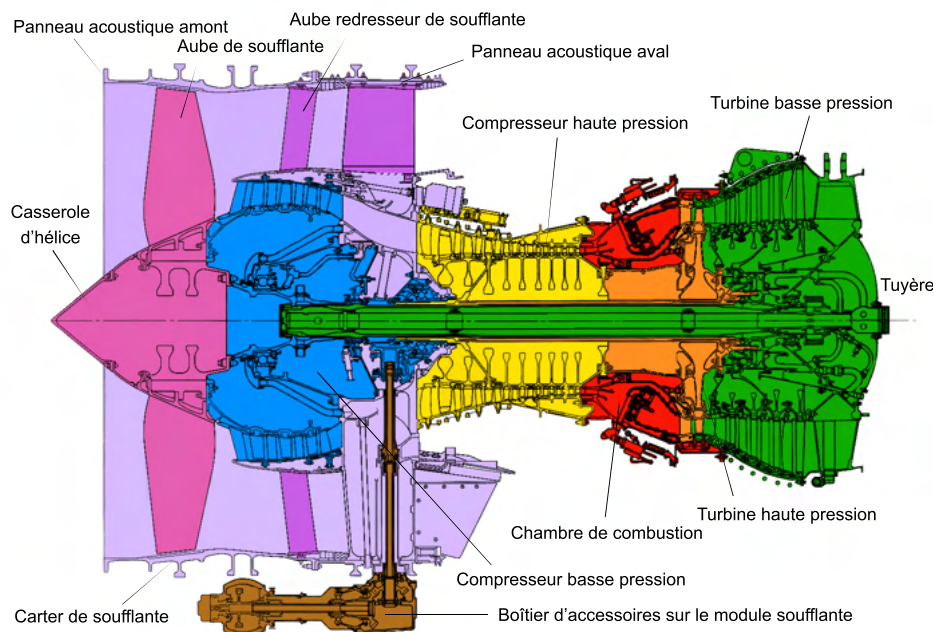


FIGURE 1.1 – Moteur CFM 56 en coupe : parties soufflante (*fan*) en violet, basse pression en bleu et vert, haute pression (*core*) en jaune, rouge et orange. La tuyère à l'arrière du moteur n'est pas représentée.

En 2014, le moteur CFM LEAP (*Leading Edge Aviation Propulsion*), toujours élaboré par CFM International, effectue son premier vol. Il est caractérisé par l'introduction d'aubes de soufflante (ou aubes fan) et de carters de soufflante en matériaux composites. Les aubes de soufflantes sont faites en matériau composite tissé 3D carbone/époxy couvert d'un revêtement de polyuréthane. Par rapport à l'ancien moteur, le CFM 56 où les aubes de soufflante étaient en titane, cette innovation permet un gain de masse de 25 % sur chaque aube. Différentes pièces en matériau composite de moteur CFM 56 et CFM LEAP sont illustrées dans la Figure 1.2.

Le moteur LEAP équipe ainsi les avions moyens-courriers monocouloirs suivants : Airbus A320neo, Boeing 737 MAX et Comac C919. De 2016 à 2020, 3391 moteurs LEAP ont été livrés, et 17400 commandes ou intentions de commandes ont été enregistrées. Ces améliorations entrent dans la démarche du programme Clean Sky : diminution de la consommation spécifique de 16 %, diminution des émissions de CO₂ et de NO_x respectivement de 16 % et 50 %, et réduction du niveau sonore de 15 dB.

Dans ce contexte d'introduction massive de pièces en matériau composite à matrice organique à forte valeur ajoutée, la réparation structurale devient donc un enjeu primordial pour la rentabilité des opérations en vol, complexifiée par l'hétérogénéité et l'anisotropie de ces matériaux. Les travaux actuels visent donc la certification de ces procédés de réparation qui reposent sur la garantie d'un niveau de fiabilité équivalent à celui d'une structure saine.

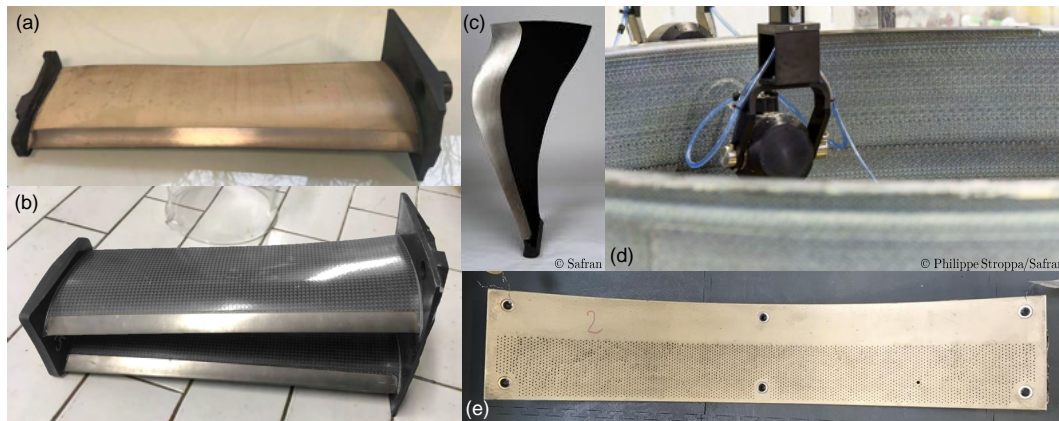


FIGURE 1.2 – Différentes pièces de moteur en matériau composite : (a) OGV de CFM 56, (b) autre type d'OGV de CFM 56, (c) aube fan de CFM LEAP, (d) carter fan de CFM LEAP et (e) panneau acoustique amont de CFM 56.

Durant leur vie de service, les polymères et matériaux composites, constituant les pièces de moteur d'avion, subissent un vieillissement « naturel » complexe dont les causes sont variées. Les altérations sur ce type de pièces ont fait l'objet de peu d'études dans la littérature. Néanmoins, l'évolution de certaines pièces de fuselage d'avions et d'hélicoptères en matériaux composites (plans horizontaux, dérives, ailerons, spoilers, carénages, etc) a déjà été examinée. Ces matériaux sont fortement sensibles aux conditions climatiques qui provoquent la dégradation des chaînes macromoléculaires et des interfaces sous l'action de la température, de l'humidité, du rayonnement solaire, de la pluie, de la grêle et de la neige, des nuages, des coups de foudre, des tempêtes de sable, des poussières et pollutions, des flux d'air à haute vitesse, des fluides aéronautiques, etc. Ces altérations sont simultanées et difficilement délimitables. De plus, les pièces sont généralement composées de plusieurs matériaux et recouvertes de revêtements ou de peintures qui contribuent à la complexification des études. Ces différents éléments ont tous des sensibilités différentes aux affres du temps (Vodicka et al., 1999; Stone, 1987).

Par ailleurs, le vieillissement naturel est un mécanisme très lent et il arrive que ses effets ne soient notables qu'au bout de plusieurs décennies. Dexter et Baker, ainsi que Tian et Hodgkin ont constaté qu'au bout de respectivement dix et vingt ans de service, les pièces de fuselage d'avion et d'hélicoptères en matériaux composites étudiées ne présentaient que de faibles altérations de leurs propriétés (Dexter and Baker, 1994; Tian and Hodgkin, 2010). Si les conditions de décollage et de vol semblent les mêmes pour toute pièce de moteur d'avion, des différences sont notables en fonction de la zone de service. Il est ainsi constaté que les avions ayant volé dans des zones chaudes et humides (Golfe du Mexique, Brésil, Malaisie, etc) présentent une légère diminution de la résistance à la rupture ainsi qu'une prise en eau un peu plus importante. L'humidité piégée dans les pièces, couplée à des pics thermiques subis lors du décollage, amplifiée pour les vols supersoniques, est à l'origine de la formation et de la propagation de microfissures. L'eau présente dans la matrice, à l'interface fibre/matrice, dans l'âme des sandwichs ou encore dans les fissures se retrouve soudainement piégée et endommage le matériau en se vaporisant sous la chaleur (McKague et al., 1975; Collings and Stone, 1985).

En vol stationnaire, l'eau liée non évaporée lors du décollage gèle dans les microfissures des composites. Cependant, l'eau se change en glace uniquement si les microfissures sont de taille suffisante pour le permettre, auquel cas elle devient un liquide vitreux. Dans cette situation, il n'y a pas d'expansion de volume et de propagation de fissures (Tsotsis, 2012).

Néanmoins, il est important de préciser que ces pièces de fuselage ne subissent pas autant d'altérations que les pièces de moteur, comme dans notre cas. En effet, toute pièce issue de la partie tiède du moteur est amenée à subir dans sa vie de service des pics thermiques liés au fonctionnement du moteur lors du décollage (environ 120 °C), suivis d'exposition au froid lors du vol stationnaire à environ 10 kilomètres d'altitude (environ -70 °C). Ces fortes variations ont un impact sur ses propriétés chimiques et physiques. Les pièces peuvent aussi se retrouver en contact avec différents fluides aéronautiques présents dans le moteur, que ce soit lors d'une utilisation normale ou par accident. Le jet fuel, les fluides hydrauliques et les fluides dégivants provoquent des modifications chimiques irréversibles sur les pièces métalliques (Kaminski-Morrow, 2019; Chong, 2018) ou en composites à matrice organique (Sugita et al., 2007; Sala, 2000). Les polluants des régions industrielles – dioxyde de soufre, oxydes d'azote et de carbone, ozone – ont aussi un effet accélérant sur la dégradation des matériaux composites (White and Turnbull, 1994). Funke and Haagen observent que le SO₂ peut traverser les revêtements polymères et attaquer la pièce (Funke and Haagen, 1983). Jakubowicz and Möller rapportent que le H₂SO₄ formé avec du SO₂ oxydé et de l'eau peuvent réagir avec les charges de CaCO₃ des polymères pour former du CaCO₄ (Jakubowicz and Möller, 1992). Les polluants peuvent ainsi modifier la composition chimique des matériaux composites. Le vieillissement naturel subi ici est donc l'association de différents types de vieillissements : hygrothermique, thermo-oxydatif, chimique, etc. Ces couplages agissent les uns sur les autres et peuvent accélérer l'activation des réactions chimiques entre l'eau, l'oxygène et les matériaux. Les processus de diffusion sont alors plus importants. En revanche, les couplages et leur analyse nécessitent de lourdes expérimentations. Effectivement, le nombre de paramètres et de phénomènes – qui agissent les uns sur les autres – est d'autant plus important que le nombre de couplages augmente (Colin et al., 2009).

Afin d'évaluer l'impact du vieillissement naturel, nous avons alors réalisé une étude préliminaire sur des aubes redresseur de soufflante (OGV) de moteur CFM 56 provenant de compagnies aériennes de diverses régions du monde : Europe (14 ans de vie de service), Moyen-Orient (8 ans de vie de service) et Asie du Sud-Est (2 et 6 ans de vie de service). S'agissant de pales sandwichs en matériau composite carbone-verre/époxy-amine, elles sont sensibles à l'environnement dans lequel elles sont amenées à évoluer. Une pièce neuve (fabriquée en 2019), n'ayant pas eu de vie de service, ainsi qu'une pièce ayant vieilli artificiellement environ 600 jours à 70 °C 85 %RH sont ajoutées à l'étude afin de les comparer aux pièces ayant volé. Les photographies de quelques unes de ces pièces ainsi que des microscopies optiques des faces extradors de leurs pales sont données dans la Figure 1.3. Le temps de service des pièces est également renseigné. Initialement grises à l'état neuf, les pièces se colorent en orange suite à la vie de service. Elles prennent une couleur brune dans le cas des pièces d'Asie du Sud-Est ou ayant subi un vieillissement artificiel. Ce sont les pièces ayant subi des environnements à la fois chauds et humides. Les pièces d'Asie du Sud-Est ont également leur surface érodée avec des manques de résines visibles à l'oeil nu. Toutes les pièces ayant eu une vie de service

présentent des craquelures microscopiques sur leur extradors. Sur les microscopies optiques, il semble manquer de résine époxy par endroits et des fibres sont à nu. Ce phénomène ne semble pas lié aux conditions climatiques puisque les pièces vieillies artificiellement ne présentent pas ce type de dégradation. Il est probable qu'il soit lié aux flux d'air frappant les pièces lors du vol ainsi qu'aux fortes variations de températures lors du décollage et du vol stationnaire. Les pièces du Moyen-Orient ont aussi la particularité d'être constellées d'impacts de quelques centaines de microns. Ces avions évoluant pour certains dans des zones désertiques, il est possible que ces impacts aient été provoqués par des tempêtes de sable.

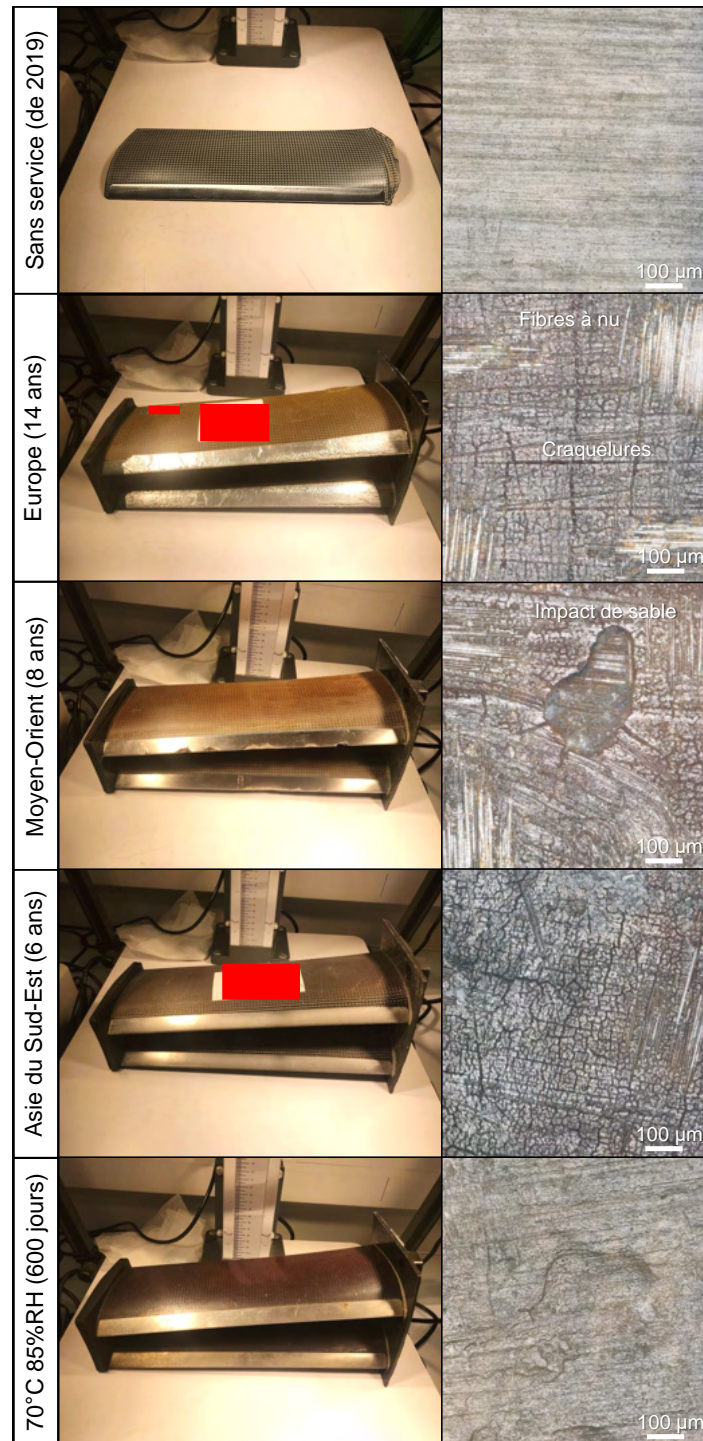


FIGURE 1.3 – Photographies et microscopies optiques d’OGV de CFM 56, côté extrados : (a) Sans service (fabriquée en 2019), (b) Moyen-Orient (8 ans de service), (c) Europe (14 ans de service), (d) Asie du Sud-Est (6 ans de service), (e) Sans service vieilli artificiellement à 70 °C 85 %RH.

Des échantillons d'environ $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^2$ ont été prélevés en surface des extradoss des OGV, dans des zones composées de matériau composite carbone-verre/époxy-amine, puis désorbés selon la norme *AFNOR PR EN 3615 : Procédure pour la détermination des conditions d'exposition à l'atmosphère humide et détermination de l'absorption d'humidité*. L'objectif est d'avoir une idée sur la quantité d'eau présente dans les pièces après le vieillissement naturel. Une fois arrivés à stabilisation, les échantillons provenant des climats les plus chauds et humides (Asie du Sud-Est) contenaient les plus grandes masses d'eau, bien que leur durée de vie de service ait été plus courte. Il apparaît également par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) que les températures de transition vitreuse T_g les plus faibles sont obtenues pour ces mêmes pièces. (Tableau 1.1). Les aubes en matériaux composites de moteur CFM 56 subissent donc en service diverses altérations, qu'il s'agisse de pics thermiques, de dégradations aux fluides aéronautiques, ou d'érosion aux flux d'air. Les pièces d'un même type, ici les OGV de CFM 56, se distinguent essentiellement les unes des autres par les zones géographiques dans lesquelles elles ont été amenées à voler. Les pièces présentant le plus d'altérations ont volé dans des régions chaudes et humides du globe.

TABLEAU 1.1 – Masses d'eau désorbées $M(t)$ et températures de transition vitreuse T_g d'échantillons prélevés en surface de l'extrados en carbone-verre/époxy-amine des OGV de moteur CFM 56.

Nom (durée service)	Sans service (-)	Moyen-Orient (8 ans)	Europe (14 ans)	Asie du Sud-Est (6 ans)	Asie du Sud-Est (2 ans)
$M(t)$ (%)	-	$0,99 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,04$	$1,18 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,07$
T_g (°C)	$179,5 \pm 5,1$	$173,8 \pm 0,2$	$173,5 \pm 0,2$	$156,0 \pm 10,4$	$165,4 \pm 1,0$

Pour la suite du projet, nous nous concentrons sur les aubes fan en matériau composite tissé 3D du nouveau moteur CFM LEAP, illustrées dans la Figure 1.4. Ces pièces subissent une expérience en vol et un vieillissement naturel similaire, dépendant du climat dans lequel elles évoluent. En revanche, la vie de service pour ce nouveau type de pièce est encore trop court pour avoir pu étudier les altérations liées à leur vieillissement naturel. Nous souhaitons alors étudier leur vieillissement en accéléré en laboratoire. Puisque les grandes différences observées sont liées aux conditions climatiques, nous choisissons dans ce projet de nous focaliser sur l'action de l'humidité et la chaleur sur les échantillons de matériau composite tissé 3D. Des vieillissements hygrothermiques accélérés illustrant les climats chauds et humides sont alors choisis.

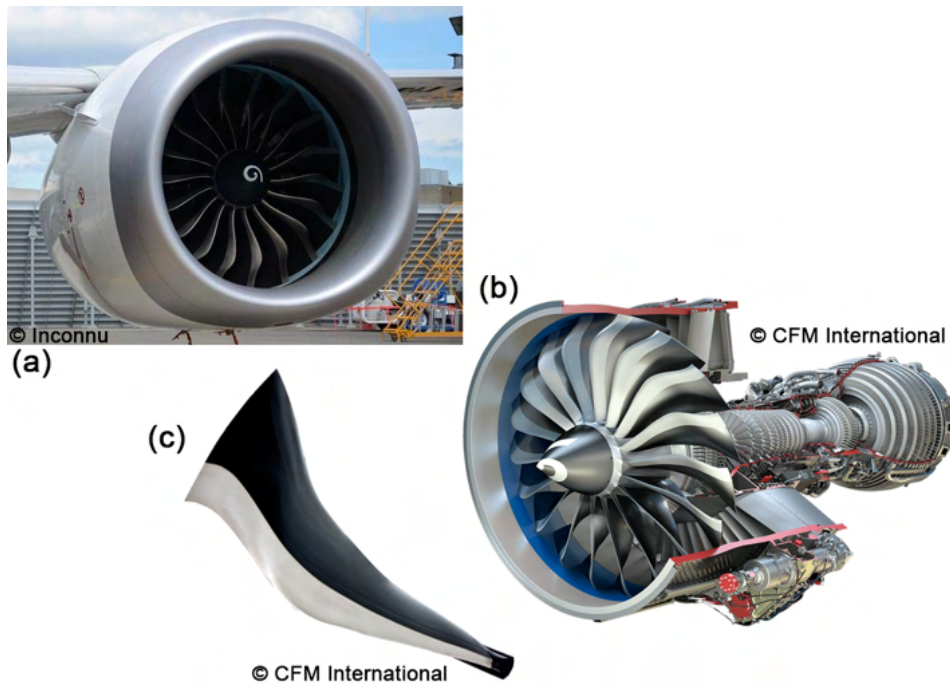


FIGURE 1.4 – (a) Moteur CFM LEAP-1B et nacelle d'un Boeing 737 MAX, (b) coupe de moteur CFM LEAP et (c) aube fan de moteur CFM LEAP.

Outre les altérations physico-chimiques, les pièces de moteur d'avion sont susceptibles de subir des endommagements mécaniques au sol ou en vol, principalement des impacts avec des outils, des véhicules, des oiseaux, etc. Il est alors nécessaire de réparer la zone endommagée afin de rétablir au maximum les propriétés initiales. Les réparations par patch collé n'ont pas encore été développées sur les matériaux composites tissés 3D du moteur CFM LEAP. Les parties endommagées sont ablatées puis rebouchées à l'aide d'un adhésif de réparation chargé (Figure 6.4). Des traitements de surface par sablage et par ponçage sont déjà utilisés lors de la fabrication ou de la réparation. Nous proposons de les comparer au traitement par plasma atmosphérique. Dans ce projet, nous souhaitons étudier l'interface entre le substrat de matériau composite tissé 3D, neuf ou vieilli, et de l'adhésif de réparation. Dans un premier temps, il est essentiel de caractériser les surfaces des échantillons à l'état neuf et à l'état vieilli, avec ou sans traitement de surface. Dans un second temps, les réparations collées sont étudiées par test d'adhérence. Afin de faciliter l'étude, les assemblages du projet sont réalisés sous la forme d'un film de colle déposé sur le substrat en composite.

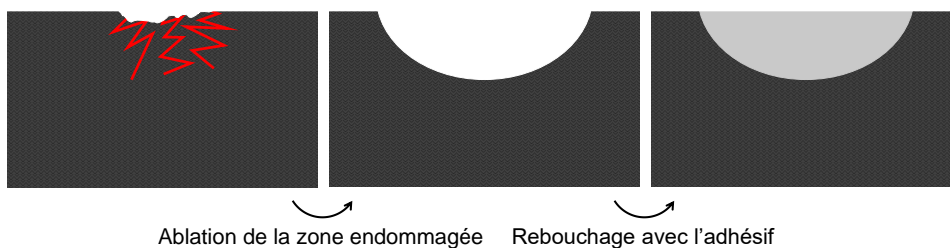


FIGURE 1.5 – Schématisation de la réparation par rebouchage.

1.2 Enjeux scientifiques et technologiques

Du point de vue industriel, les enjeux de ce travail sont de démontrer la réparabilité et la durabilité de la réparation de pièces de structure aéronautique en matériaux composites à matrice organique suite à leur vieillissement. En effet, lorsque des pièces composites arrivent dans un atelier pour réparation, elles ont subi les effets du temps. En conséquence, les matériaux ont vieilli et présentent des propriétés physico-chimiques différentes des pièces neuves. Ces modifications diffèrent selon les zones de vol des pièces et il apparaît que les zones chaudes et humides sont les plus dégradantes. Il est donc important de simuler ces environnements afin de prédire l'évolution des matériaux et ainsi proposer une préparation de surface permettant d'assurer la durabilité de la réparation. Cette démarche permettra d'asseoir les démonstrations de réparabilité auprès des autorités internationales de certification aériennes. D'un point de vue plus large, l'enjeu principal de cette étude est d'améliorer l'efficacité économique des réparations tout en garantissant la sécurité des vols.

Du point de vue académique, les enjeux de ce sujet sont multiples. Le premier est d'étudier les paramètres influençant le vieillissement hygrothermique des résines époxy et des matériaux composites à matrice époxy afin de mettre en lumière les principales variables et leurs corrélations en s'appuyant sur les conclusions déjà réalisées dans la littérature. Pour cela, des outils d'analyse statistique sont utilisés sur des données issues de la littérature. Le deuxième enjeu est de simuler un vieillissement hygrothermique afin de modéliser un climat chaud et humide, et quantifier son impact sur les cinétiques d'évolution structurale des matériaux composites tissés 3D et des polymères. Le troisième enjeu est de concilier un traitement de surface fonctionnel tel que le plasma atmosphérique et le vieillissement de la zone à réparer. Il s'agira de mettre en évidence les effets positifs ou négatifs du traitement de surface en fonction de l'évolution chimique et topologique de la surface du composite tissé 3D. Le quatrième enjeu est de mettre en pratique ce traitement plasma dans le cas d'un assemblage composé d'un substrat ayant évolué ou non et d'un film de colle de rebouchage. L'efficacité du traitement de surface est évaluée par des tests d'adhérence.

Matériaux et Méthodes

Sommaire

2.1	Matériaux	15
2.1.1	Le matériau composite tissé 3D	15
2.1.2	La colle de réparation	17
2.2	Méthodes et techniques de caractérisation	19
2.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19
2.2.2	Microscope électronique à balayage	19
2.2.3	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	20
2.2.4	Analyse thermogravimétrique (TGA)	20
2.2.5	Analyse rhéologique par torsion rectangulaire	20
2.2.6	Profilométrie et microscopie optique	21
2.2.7	Mesure d'angle de contact	23
2.2.8	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	26
2.2.9	Test d'arrachage par plot collé	26
2.2.10	Essai de micro-rayage à charge progressive	27
2.2.11	Essai de dureté	28
2.3	Caractérisation des matériaux à l'état de réception	29
2.3.1	Caractérisation physico-chimique du matériau composite tissé 3D	29
2.3.2	Caractérisation chimique de la colle de réparation	34

2.1 Matériaux

2.1.1 Le matériau composite tissé 3D

Dans ce projet de thèse, nous nous intéressons au matériau composite tissé 3D carbone/époxy, composant de l'aube de fan et du carter fan du moteur CFM LEAP (Figure 2.1). La particularité de ce matériau est son tissage dont l'architecture est en trois dimensions. Aussi appelé « interlocks », il est tissé en entrecroisant des fils sur plusieurs plans dans l'épaisseur du matériau, et non simplement entre deux plans comme dans les tissages bidimensionnels. Les mèches composant le tissé sont en fibres de carbone, de référence confidentielle. Le matériau composite tissé 3D est mis en forme par *Resin Transfert Moulding* (RTM). Le renfort de tissu

est placé dans un moule, entre une matrice et un poinçon aux formes souhaitées. Une fois le moule fermé, la résine est injectée sous pression, avant d'être réticulée. Le cycle de réticulation est confidentiel. Lorsque la réticulation est terminée, la pièce est refroidie puis démoulée. Dans le cadre de l'étude, nous disposons de plaques de composite tissé 3D de différentes épaisseurs : 3 - 7,5 - 9,5 - 11 mm fabriquées par Safran Aircraft Engines. Le type d'armure, le mode de tissage, ainsi que la fraction volumique de fibres v_f , confidentiels, sont les mêmes pour tous les types de plaques. Néanmoins, la largeur des mèches de fibres de carbone et le nombre de couches différent. La majeure partie du travail porte sur les échantillons de matériaux composites tissés 3D de 9,5 mm d'épaisseur. Les autres plaques sont seulement utilisées pour observer les impacts de l'épaisseur sur le vieillissement.

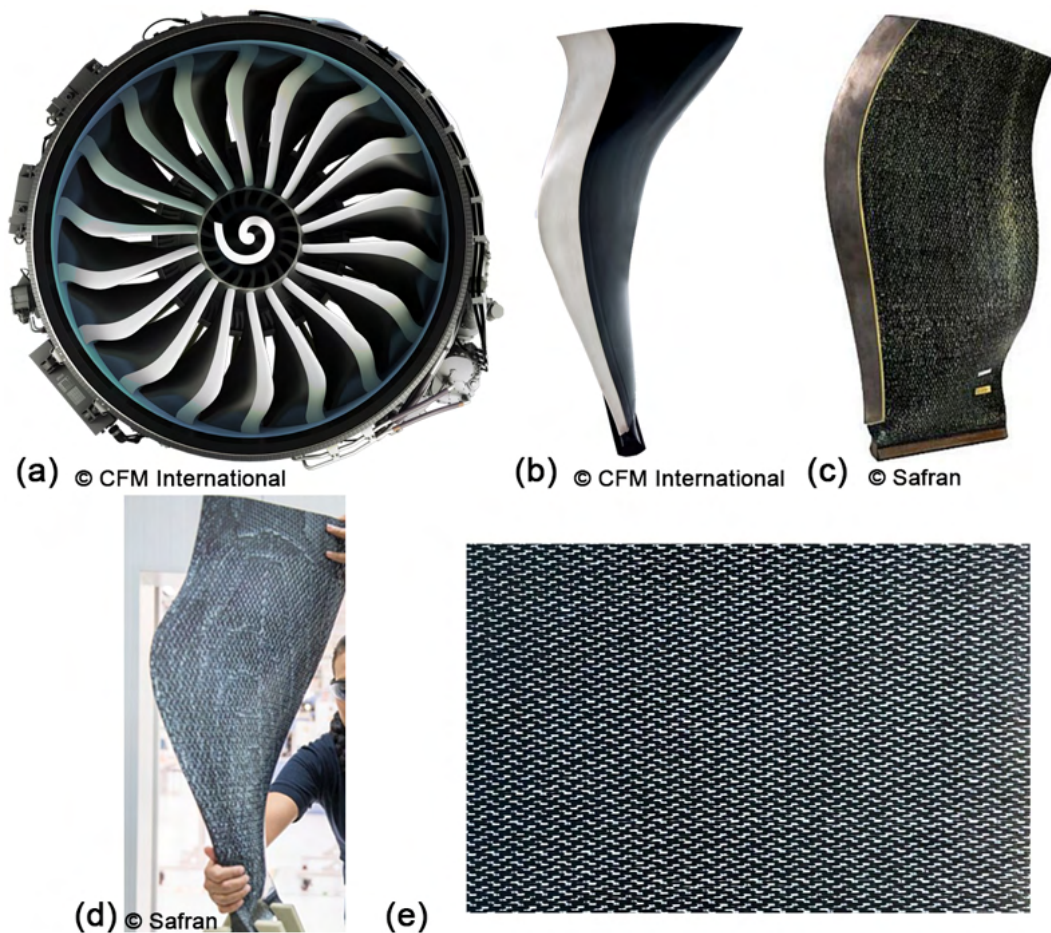


FIGURE 2.1 – (a) Coupe de moteur CFM LEAP, (b) aube de soufflante de moteur CFM LEAP avec son revêtement, (c) aube sans revêtement, (d) aube sans bord d'attaque, et (e) surface d'une plaque de matériau composite Tissé 3D 9,5 mm composant les aubes.

La matrice utilisée dans les matériaux composites tissés 3D est une résine aéronautique industriel dont le nom est confidentiel. Il s'agit d'une résine époxy/amine mono-composant. Ses propriétés sont données dans le Tableau 2.1. Nous disposons d'échantillons de résine fabriqués à Safran Aircraft Engines ou au Laboratoire Génie de Production.

TABLEAU 2.1 – Propriétés de la résine, d’après la Fiche de données techniques.

Propriété	Valeur
Densité de la résine réticulée (g/cm ³)	1,25
Tg (par DSC) (°C)	161
Résistance en traction (MPa)	82,1
Module de traction (GPa)	4,0
Allongement à la rupture en traction (%)	3,0
Coefficient de Poisson	0,398
Résistance en compression (MPa)	128
Module de compression (GPa)	3,7
Résistance en cisaillement (MPa)	61,4
Module de cisaillement (GPa)	0,8
Résistance en flexion (MPa)	153,1
Module de flexion (GPa)	3,5
Facteur d’intensité de contrainte critique K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	2,2
Taux de restitution d’énergie critique G_{IC} (J/m ²)	1410
Coefficient de dilatation thermique (par TMA) (°C ⁻¹)	$52,9 \times 10^{-6}$

2.1.2 La colle de réparation

Pour la réparation, une colle industrielle, dont le nom est confidentiel, est utilisée. Il s’agit d’une résine époxy/amine thixotrope bi-composants, dont la composition est donnée dans le Tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Composition de la colle, d’après les fiches de sécurité.

Composants	Pourcentage (%m)
Part A.	
<i>Tétraglycidyl diaminodiphénylméthane</i> (TGDDM)	30-40
Aluminium	30-40
<i>Diglycidyléther de bisphénol A</i> (DGEBA)	20-30
Résine époxy modifiée inconnue	5-10
Silice pyrogénée	1-5
Part B.	
<i>Tétraéthylène pentamine</i> (TEPA)	30-40
<i>Aminopropyl pipérazine</i> (APP)	30-40
<i>Pentaéthylènehexamine</i> (PEHA)	5-10
Silice pyrogénée amorphe, sans cristaux	5-10
<i>Triéthylènetétramine</i> (TETA)	1-5
Noir de carbone	0,1-1

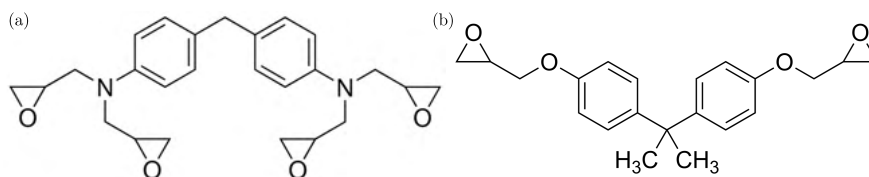


FIGURE 2.2 – Pré-polymères de la partie A de la colle : (a) TGDDM, et (b) DGEBA.

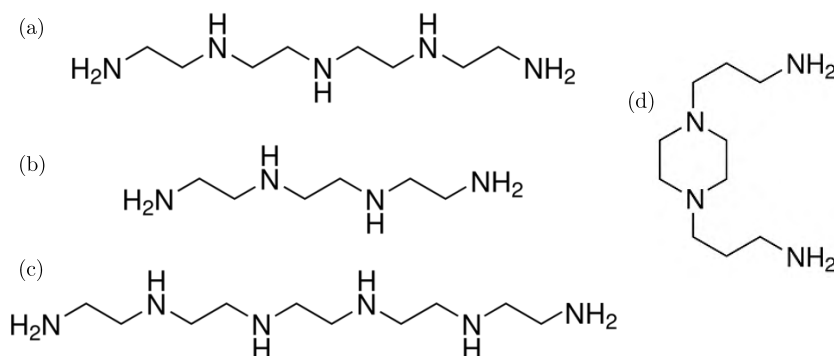


FIGURE 2.3 – Amines de la partie B de la colle : (a) TEPA, (b) TETA, (c) PEHA et (d) APP.

Les deux parties sont mélangées selon les proportions stœchiométriques suivantes : 100 % de Partie A et 17 % de Partie B. La densité du mélange est de 1,33 et sa viscosité à 25 °C est de 160 Pa.s. La réticulation thermique de l'adhésif, en proportions stœchiométriques, est réalisée à 80 °C pendant 1 heure. La fabrication est réalisée au Laboratoire Génie de Production. Suite à ce cycle, il subsiste un petit pic de réticulation, visible par DSC. Le taux de réticulation est de 94,1 %. Un des réseaux n'a donc pas réticulé intégralement. De part la diversité des pré-polymères et des durcisseurs composant l'adhésif, plusieurs systèmes principaux se forment. Les réseaux comportant des durcisseurs amines aliphatiques (TETA, TEPA, PEHA) sont susceptibles d'avoir des températures de réticulation inférieures à ceux comportant le durcisseur amine constitué d'un cycle azoté (APP). Ce dernier nécessite probablement une température de réticulation plus importante pour réticuler intégralement. En revanche, une intensification trop importante du cycle de cuisson mènerait à l'oxydation voire la dégradation des réseaux moins rigides.

Par la suite et pour des soucis de simplification, le matériau composite tissé 3D de 9,5 mm d'épaisseur est nommé « Tissé 3D 9,5 mm ». La résine de la matrice lorsqu'elle est étudiée seule est appelée « Résine ». La colle de réparation est nommée « Colle ». Lorsque la colle est appliquée en film sur le matériau composite, l'assemblage ainsi formé est appelé « Composite revêtu ».

2.2 Méthodes et techniques de caractérisation

2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein d'un matériau organique. Nous obtenons un spectre de transmittance ou d'absorbance, selon le mode utilisé, en fonction du nombre d'ondes, dont les pics permettent d'identifier les différents groupements moléculaires du polymère. En cas de vieillissement de la structure, celle-ci peut évoluer chimiquement. Dès lors, nous pouvons constater l'apparition, la disparition ou la modification de certains groupements moléculaires.

Les échantillons sont analysés en mode ATR (réflexion totale atténuée) par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One, en utilisant un cristal de Diamant/ZnSe. Le détecteur est un spectrographe à réseau toroïdal dans l'infrarouge moyen (MIR TGS) avec une gamme de nombre d'onde de 4000-650 cm^{-1} . Après avoir effectué une *background*, 8 accumulations sont faites pour produire un spectre. La résolution est de 1 cm^{-1} . Des corrections de la dépendance à l'épaisseur des nombres d'ondes en ATR et de la ligne de base sont réalisées. Les spectres sont ensuite normalisés. Chaque spectre est refait trois fois pour vérifier la répétabilité.

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour étudier l'évolution des liaisons chimiques composant les surfaces de matériaux composites tissés 3D, de résine et de colle de réparation.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le MEB peut être couplé à des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) afin d'effectuer des analyses chimiques élémentaires. Un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon à analyser, qui en réponse réémet des électrons. Ces particules sont ensuite analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Ce type de faisceau est sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Ainsi, les atomes plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers et apparaissent plus brillants. Les photons X rendent possibles l'analyse chimique en EDS.

Dans ce travail, deux MEB environnementaux couplés EDS sont utilisés : le MEB ZEISS EVO HD1 avec l'EDS AZtec d'Oxford Instruments et le MEB FEI Quanta450 avec l'EDS Quantax Bruker. Chaque analyse MEB ou EDS est réalisée sur différentes zones des échantillons étudiés afin de confirmer la répétabilité des observations. Les échantillons doivent refléter un bombardement électronique intense ce qui rend cette technique inadaptée aux po-

lymères. Pour effectuer les analyses, nous nous plaçons en vide dégradé. La pression est de l'ordre de 10^{-4} Pa en vide poussé, et 20 Pa en vide dégradé. La tension de bombardement est comprise entre 10 et 15 kV.

Le MEB et l'EDS sont utilisés pour observer la morphologie et la répartition des éléments chimiques des matériaux composites tissés 3D.

2.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage – en anglais : *differential scanning calorimetry* (DSC) – est une technique d'analyse thermique mesurant les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet alors de déterminer et de quantifier les phénomènes accompagnant un changement d'état physique de la matière : une discontinuité est caractéristique d'une transition vitreuse, un pic endothermique met en évidence une décomposition, une vaporisation, une fusion ou une relaxation enthalpique tandis qu'un pic exothermique est spécifique d'une réticulation, d'une dégradation de la matière ou d'une cristallisation. Les essais ont été effectués sur l'appareil DSC Q200 de TA Instruments sous azote.

La DSC a été utilisée pour mesurer les températures de transition vitreuse T_g des échantillons de résines et de colles de réparation.

2.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique – en anglais : *thermogravimetric analysis* (TGA) – est une technique d'analyse thermique mesurant la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps à une température donnée ou d'une montée en température. Cette différence de masse est mesurée grâce à une microbalance. La TGA permet de déterminer la température et le temps de dégradation d'un matériau donné, ainsi que le taux de charges résiduelles.

Les essais ont été effectués sur l'appareil TGA Star1 de Mettler Toledo sous air ou sous azote.

La TGA est utilisée pour observer les étapes de dégradation de la résine et de la matrice, et de quantifier les résidus qui subsistent.

2.2.5 Analyse rhéologique par torsion rectangulaire

Des essais rhéologiques sont effectués pour observer le comportement thermomécanique des matériaux. La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation des matériaux. Cette branche de la mécanique s'intéresse aux rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, ainsi qu'au comportement de celle-ci sous l'action de contraintes et de température. Dans l'étude, les échantillons, qui sont à l'état vitreux, sont étudiés en analyse mécanique

dynamique en température (DMTA) par torsion rectangulaire. Pour la résine, ils sont moulés, tandis qu'ils sont découpés pour les matériaux composites, sous forme de parallélépipèdes de faible épaisseur. Ils sont ensuite placés entre les mors du rhéomètre, qui sont par la suite animés d'une vitesse de cisaillement. Au cours de l'expérience en sollicitation dynamique de torsion rectangulaire, on mesure le couple de torsion complexe T^* et le déphasage δ . On en déduit alors le module complexe de cisaillement G^* donné par l'équation 2.1 (Habas, 1995) :

$$G^* = \frac{T e^{i\delta}}{\alpha} \cdot \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)} = G' + iG'' \quad (2.1)$$

Avec a la largeur de l'échantillon, b l'épaisseur de l'échantillon et α l'angle de torsion unitaire. Le module complexe de cisaillement G^* se découple comme la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire, en un module dynamique de cisaillement élastique G' (module de conservation) et un module dynamique visqueux G'' (module de perte). Le rapport des deux composantes donne le facteur de perte $\tan(\delta)$ dont l'équation 2.2 est donnée ci-dessous :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.2)$$

L'observation de G' , G'' et $\tan(\delta)$ permet d'étudier l'évolution des différentes transitions et relaxations mécaniques, données ci-dessous (Nassiet et al., 2006; Adams and Singh, 2001; Wu, 1992) :

- La relaxation principale α , identifiée par la température T_α , est la représentation rhéologique de la température de transition vitreuse T_g et correspond à de grands mouvements macromoléculaires ;
- La relaxation secondaire β , située à des températures négatives T_β , représente la transition fragile-ductile et correspond à des mouvements moléculaires plus localisés ;
- La relaxation secondaire ω ou α' , située à des températures positives T_ω inférieures à T_α , correspond aussi à des mouvements moléculaires localisés ; elle apparaît lorsque des contraintes internes sont présentes dans l'échantillon ;
- La relaxation tertiaire γ , située à des températures négatives T_γ inférieures à T_β ;

L'appareil utilisé est un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific.

La DMA par torsion rectangulaire est utilisée pour observer l'évolution des différents pics de relaxation en fonction du vieillissement des échantillons de matériau composite, de résine et de colle de réparation.

2.2.6 Profilométrie et microscopie optique

La topologie de surface est analysée par un profilomètre optique 3D de Bruker et par un microscope optique VHX6000 de Keyence. Le profilomètre utilise le principe d'interférométrie optique pour caractériser l'état de surface.

Les résolutions en Z des mesures réalisées avec ces appareils sont de l'ordre de 10 nm pour le profilomètre et de 200 nm pour le microscope optique. La résolution spatiale suivant les axes X et Y dépend quant à elle du grossissement choisi. Pour le profilomètre, un couple objectif/lentille FOV $\times 5/\times 0,5$ est choisi, en mode VSI (interférométrie à balayage vertical). Pour le microscope optique, des objectifs $\times 200$ et $\times 1000$ sont utilisés. L'utilisation d'une fonction de recollement de scans « *stitching* » permet d'obtenir une taille de zone scannée plus grande que la taille de champ imposée par l'objectif. Les images 3D des deux appareils sont ensuite traitées sur le logiciel Vision64 Map de Bruker, afin de caractériser les surfaces. Différents paramètres sont utilisés, d'après la norme *NF EN ISO 4287 : État de surface – Méthode du profil*.

TABLEAU 2.3 – Paramètres de rugosité.

Avec $Z(x)$ la hauteur du profil pour une position sur la surface de l'échantillon x , l est la longueur d'échantillon.

Rugosité moyenne : (valeur moyenne arithmétique de la rugosité)	$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx$ (2.3)
Rugosité moyenne quadratique : (écart quadratique moyen du profil évalué, prend davantage en compte la présence de pics élevés ou de vallées profondes)	$R_q = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) ^2 dx$ (2.4)
Facteur d'asymétrie du profil :	$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} [\frac{1}{l} \int_0^l Z(x)^3 dx]$ (2.5)
Kurtosis (facteur d'aplatissement du profil) :	$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} [\frac{1}{l} \int_0^l Z(x)^4 dx]$ (2.6)
Profondeur maximale des vallées :	R_v
Hauteur maximale des pics :	R_p
Distance pic-vallée maximale :	R_z

Les analyses profilométriques sont réalisées pour étudier la rugosité de surface des échantillons de matériaux composites tissés 3D en fonction des traitements de surface et des vieillissements subis. Elles sont aussi utilisées pour observer la topologie de surface des rayures faites lors des essais de micro-rayage.

2.2.7 Mesure d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact par la méthode de la goutte sessile sont des techniques utilisées pour caractériser la mouillabilité, et par conséquent, l'adhésion de surface. Pour se faire, un goniomètre Digidrop de GBX est utilisé avec le logiciel DSA4 de KRÜSS. Des gouttes de liquide d'environ 3 μL sont déposées sur la surface, et filmées à l'aide d'une caméra. Les angles de contact formés entre le liquide et la surface du matériau sont ainsi relevés, après un temps de relaxation de 10 s. Plusieurs études autour des angles de contact ont été réalisées.

Méthode d'Owens-Wendt et énergie de surface. Lorsqu'un solide et un liquide entrent en contact, en présence de la vapeur du liquide, des interactions se forment. L'équilibre thermodynamique du système est décrit par l'équation de Young suivante (Baldan, 2012) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2.7)$$

avec θ l'angle de contact, γ_{SV} l'énergie libre de l'interface solide-vapeur, γ_{SL} l'énergie libre de l'interface solide-liquide, γ_{LV} et l'énergie libre de l'interface liquide-vapeur.

Les interactions les plus courantes sont les interactions secondaires de type Lifshitz-Van der Waals/Lewis (LW), qui correspondent à des forces dispersives. Les autres interactions sont regroupées sous le terme de non-dispersives, également appelées polaires. Ainsi l'énergie libre de surface d'un liquide γ_L s'écrit :

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad (2.8)$$

avec γ_L^D et γ_L^P les composantes dispersive et polaires de l'énergie libre de surface d'un liquide.

Ensuite, l'énergie libre de surface du solide (ou tension de surface), qui caractérise l'adhésion, peut être calculée par de nombreuses méthodes : Zisman, Owens-Wendt, Fowkes, Goodvan Oss, etc (Baldan, 2012). Dans ce travail, nous utilisons la méthode d'Owens-Wendt qui s'établit à partir des Équations 2.7 et 2.8 (Owens and Wendt, 1969) :

$$\frac{\gamma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \frac{\sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} + \gamma_S^D \quad (2.9)$$

avec γ_{SL} , l'énergie libre de surface de l'interface solide-liquide, γ_S et γ_L les énergies libres de surface respectivement du solide et du liquide, γ_S^D et γ_L^D les composantes dispersives, γ_S^P et γ_L^P les composantes polaires.

Cette équation est de la forme $y=ax+b$ avec :

$$y = \frac{\gamma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} ; \quad a = \sqrt{\gamma_S^P} ; \quad x = \frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} ; \quad b = \sqrt{\gamma_S^D} \quad (2.10)$$

Les composantes polaire et dispersive de l'énergie libre de surface du solide sont déterminées par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite résultante (Figure 2.4). Pour tracer cette droite, sept points sont utilisés, à l'aide de sept liquides d'essai, polaires : eau déminéralisée (grade HPLC, de Fischer Chemical), glycérol (pureté 99 %, de Sigma-Aldrich®), éthylène glycol (pureté 99,8 %, de Sigma-Aldrich®) et formamide (grade RPE, de Carlo-Erba), et apolaires : diiodométhane (pureté 99+ % de Acros Organics™), α -bromonaphtalène (pureté 96 %, de Acros Organics™) et hexadécane (pureté 99 %, de Sigma-Aldrich®). Nous avons relevé les angles de contact formés par la goutte de ces liquides sur la surface du matériau composite. Les énergies libres de surfaces des liquides tests sont connues et répertoriées dans le Tableau 2.5 (Yildirim Erbil, 2006).

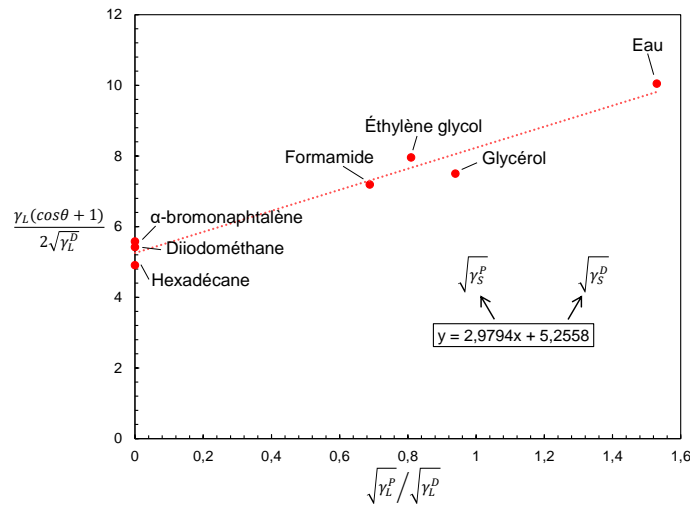


FIGURE 2.4 – Principe du calcul d'énergie de surface par la méthode d'Owens-Wendt.

TABLEAU 2.4 – Énergies libres de surface γ_L des liquides tests : γ_L^D la composante dispersive et γ_L^P la composante polaire (ou non dispersive) (Yildirim Erbil, 2006).

Liquide	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^D (mJ/m ²)	γ_L^P (mJ/m ²)
Eau déminéralisée	72,8	21,8	51
Glycérol	63,4	37	26,4
Ethylène glycol	48,3	29,3	19
Formamide	58,2	39,5	18,7
Diiodométhane	50,8	50,8	0
α -bromonaphtalène	44,4	44,4	0
Hexadécane	27,6	27,6	0

La théorie de l'adhésion est détaillée plus tard dans ce manuscrit. *La méthode d'Owens-Wendt est utilisée pour calculer l'énergie de surface de matériau composite tissé 3D en fonction du traitement de surface.*

Hystérèse d'angle de contact. Sur une surface plane, homogène et parfaite, l'angle de contact de la goutte posée θ est unique. Cependant, les surfaces réelles sont rarement planes et homogènes. Du fait de la rugosité ou d'hétérogénéités chimiques, l'angle de contact réel diffère de l'angle de contact d'équilibre posé sur la surface idéale. Il peut varier entre deux valeurs extrêmes, l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r . Il s'agit de l'hystérèse d'angle de contact H :

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.11)$$

Les angles de contact d'avancée, de reculée et leur hystérèse sont mesurés afin d'observer l'hydrophilie et l'hétérogénéité des surfaces. Dans ce travail, les mesures d'hystérèse sont réalisées en relevant les angles d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau en faisant varier progressivement son volume à l'aide d'une seringue. L'angle d'avancée est l'angle enregistré pendant l'augmentation du volume d'une goutte, juste avant que son diamètre n'augmente (Figure 2.5). L'angle de reculée est obtenu lors de la diminution du volume d'une goutte déposée et correspond à l'angle mesuré juste avant que le diamètre de la goutte ne diminue. La soustraction de ces deux angles donne l'hystérèse, qui qualifie la rugosité d'une surface (Bouteau, 2007; Divin-Mariotti, 2019). Le liquide d'essai utilisé est de l'eau déminéralisée (grade HPLC, de Fischer Chemical).

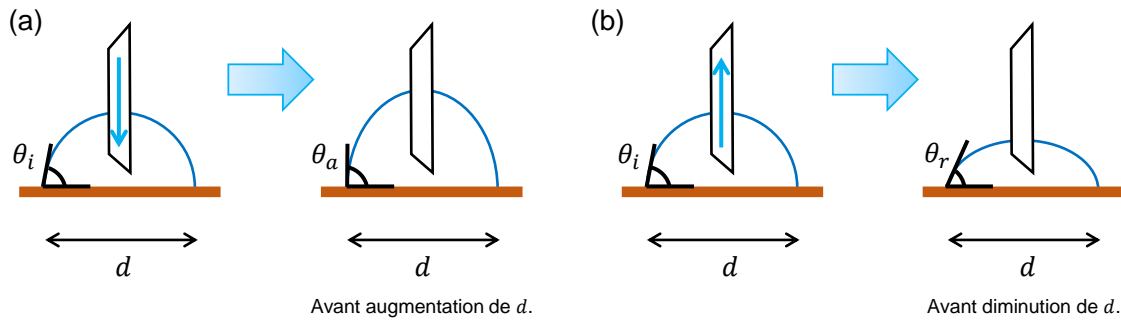


FIGURE 2.5 – Principe de la mesure d'hystérèse d'angle de contact : (a) Mesure de l'angle d'avancée θ_a , (b) mesure de l'angle de reculée θ_r .

Les mesures d'hystérèse d'angle de contact sont utilisées pour observer l'hétérogénéité des surfaces de matériau composite tissé 3D en fonction du traitement de surface.

Angle de contact à pH évolutif. Dans cette étude, les interactions acide-base A :B sont étudiées par la méthode de Hüttinger. Elle consiste en un dépôt de gouttes d'eau à un pH évoluant de 1 à 14. Les solutions sont réalisées par titrage d'eau déminéralisée, d'acide chlorhydrique (concentration 37 %, de Carlo Erba) et d'hydroxyde de sodium (pureté 98,7 %, de Fischer Chemical). Il apparaît que les tensions superficielles des solutions sont légèrement affectées par cette faible addition d'ions, et leurs valeurs sont répertoriées dans le Tableau 2.5 (Hüttinger et al., 1991a; Hüttinger et al., 1991b).

Les mesures d'angle de contact à pH évolutif sont utilisées pour observer les interactions acide-base du matériau composite tissé 3D et de la résine avec ou sans traitement plasma atmosphérique.

TABLEAU 2.5 – Énergies libres de surface γ_L de l'eau en fonction de son pH (Hüttinger et al., 1991a; Hüttinger et al., 1991b).

pH	1	4	7	10	14
γ_L (mJ/m ²)	72,3	72,5	72,8	70,9	73

2.2.8 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X – en anglais : *X-ray photoelectron spectrometry* (XPS) – est réalisée pour déterminer les groupes fonctionnels et leur contenu à la surface des échantillons. On utilise un spectroscope photoélectronique à rayons X Thermo K-alpha+ avec le rayonnement monochromatique Al K α . Une énergie de passage de 19 eV (pas de 0,1 eV) a été utilisée pour les spectres haute résolution. Dix balayages sont effectués pour chaque spectre à haute résolution C_{1s} et O_{1s} . Aucune neutralisation n'a été nécessaire pour les échantillons. La profondeur analysée est d'environ 3 nm. Les spectres C_{1s} et O_{1s} des échantillons ont été ajustés à l'aide des logiciels de traitement des données PHI-MATLAB et Origin Lab. Tous les spectres sont référencés par rapport au pic C_{1s} du carbone neutre, associée à la valeur de 284,7 eV (Beamson, 1992; Briggs and Beamson, 1993).

La spectroscopie XPS est utilisée pour observer la composition chimique des surfaces d'échantillons de matériaux composites tissés 3D en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique.

2.2.9 Test d'arrachage par plot collé

L'essai de traction par plot collé est réalisé avec un testeur d'adhérence PosiTect AT-A de DeFelsko en suivant la norme : *NF EN ISO 4624 : Peintures et vernis - Essai de traction*. Le cylindre actionneur de l'appareil permet de saisir le plot et d'effectuer un tirage normal à une surface plane. La colle est coupée autour du plot pour supprimer les contraintes latérales du collage. La vitesse d'arrachage est de 1 MPa/s. La force nécessaire pour arracher le plot est mesurée, ce qui permet de déterminer la contrainte d'adhérence, en divisant cette force par la surface d'encollage sous le plot. Pour chaque type d'assemblage (matériau composite/colle/plot), six plots sont arrachés.

Pour garantir un tirage perpendiculaire, la planéité des substrats est vérifiée à l'aide d'un palpeur de mesure et un comparateur Hoxel d'1 μm de précision, d'après la norme : *NF EN ISO 12781 Spécification géométrique des produits - Planéité*. Les mesures sont réalisées sur trois échantillons de matériau composite tissé 3D 9,5mm de $90 \times 90 \text{ mm}^2$.

Dans cette configuration matériau composite/colle/plot, les plots sont utilisés comme deuxième substrat. Il y a donc deux interfaces : substrat/colle et plot/colle. Il s'agit de plots en aluminium de 7 mm de diamètre. Afin de permettre une forte adhérence plot/colle, l'ano-

disation phosphorique a été envisagée sur ces plots. Cependant, de par l'épaisseur des plots (environ 2,5 cm), ce traitement de surface n'a pas été possible. Les plots en aluminium de 7 mm de diamètre sont donc poncés uniformément à la polisseuse avec un disque abrasif de grain 80 puis nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons. La colle est mélangée en proportions stoechiométriques à 1 % massique de billes de verre de 0,2 cm de diamètre, puis déposée sur le plot collé préparé à l'aide d'une spatule. Le plot est ensuite collé sur la surface du matériau composite tissé 3D 9,5 mm, dégraissée à l'éthanol dans un bain à ultrasons puis traitée ou non avec le traitement plasma atmosphérique. Une pression de 0,2 MPa est appliquée sur les plots lors de la réticulation pour uniformiser l'épaisseur du joint de colle des assemblages. La réticulation est effectuée à 80 °C pendant 1 heure. L'épaisseur du joint de colle est contrôlée au microscope Keyence et vaut $155,56 \pm 8,50 \mu\text{m}$ (7 mesures).

Le test d'arrachage par plot collé est choisi pour mesurer les contraintes d'arrachement et observer les faciès de rupture des assemblages collés en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique.

2.2.10 Essai de micro-rayage à charge progressive

L'essai de micro-rayage à charge progressive est réalisé avec le banc d'essai de rayure SCID-3000104160 d'Anton Paar. Des capteurs mesurent en temps réel lors de l'essai l'évolution de différents paramètres : coefficient de frottement, émission acoustique, profondeur, force appliquée. Pour chaque échantillon, six rayures sont réalisées. Les paramètres de rayage, choisis afin d'atteindre le régime critique de déformation lors des essais, sont les suivants :

- Force ou charge normale : de 0,03 à 30 N ;
- Vitesse de déplacement : 50 mm/min ;
- Vitesse de chargement : 150 N/min ;
- Longueur de rayure : 10 mm ;
- Indenteur : Pointe Rockwell C 215 de 200 μm et d'angle $2\theta = 120^\circ$;

Procédé d'étalement de l'adhésif. Pour garantir une bonne caractérisation de l'adhérence par essai de micro-rayage, il est nécessaire d'étaler un film de colle dont l'épaisseur est contrôlée, uniforme et régulière sur le matériau composite. Pour parvenir à cet objectif, un procédé d'étalement nommé « Doctor Blade » de l'entreprise MTI Corporation est choisi. Il est schématisé sur la Figure 2.6. Il est équipé de deux micromètres permettant de régler l'épaisseur du film de colle à étaler. Il est disposé sur une surface plane et contre une traverse mobile qui va le déplacer à une vitesse paramétrable à l'aide d'un Arduino. Le Doctor Blade est alors animé d'un mouvement de translation rectiligne d'une vitesse choisie 10 mm/s. La largeur maximale d'étalement est de 15 cm. Le film de colle ainsi déposé a une épaisseur de $37,10 \pm 11,13 \mu\text{m}$ (22 mesures). L'ensemble est ensuite réticulé 1 heure à 80 °C en étuve.

L'essai de micro-rayage à charge progressive est utilisé pour observer les comportements de déformation des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm massifs et revêtus de colle.

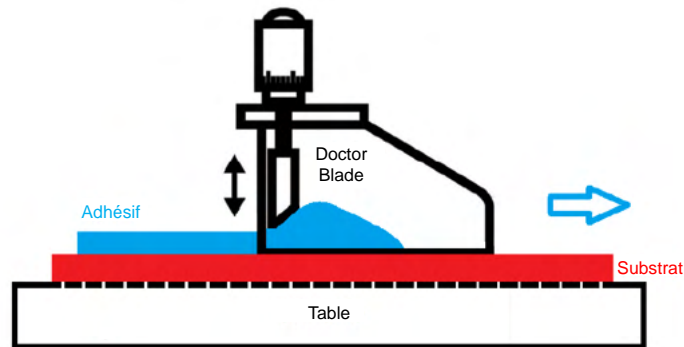


FIGURE 2.6 – Schéma du procédé d'étalement par Doctor Blade. La traverse n'est pas représentée (Merlinge, 2020).

2.2.11 Essai de dureté

La dureté Vickers est mesurée par essai d'indentation, à partir de la norme *NF EN ISO 6507-1 : Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers*. Pour cela, un banc d'essai ZwickRoell ZHU 2,5 kN est utilisé. Le chargement est HV0,3, c'est-à-dire 3 N maximum. La vitesse de charge est de 0,1 mm/min et la vitesse de décharge est égale à 1 mm/min. Le temps d'attente sur le point de charge est d'1 s. L'indenteur s'enfonce d'une profondeur maximale de 28 μm dans les matériaux composites revêtus, ce qui est inférieur à l'épaisseur du revêtement de colle. L'aire de la surface de contact projetée $A_p(h_c)$ de l'indenteur lors de l'essai peut être calculée à une profondeur h_c donnée (François, 2005) :

$$A_p(h_c) = 24,50h_c^2 \quad (2.12)$$

Ensuite, il est possible de calculer la dureté de pénétration H_{IT} à partir du chargement maximal F_{max} , et de remonter à la dureté Vickers HV, avec g l'accélération de la pesenteur et le rapport $A_p/A_s = 0,9270$, où A_s est l'aire de contact avec le pénétrateur :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (2.13)$$

$$HV = \frac{1}{g} \frac{A_p}{A_s} H_{IT} \quad (2.14)$$

L'essai de dureté est utilisé pour observer la résistance à l'enfoncement d'une pointe des matériaux composites massifs, des matériaux composites revêtus, des résines massives et les colles massives, en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique.

2.3 Caractérisation des matériaux à l'état de réception

2.3.1 Caractérisation physico-chimique du matériau composite tissé 3D

Une caractérisation est effectuée sur les échantillons de résine et de matériau composite tissé 3D 9,5 mm avant vieillissement. Les compositions et distributions chimiques sont analysées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Pour le matériau composite tissé 3D 9,5 mm en surface et en tranche, ainsi que la résine en surface, les Figures 2.7, 2.8 et 2.9 permettent d'observer des images MEB en électrons secondaires, les images équivalentes en électrons rétro-diffusés, et les cartographies EDS des principaux éléments chimiques. Sur les cartographies EDS, les pixels clairs indiquent la présence de l'élément chimique. Plus il y a de pixels, plus il y a d'atomes présents. L'analyse n'est en revanche que qualitative.

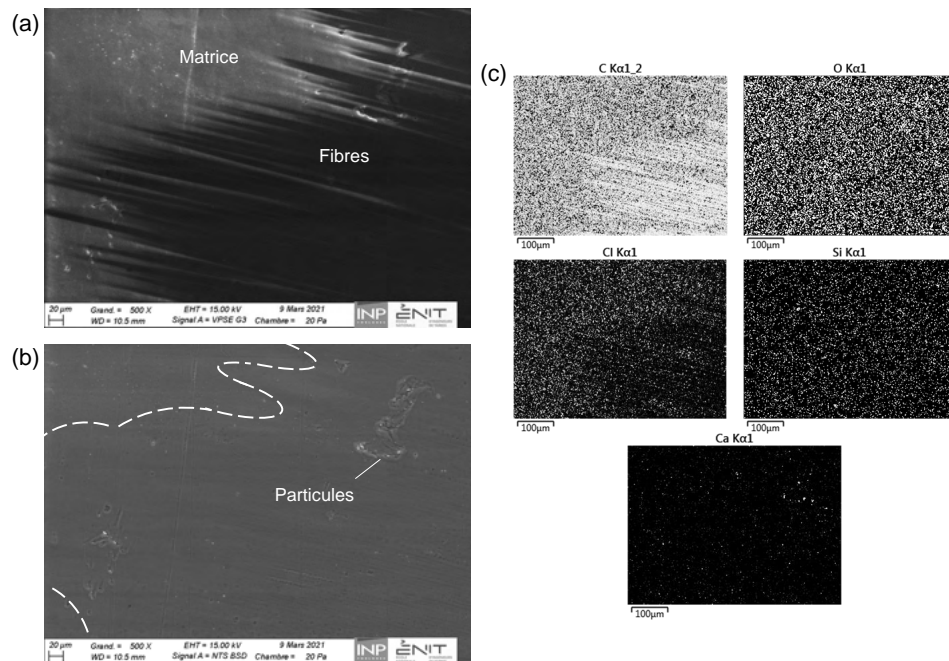


FIGURE 2.7 – Vue en surface du matériau composite tissé 3D 9,5 mm neuf : (a) image MEB en électrons secondaires, (b) image MEB en électrons rétro-diffusés, (c) cartographies EDS des principaux éléments chimiques présents.

Les images MEB en électrons rétro-diffusés permettent d'observer des particules qui apparaissent plus brillantes, synonymes d'une masse atomique plus importante. Sur les cartographies et les spectres EDS, les atomes de carbone et d'oxygène sont associés à la matrice en époxy-amine. Le carbone correspond aussi aux fibres. Les atomes de chlore entrent dans la composition de l'amine utilisée dans la résine. Nous constatons également la présence d'autres éléments dans les matériaux neufs : du silicium et du calcium. Ils sont présents dans le matériau composite en surface mais aussi à cœur, ainsi que dans la résine.

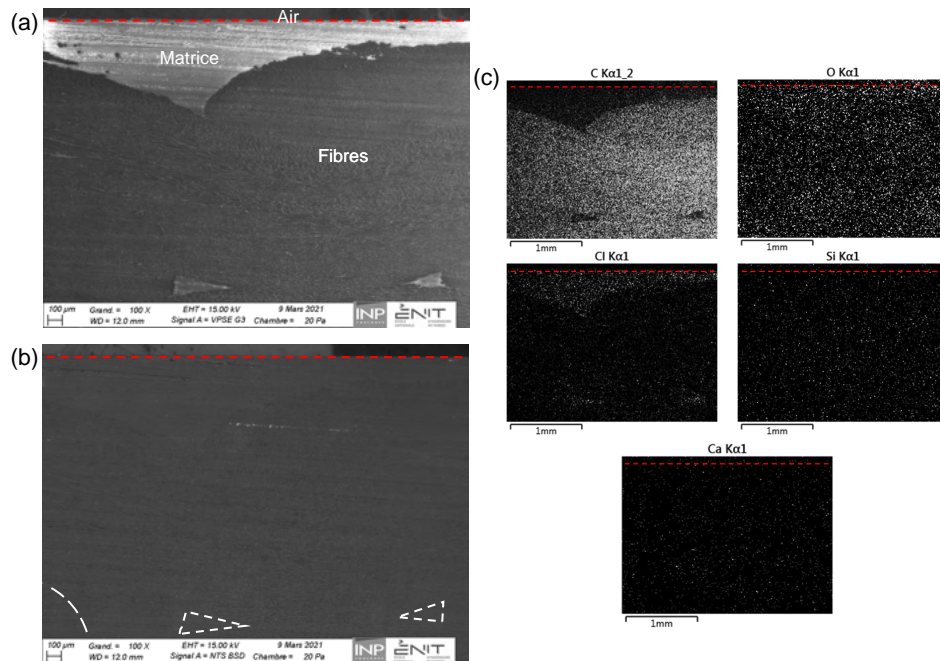


FIGURE 2.8 – Vue en tranche du matériau composite tissé 3D mm neuf : (a) image MEB en électrons secondaires, (b) image MEB en électrons rétro-diffusés, (c) cartographies EDS des principaux éléments chimiques présents.

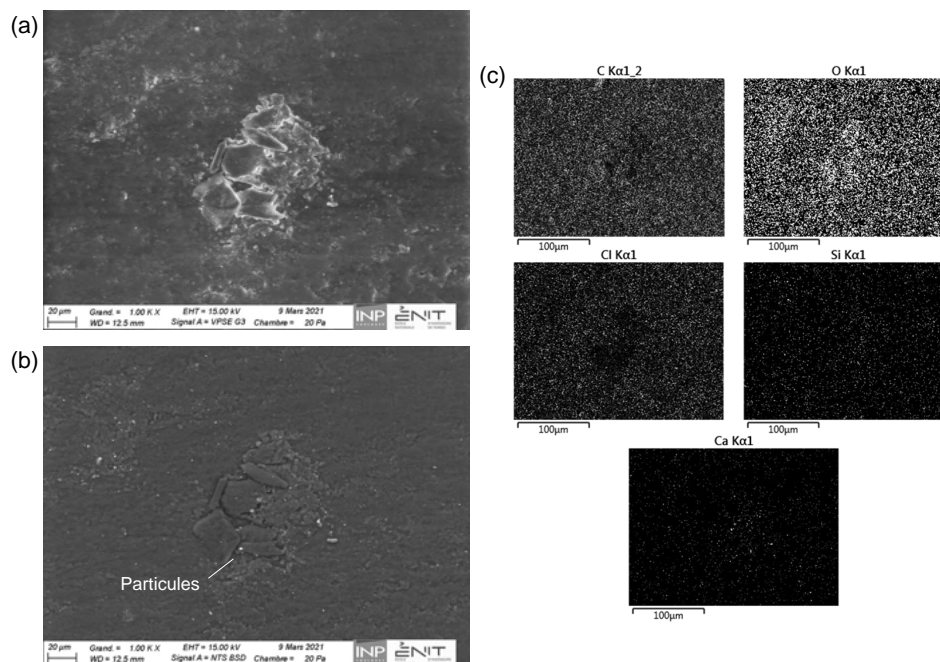


FIGURE 2.9 – Vue en surface de la résine neuve : (a) image MEB en électrons secondaires, (b) image MEB en électrons rétro-diffusés, (c) cartographies EDS des principaux éléments chimiques présents.

Des analyses thermogravimétriques (TGA) sont par la suite effectuées. L'objectif est de quantifier les particules présentes dans le matériau composite tissé 3D et sa résine, mais également de déterminer le nombre d'étapes de dégradation et leur processus de dégradation. La Figure 2.10 représente leur évolution thermogravimétrique. Les analyses sont effectuées en anisotherme avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous air et sous azote. Les températures des pics des étapes de dégradations thermiques ainsi que les pertes de masses liées sont répertoriées dans le Tableau 2.6.

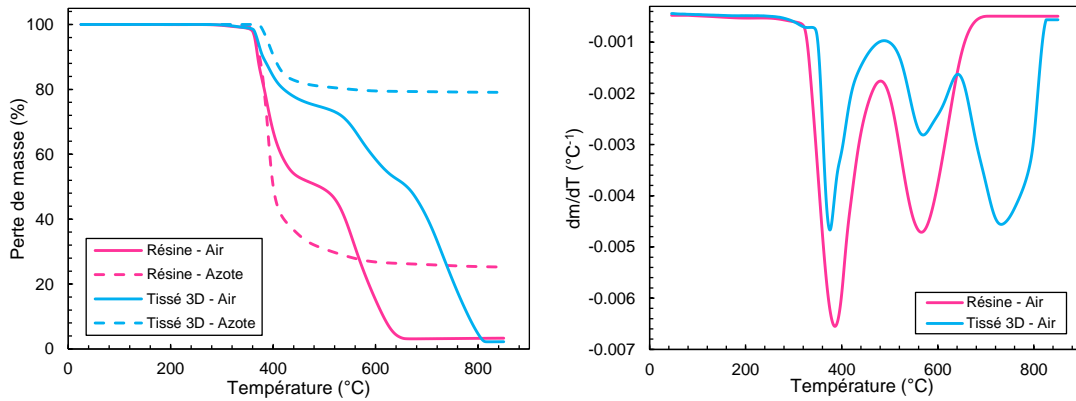


FIGURE 2.10 – Thermogrammes TGA et leurs dérivées en fonction de la température de la résine et du matériau composite tissé 3D 9,5mm, rampes de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous air et sous azote.

TABLEAU 2.6 – Températures des pics des étapes de dégradations thermiques 1, 2 et 3 ainsi que les pertes de masses liées des résines et des matériaux composites tissés 3D 9,5mm suite à la TGA sous air à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

	Résine	Tissé 3D 9,5mm
T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	$386,5 \pm 2,1$	$387,0 \pm 1,4$
Δm_1 (%)	$50,0 \pm 1,6$	$79,4 \pm 5,9$
T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	$564,5 \pm 0,7$	$579,6 \pm 10,7$
Δm_2 (%)	–	$62,3 \pm 8,8$
T_3 ($^{\circ}\text{C}$)	–	$738,1 \pm 1,3$
$\Delta m_{\text{résiduelle}}$ (%)	$2,5 \pm 1,1$	$2,9 \pm 1,0$

Pour les résines sous air, nous distinguons trois paliers, soit deux étapes de dégradation comme pour de nombreux systèmes époxy/amines : la première a pour pic $T_1 = 386,5 \pm 2,1$ $^{\circ}\text{C}$, la seconde a pour pic $T_2 = 564,5 \pm 0,7$ $^{\circ}\text{C}$. Pour les matériaux composites tissé 3D sous air, quatre paliers sont visibles, soit trois étapes de dégradation : la première a pour pic $T_1 = 387,0 \pm 1,4$ $^{\circ}\text{C}$, la deuxième a pour pic $T_2 = 579,6 \pm 10,7$ $^{\circ}\text{C}$, et la troisième a pour pic $T_3 = 738,1 \pm 1,3$ $^{\circ}\text{C}$. Sous air, les principaux sites d'oxydation des réseaux époxy-amines sont situés sur le segment hydroxyle propyle éther. Il s'agit des oxy-méthylènes ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), des amino-méthylènes ($>\text{N}-\text{CH}_2-$) et des méthanols ($>\text{CH}-\text{OH}$), qui se créent lors de la réaction de réticulation entre le pré-polymère époxy et son amine (Colin et al., 2020). La première étape de dégradation débute à environ 280 $^{\circ}\text{C}$. Il s'agit d'une thermolyse où s'éliminent des

fonctions alcool ($-OH$) et se créent une fonction éther ($-O-$) par réaction de déshydratation (Rose et al., 1993; Buch and Shanahan, 2000). La seconde étape de dégradation commence vers $580\text{ }^{\circ}C$. Elle consiste en des réactions thermo-oxydatives, provoquées par les effets combinés de la température et de l'oxygène. Ces réactions mènent à la disparition du carbone sous forme de dioxyde de carbone et de l'hydrogène sous forme d'eau évaporée et de l'azote sous forme de nitrate. La masse résiduelle est de $2,5 \pm 1,1\%$ et correspond aux particules inorganiques qui ont des températures de dégradation bien supérieures à $850\text{ }^{\circ}C$. Sous azote, la première étape débute à environ $280\text{ }^{\circ}C$, comme celle sous air. Les réactions d'oxydation ne sont en revanche pas présentes. La seconde étape diffère plus grandement car les oxydations, qui sont prédominantes sous air à cette température, n'ont pas lieu. La fragmentation des cycles aromatiques continue de s'opérer. La masse résiduelle est de $23,4 \pm 1,0\%$ et correspond aux particules et aux produits issus de la résine qui ne se sont pas intégralement dégradés en absence d'oxydation.

Pour les matériaux composites sous air, les deux premières étapes sont semblables à celles des résines. La dernière dégradation commence à environ $750\text{ }^{\circ}C$ et est associée à la dégradation sous forme de CO_2 des fibres de carbone par thermo-oxydation. Elle n'a pas lieu sous azote. La masse résiduelle de particules sous air est similaire à celle des résines et correspond aux particules : $2,9 \pm 1,0\%$. La masse résiduelle de particules sous azote est bien plus importante et correspond aux particules et aux produits issus de la résine et des fibres de carbone qui ne se sont pas intégralement dégradés en absence d'oxydation : $78,6 \pm 0,7\%$.

Des essais de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en module réflectance totale atténuée (ATR) sont ensuite effectués. Les spectres des résines, des matériaux composites à l'état de réception ainsi que des particules calcinées permettent d'analyser leur composition chimique. Le spectre du système époxy non réticulé permet d'observer les produits de la réticulation. Les spectres des résines et matériaux composites sont normalisés au pic 1510 cm^{-1} (liaison $C=C$ aromatique) et sont présentés sur la Figure 2.11. Les spectres sont identiques pour la résine et pour le matériau composite réticulés. L'attribution des bandes d'absorption des spectres IRTF est présentée dans le Tableau 2.8.

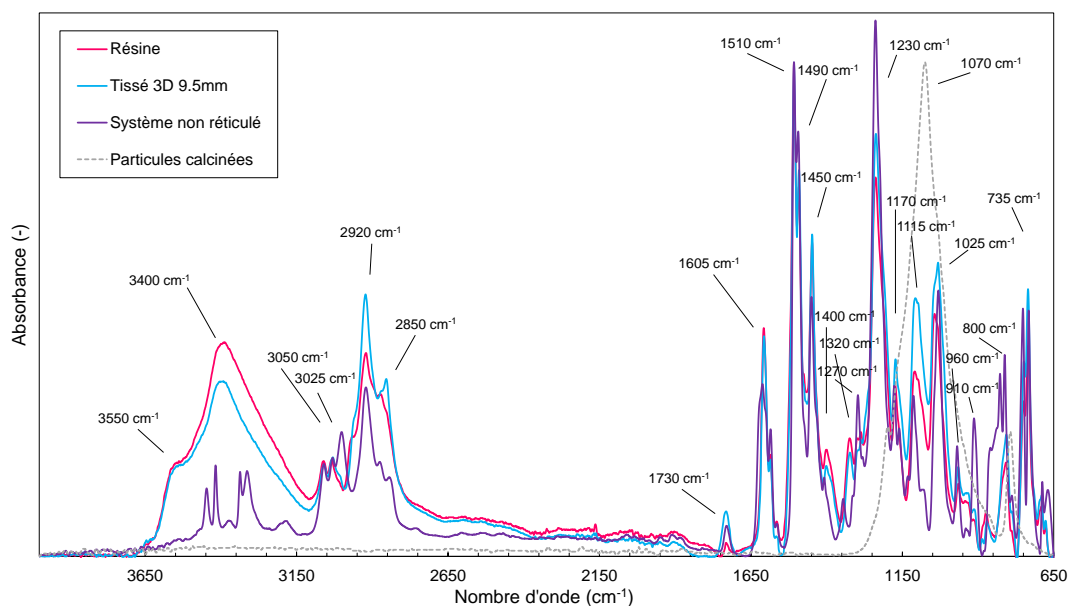


FIGURE 2.11 – Spectres IRTF de la résine, du matériau composite et des particules calcinées.

TABLEAU 2.7 – Interprétations des pics des spectres IRTF de la résine et du matériau composite.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des pics
3650-3100	O-H (élongation)
3100-2800	C-H alcane (CH_2) / =C-H aromatique / N-H amine secondaire (élongations)
1730	C=O (élongation)
1605	C=C aromatique (élongation)
1510	C=C aromatique (élongation)
1450-1400	C=C aromatique (élongation) / = CH_2 / N-H amine secondaire (déformations)
1320	C-N aromatique (élongation)
1230	C-N aliphatique (élongation)
1175-1100-1035	C-N aliphatique / C-O éther (élongations) / =C-H aromatique (déformation)
1025	Si-O (élongation)
960	=C-H aromatique (déformation)
800	=C-H aromatique (déformation hors plan)
735	C-Cl (élongation)

La réticulation du système époxy provoque la disparition de plusieurs pics : le pic à 1580 cm^{-1} correspondant à la déformation des liaisons N-H des amines primaires, ainsi que les pics à 1270 et 910 cm^{-1} liés à l'élongation des liaisons C-O-C des cycles oxiranes. La série

de pics à 3460-3135 cm^{-1} , associés à l'élongation des liaisons N-H des amines primaires est atténuée. D'autres pics augmentent et peuvent être liés à la formation de nouvelles liaisons avec les réactions époxy/amine.

Sur les spectres IRTF des résines et des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, la bande de 3650 à 3100 cm^{-1} peut correspondre à l'élongation des liaisons O-H. Le double pic à 3100-2800 cm^{-1} peut être lié à l'élongation des liaisons C-H des alcanes (CH_2) ou =C-H des cycles aromatiques, et pourrait aussi être associé à l'élongation des liaisons N-H d'amines secondaires formées lors de la réticulation. A 1730 cm^{-1} , le pic peut être attribué à l'élongation des liaisons C=O associée à une « présence élastomère » de nature confidentielle dans la matrice. Les pics à 1605 et 1510 cm^{-1} peuvent représenter les élongations de liaisons C=C aromatiques. Le double pic à 1450-1400 cm^{-1} peut être associé à l'élongation de liaisons C=C aromatiques, aux déformations des groupements = CH_2 ou des liaisons N-H des amines secondaires. A 1320 et 1230 cm^{-1} , les pics pourraient être attribués aux élongations des liaisons C-N, respectivement aromatiques et aliphatiques. Les pics de 1175 à 1035 cm^{-1} correspondraient aux élongations des liaisons C-N aliphatiques, C-O éthers et/ou à la déformation des liaisons =C-N (Pretsch et al., 2000; Krauklis and Echtermeyer, 2018; González et al., 2012; Nakanishi et al., 1977; Bellamy, 2013; Poussines, 2012; Pei et al., 2011). A 1025 cm^{-1} , un pic Si-O pourrait aussi être identifié, d'après l'EDS. Certains auteurs ont déjà identifié ce pic sur la silice (Khan et al., 2017; Musié et al., 2011; Azarshin et al., 2017; Baglio et al., 2003) ou le verre (Bonon et al., 2016; Mutua et al., 2012) dans des matrices à base d'époxy (Fernández-García and Chiang, 2002). Ce pic Si-O peut être dû à la présence de particules à base de silicium dans les échantillons. Les spectres des particules calcinées sont principalement caractérisés par ce pic Si-O à 1070 cm^{-1} . Cette analyse préliminaire donne une indication de la composition chimique initiale des matériaux utilisés.

2.3.2 Caractérisation chimique de la colle de réparation

Les spectres sont représentés dans la Figure 2.12. L'attribution est donnée dans le Tableau 2.8. La bande 3650-3015 cm^{-1} est associée à l'élongation des liaisons O-H. Le faible pic à 3030 cm^{-1} , lié à l'élongation des liaisons N-H des amines primaires non réticulées, montre que la réticulation, bien qu'incomplète, est avancée (pour rappel 94,1 %). L'ensemble des pics de 3000 à 2650 cm^{-1} peut être attribué aux élongations des liaisons C-H des alcanes (CH_2 , CH_3) et =C-H des cycles aromatiques, et N-H des amines secondaires. Le pic à 1650 cm^{-1} pourrait être lié à l'élongation des liaisons C=O formés par une légère oxydation lors de la réticulation. Les pics à 1610, 1510 et 1455 cm^{-1} sont associés aux élongations des liaisons C=C des cycles aromatiques. Le pic à 1455 cm^{-1} pourrait aussi correspondre aux déformations des groupements = CH_2 et - CH_3 , ou des liaisons N-H des amines secondaires. Le pic à 1380 cm^{-1} peut correspondre à la déformation du groupement CH_3 et à l'élongation des liaisons C-N aromatiques. A 1290-1230 cm^{-1} peut être attribuée l'élongation des liaisons C-N aliphatiques. Les différents pics de 1180 à 1035 cm^{-1} peuvent être associés aux élongations des liaisons C-N aliphatiques et C-O des éthers ou à la déformation des liaisons C-H des cycles aromatiques. De part la présence de silice dans le mélange, le pic à 1035 cm^{-1} pourrait également être lié à la liaison Si-O. Enfin, la déformation hors plan des liaisons =C-H des

cycles aromatiques peut être présente à $830\text{-}795\text{ cm}^{-1}$.

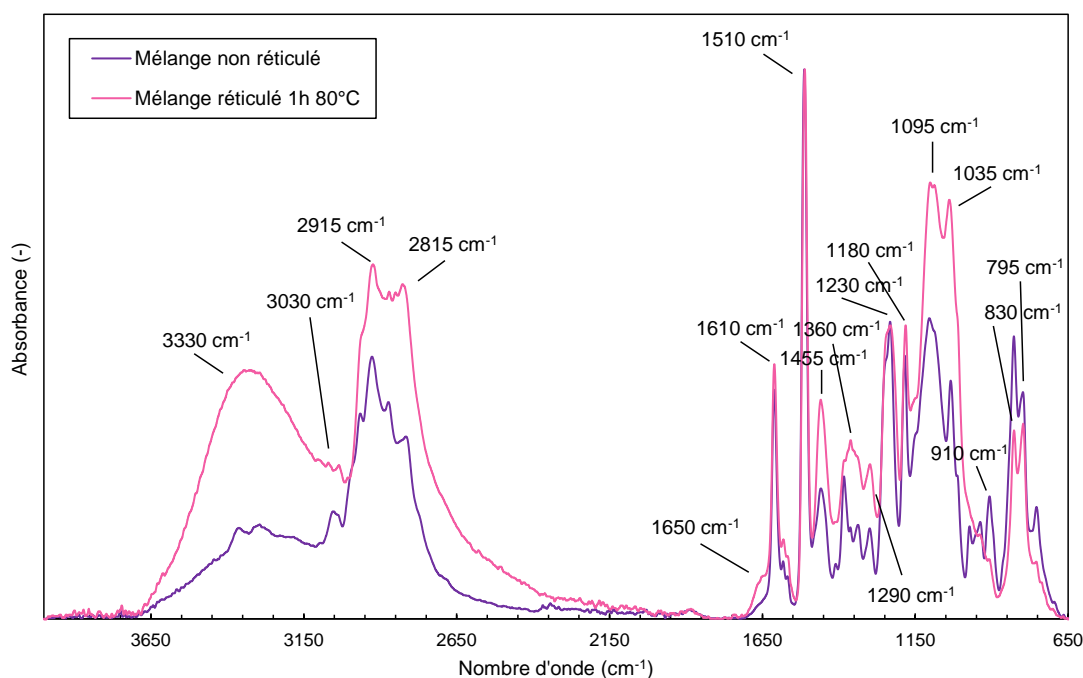


FIGURE 2.12 – Spectres IRTF de la colle avant et après réticulation.

TABLEAU 2.8 – Interprétations des pics des spectres IRTF de la colle de réparation.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Interprétation des pics
3650-3015	O-H (élongation)
3030	N-H amine primaire (élongation)
3000-2650	C-H alcane (CH_2 , CH_3) / =C-H aromatique N-H amine secondaire (élongations)
1650	C=O (élongation)
1610	C=C aromatique (élongation)
1510	C=C aromatique (élongation)
1455	C=C aromatique (élongation) / N-H amine secondaire / =CH ₂ / -CH ₃ (déformations)
1360	-CH ₃ (déformation) / C-N aromatique (élongation)
1290-1230	C-N aliphatique (élongation)
1180-1095-1035	C-N aliphatique / C-O éther (élongations) =C-H aromatique (déformation)
1035	Si-O (élongation)
830-795	=C-H aromatique (déformation hors plan)

Paramètres influençant la diffusion d'eau dans les polymères et matériaux composites à base d'époxy

Sommaire

I Diffusion d'eau dans les matériaux composites à matrice époxy : état de l'art	38
3.1 Généralités sur les matériaux composites	39
3.1.1 Les matrices en époxy	39
3.1.2 Les renforts fibreux	42
3.1.3 Les charges et les additifs	45
3.2 Diffusion de l'eau	46
3.2.1 Physique de la diffusion	46
3.2.2 Modèles de diffusion	49
II Paramètres influençant la diffusion d'humidité : étude statistique	54
3.3 Mise en place de l'étude	54
3.4 Statistique descriptive : étude de la dispersion	56
3.4.1 Comportement de diffusion	57
3.4.2 Type de pré-polymère époxy	59
3.4.3 Type de durcisseur	61
3.4.4 Présence de fibres	62
3.4.5 Procédé de fabrication	66
3.4.6 Conditions de vieillissement	67
3.4.7 Discussion	70
3.5 Analyse en composantes principales	71
3.5.1 Introduction à l'analyse en composantes principales	71
3.5.2 Standardisation des données	74
3.5.3 Résultats	76
3.5.4 Discussion	85
3.6 Conclusion	87

I Diffusion d'eau dans les matériaux composites à matrice époxy - État de l'art

Par définition, le vieillissement est un phénomène d'évolution lent et irréversible de la structure ou de la composition du matériau, sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement ou de sollicitations mécaniques.

Il existe deux modes de vieillissements qui interfèrent entre eux :

- Le vieillissement physique, où seule la configuration spatiale et la composition du matériau sont affectées. Il ne conduit pas à l'altération de la structure chimique des macromolécules. Il peut en résulter des modifications réversibles de la configuration spatiale des macromolécules comme la plastification ou les gonflements, des phénomènes de transport de liquides ou de migration d'adjuvants. Dans ce cas de vieillissement en absence d'endommagement, les propriétés se stabilisent après saturation du matériau (Fayolle and Verdu, 2005).
- Le vieillissement chimique, qui consiste en une modification chimique irréversible de la structure des macromolécules du matériau, par exemple l'hydrolyse. Le vieillissement chimique peut se faire en présence d'eau (hydrolytique), de chaleur (thermochimique), d'oxygène (oxydatif), sous rayonnement (photochimique), etc. Il peut aussi être la combinaison de plusieurs de ces phénomènes, par exemple : hygrothermique, thermo-oxydatif, photo-oxydatif (Richaud and Verdu, 2011; Richaud and Verdu, 2012; Verdu, 2000; Xiao et al., 1997).

Les différents types de vieillissement peuvent se produire conjointement.

Différentes études ont montré que les altérations, telles que la dégradation du matériau et la diminution des propriétés mécaniques, étaient plus importantes pour des pièces restées au sol que pour des pièces ayant une vie de service (McKague et al., 1975; Vodicka et al., 1999). De plus, c'est dans les régions chaudes et humides que les modifications sont les plus prononcées.

Les pièces de notre étude sont en matériau composite à matrice époxy. C'est sur ces types de polymères que nous focalisons l'état de l'art.

3.1 Généralités sur les matériaux composites

Par définition, un matériau composite est l'association de deux composants non miscibles. De manière générale, ces deux éléments sont le renfort, rigide, et la matrice, plus faible mais apportant de la cohésion à l'ensemble. Cette association permet d'obtenir un très bon rapport résistance/masse, très intéressant dans le domaine des transports.

Depuis très longtemps, l'Homme utilise des matériaux composites. Le premier cas connu est celui du bois, dont la matrice est la lignine et le renfort la cellulose. Au néolithique, l'Homme se met à fabriquer ses propres matériaux composites. Par exemple, le torchis, constitué de terre et de fibres végétales, ou le bitume, composé de maltènes et d'asphatènes (Bensaude-Vincent, 2014). De nos jours, nous retrouvons des matériaux composites dans de nombreuses applications. Nous pouvons citer le béton, association de ciment et de gravier, auquel il est possible d'ajouter un renfort métallique pour l'armer, ou encore le pneu, fait de caoutchouc et de renfort métallique. Les matériaux composites sont également très présents comme structures et pièces pour l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial, le médical ou encore le sport (de Luycker, 2009).

Nous distinguons aujourd'hui les matériaux composites à matrice organique (CMO), les matériaux composites à matrice céramique (CMC) et les matériaux composites à matrice métallique (CMM). Si les deux derniers requièrent des procédés exigeants et des coûts élevés les limitant à certaines applications aéronautiques, spatiales ou énergétiques, les CMO sont pour leur cas très répandus. Ils sont composés de fibres comme renfort et de polymère thermoplastique ou thermodurcissable comme matrice. Dans la suite du manuscrit, nous nous focalisons sur les matériaux composites à matrice en thermodurcissable époxy.

3.1.1 Les matrices en époxy

Introduits à la fin des années 1930, les polyépoxydes – aussi appelées « époxy » – sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications industrielles, notamment aéronautiques. Il s'agit de polymères thermodurcissables communément utilisés, que ce soit en tant que matrice dans des matériaux renforcés de fibres ou comme adhésif structural pour assemblages et réparations collées. Les pré-polymères époxy et les durcisseurs non réticulés qui les composent ont généralement une faible viscosité, ce qui facilite la mise en œuvre et explique leur grande utilisation. Ils couvrent également une grande plage de températures de réticulation, de 5°C à plus de 180°C, selon leur composition et leur utilisation souhaitée. Leur retrait après réticulation est faible comparé à d'autres polymères thermodurcissables comme les résines phénoliques, ce qui en fait des bons candidats comme adhésifs. De plus, la présence de groupes fonctionnels polaires, par exemples hydroxyles et éthers, leur donnent l'habilité d'adhérer aux substrats ou aux fibres. Par ailleurs, les époxyes sont communément utilisées comme matrices pour matériaux composites du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et leur résistance chimique à de nombreuses substances corrosives et acides. Elles ont aussi de bonnes propriétés diélectriques leur permettant d'être des isolants électriques (Henry and Kris, 1967; Peters, 1998).

Cependant, les polymères époxy ainsi que certains de leurs durcisseurs comme les amines, sont sensibles à l'exposition humide, du fait de leur structure et de leur nature chimique. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau de macromolécules et causent des modifications réversibles et irréversibles.

Formation d'un polymère époxy. Un polymère époxy est formé par la polymérisation de deux monomères : le pré-polymère époxyde et l'agent de réticulation aussi appelé durcisseur (Bardonnnet, 1992). Les pré-polymères époxydes sont des macromolécules composées de deux groupements époxydes aussi appelés oxiranes (Figure 3.1).

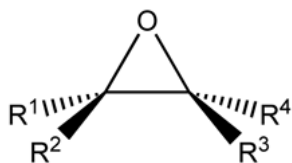


FIGURE 3.1 – Fonction oxirane et structure d'un groupe époxy.

Nous pouvons les classer en trois catégories, selon leur structure :

- Les pré-polymères aliphatiques. Leur structure est une chaîne qui ne présente pas de cycle. Leur viscosité et leur température de transition vitreuse sont faibles. Nous pouvons citer par exemple : le *diglycidyléther de butanédiol* (DGEBD).
- Les pré-polymères cycloaliphatiques. Ces macromolécules sont caractérisées par la présence d'un cycle non aromatique dans leur chaîne. Bien que leur viscosité soit relativement faible, leur température de transition vitreuse est élevée. L'*époxy cyclohexylméthyl-époxy cyclohexane carboxylate* (ECC) fait partie des pré-polymères cycloaliphatiques.
- Les pré-polymères aromatiques. Ces pré-polymères sont constitués de cycles aromatiques, ce qui leur confère une viscosité et une température de transition vitreuses élevées. Le *diglycidyléther de bisphénol A* (DGEBA), qui fait partie de cette catégorie, est le pré-polymère époxy le plus utilisé puisqu'il constitue près de 95% des résines sur le marché [65]. Dans cette catégorie, figurent également les pré-polymères époxy novolacs. Composés d'un groupement époxy relié à l'oxygène d'un groupe phénol, ils bénéficient d'excellentes résistances aux substances chimiques et à la chaleur, ainsi que de très bonnes propriétés mécaniques, qui font d'eux un choix courant en aéronautique.

Les pré-polymères époxydes ont la particularité de pouvoir réagir avec de nombreux groupes fonctionnels et donc beaucoup d'agents de réticulation différents : amines et anhydrides principalement, mais aussi amides, polyamino-amides, isocyanates, phénols, etc. Les amines sont les agents de réticulation les plus souvent associés aux pré-polymères époxydes. Elles sont également classées selon leur structure chimique, qui fait varier leurs propriétés mécaniques mais aussi leur réactivité. Une amine aliphatique, comme la *tétraéthylène pentamine* (TETA), a une réactivité plus élevée qu'une amine cycloaliphatique, comme l'*isophorone diamine* (IPDA), elle-même plus élevée qu'une amine aromatique comme la *diaminodiphénylsulfone* (DDS).

La polymérisation de ces deux monomères, appelée réticulation, est effectuée par polycondensation du pré-polymère époxyde avec le durcisseur. Plusieurs réactions chimiques ont lieu. L'activation du pré-polymère par liaison hydrogène avec les fonctions hydroxyles du durcisseur forme un époxy-hydroxyle. Avec des amines primaires et secondaires, des réactions non catalysées et autocatalysées peuvent se dérouler. Pour une amine primaire, le cycle oxyrane réagit d'abord avec l'un des hydrogènes de l'amine, formant une chaîne contenant une amine secondaire. Celle-ci va ensuite réagir avec un autre cycle oxyrane conduisant à la formation d'une amine tertiaire (Pascault et al., 2002). Des réactions secondaires peuvent aussi avoir lieu si la concentration molaire du pré-polymère est supérieure à celle des groupements amines : par exemple l'éthérification est la formation d'une fonction éther suite à la réaction d'un groupe hydroxyle et d'un cycle oxyrane, tandis que l'homopolymérisation est la réaction entre pré-polymères époxys (Figure 3.2). Pour optimiser le réseau, il faut que toutes les fonctions aient réagi entre-elles, qu'aucune réaction secondaire n'ait eu lieu, et donc que le pré-polymère et le durcisseur soient mélangés en proportions stœchiométriques (Bardonnnet, 1992; Piasecki, 2013; Riccardi and Williams, 1986).

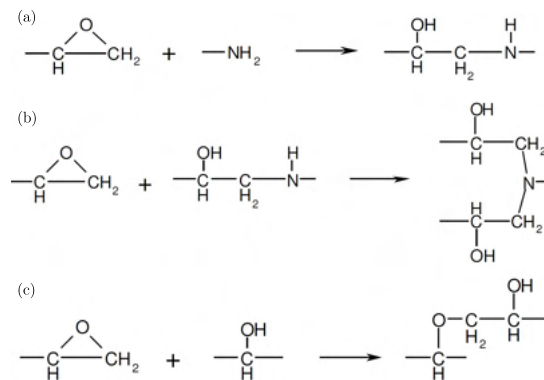


FIGURE 3.2 – (a) Réaction entre une amine primaire et une fonction époxyde, (b) Réaction entre une amine secondaire et une fonction époxyde, (c) Réaction d'éthérification entre une fonction époxyde et une fonction hydroxyle (El Gazzani, 2016).

Lors de la réaction de réticulation, le polymère passe d'un état initial liquide à un réseau solide tridimensionnel infusible en deux étapes critiques. La première étape est la gélification, marquée par la formation de la première macromolécule tridimensionnelle de la taille du volume réactionnel, qui traduit un passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique. Ce gel viscoélastique est composé de deux phases : une phase « sol » qui disparaît progressivement au profit d'une phase « gel » à laquelle les chaînes macromoléculaires se lient peu à peu. La seconde étape est la vitrification où le gel viscoélastique devient un solide viscoélastique vitreux. Le point de vitrification est atteint quand la température de transition vitreuse devient égale à la température de réticulation. Il est possible de poursuivre la réticulation en augmentant la température de cuisson au-dessus de la température de transition vitreuse actuelle du système : c'est la post-réticulation. En 1986, Gillham établit le diagramme TTT (Temps – Température – Transformation), qui illustre les phénomènes ayant lieu lors de la réticulation : gélification, vitrification, réticulation complète, dégradation (Gillham, 1986; Piasecki, 2013).

3.1.2 Les renforts fibreux

Nature des fibres. Différentes natures de fibres peuvent être utilisées comme renfort dans les matériaux composites à matrice organique, notamment :

- Les fibres de verre, peu coûteuses, inertes et peu sensibles à l'humidité (Berthé et al., 2010) ;
- Les fibres de carbone, légères et apportant de bonnes performances mécaniques, peu sensibles aux produits chimiques et imperméables à l'humidité (Chaabani, 2017) ;
- Les fibres d'aramide, résistantes aux chocs mais sensibles à l'humidité (Pinzelli, 1995) ;
- Les fibres végétales (chanvre, lin), peu résistantes mécaniquement et très sensibles à l'humidité, mais peu coûteuses et naturelles (Baley, 2013) ;

Architecture des renforts. Selon le domaine, le coût et les exigences de l'application, différents types de renforts fibreux sont employés.

Les fibres courtes (200 – 500 μm de long) sont utilisées sous forme de mats dans des applications non structurales ne nécessitant pas de hautes propriétés mécaniques, par exemple des pare-chocs d'automobiles. Les pièces obtenues ont des fractions volumiques de fibres de l'ordre de 30% et des comportements plutôt isotropes, bien que non maîtrisés (de Luycker, 2009).

Les fibres longues (de l'ordre de 10^{-2} – 10m de long) sont agencées sous formes de tissés empilés pour former des pièces de formes complexes. La fraction volumique de fibres peut avoisiner les 70%. Ces tissés peuvent être unidirectionnels (UD) ou cousus dans plusieurs directions et en motifs sur un plan 2D : taffetas, sergés, satins, etc (Figure 3.3) (Berthelot, 1999).

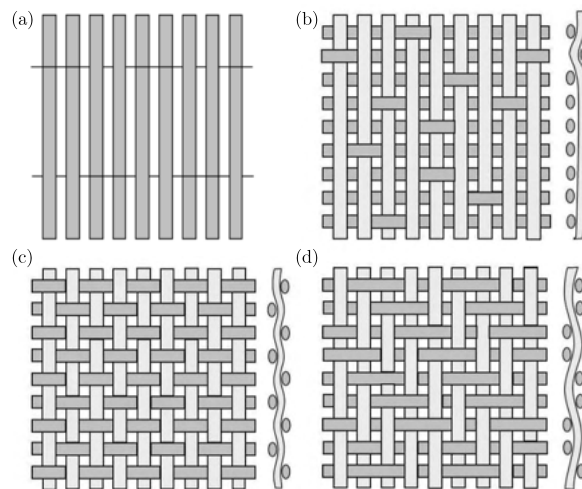


FIGURE 3.3 – Motifs tissés sur le plan 2D : (a) unidirectionnel, (b) satin, (c) taffetas et (d) sergé (Berthelot, 1999).

Ces motifs apportent différentes propriétés mécaniques. Par exemple, un taffetas est plus résistant en traction et un sergé ou un satin sont plus résistants en cisaillement (de Luycker, 2009). Les plis de tissés sont empilés dans différentes orientations selon les propriétés mécaniques voulues puis figés à l'aide de la matrice. Les empilements ainsi obtenus peuvent être structurels, en revanche ils sont très sensibles au délaminage entre les différents plis.

Pour pallier à ces problèmes, des « Tissés 3D » ou « interlocks » sont conçus. La particularité de ces matériaux composites est leur tissage dont l'architecture est en trois dimensions. Ils sont tissés en entrecroisant des fils sur plusieurs plans dans l'épaisseur du matériau, et non simplement entre deux plans comme dans les tissages bidimensionnels. Les mèches de trames lient alors différentes couches entre elles, permettant ainsi au matériau de bénéficier d'une bonne cohésion, contrairement aux tissages en deux dimensions. Le tissu ainsi obtenu peut atteindre une épaisseur de plusieurs centimètres. Au sein d'une même pièce, le motif de l'armure peut varier afin de s'adapter aux concentrations de contraintes locales rencontrées lors de sa vie de service (de Luycker, 2009; Orliac, 2012; Roirand, 2018).

Nous distinguons plusieurs catégories de tissés 3D présentées sur la Figure 3.4, d'après (Ansar et al., 2011) :

- Le tissu 3D interlock angle : les fils de chaîne traversent l'ensemble de l'épaisseur et forment un angle inférieur à 90° avec la direction chaîne ;
- Le tissu « 2,5D » interlock angle : les fils de chaîne ne traversent pas l'ensemble de l'épaisseur mais au moins deux couches de trame, et forment un angle inférieur à 90° avec la direction chaîne ;
- Le tissu 3D interlock orthogonal : les fils de chaîne traversent l'ensemble de l'épaisseur et sont orthogonaux avec la direction chaîne ;
- Le tissu « 2,5D » interlock orthogonal : les fils de chaîne ne traversent pas l'ensemble de l'épaisseur mais au moins deux couches de trame, et sont orthogonaux avec la direction chaîne ;

Cette architecture permet d'obtenir des pièces de forte épaisseur à moindre coût, mais aussi plus rapidement que par drapage de tissus en deux dimensions. De plus l'obtention d'un bon état de surface une fois la pièce injectée permet de limiter les étapes de finalisation de la pièce, ce qui est également un avantage en coût et en temps (de Luycker, 2009).

D'un point de vue mécanique, le principal atout des tissés 3D est leur très bonne résistance aux sollicitations hors plan, notamment au délaminage, la cohésion du matériau étant assurée par les changements de plans des mèches de trame. Ils bénéficient ainsi d'une meilleure tenue face aux impacts et aux chocs, par rapport aux stratifiés UD et 2D (Greenhalgh and Hiley, 2003; Bahei-El-Din and Zikry, 2003). Ils possèdent aussi une bonne résistance dans les trois directions grâce à leur architecture en trois dimensions. Cette architecture leur confère une meilleure tolérance aux défauts de fabrication (Roirand, 2018; Baucom and Zikry, 2005; Cox et al., 1996). En revanche dans le plan des fibres, pour une même fraction volumique de fibres, les modules de Young et de cisaillement des tissés 3D sont nettement inférieurs à celles des tissés UD (Lomov et al., 2009).

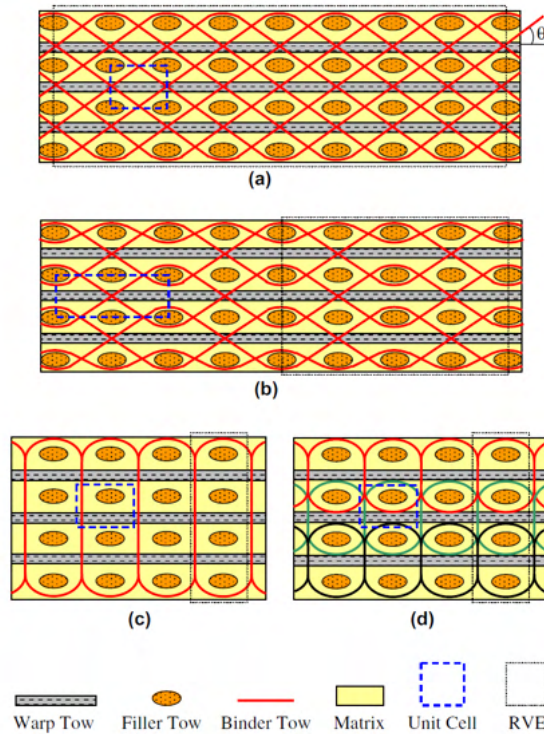


FIGURE 3.4 – Différentes architectures de matériau composite tissé 3D : (a) 3D interlock angle, (b) « 2,5D » interlock angle, (c) 3D interlock orthogonal, (d) « 2,5D » interlock orthogonal (Ansar et al., 2011).

L'interface fibre/matrice. On appelle interface fibre/matrice la zone de contact entre la fibre et la matrice (Figure 3.5). Elle est responsable de la transmission des efforts entre la matrice et la fibre lors d'un effort mécanique. Cette « frontière » joue un rôle très important dans le comportement mécanique du matériau composite, notamment dans la résistance au cisaillement. Si elle est de bonne qualité, elle va limiter la rupture à l'interface et le délaminage de la pièce. Par exemple, c'est l'interface qui permet à la matrice d'assurer la transmission des contraintes aux fibres dans un matériau composite purement unidirectionnel. Il est alors primordial que l'adhésion entre les fibres et le polymère soit suffisante. Son efficacité dépend donc du procédé de fabrication du matériau composite, de sa composition et de l'affinité de ses composants (Poussines, 2012; Nguyen, 2016).

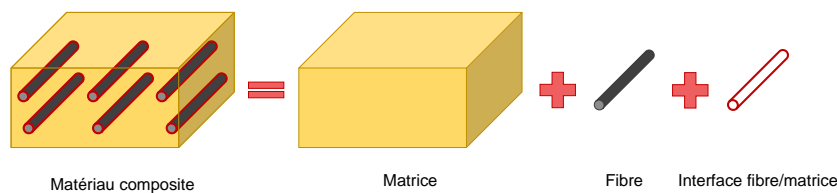


FIGURE 3.5 – Interface fibre/matrice dans les matériaux composites.

3.1.3 Les charges et les additifs

Différents produits peuvent être incorporés dans la résine pour modifier les propriétés mécaniques et physiques du matériau composite ou encore pour réduire le coût de fabrication. La quantité de ces produits ajoutés peut varier de quelques pourcents dans le cas des additifs à quelques dizaines de pourcents pour les charges.

Les charges sont des particules solides – organiques, minérales ou métalliques – dispersées dans la matrice. Elles peuvent être renforçantes lorsqu’elles augmentent la rigidité du système tout en diminuant sa masse volumique, ou non renforçantes lorsqu’elles augmentent la viscosité et la dureté tout en diminuant le prix de la pièce. Nous pouvons par exemple rencontrer (Berthelot, 1999; Abdessalem, 2020) :

- Des microbilles de verre creuses, qui améliorent la tenue en compression tout en allégant la matrice ;
- Des particules de silice, de talc ou de craie, qui augmentent l’isolation thermique, électrique et acoustique de la matrice, qui diminuent le retrait au moulage et diminuent les coûts de fabrication ;
- Du noir de carbone, pigment noir, barrière anti-UV et antioxydant ;
- Des poudres ou paillettes métalliques, qui augmentent la conductivité électrique et calorifique de la matrice, ainsi que sa résistance aux chocs, son abrasion, et son l’usinabilité ;
- Des particules d’hydroxyde d’aluminium et de trioxyde d’antimoine, retardateurs de flammes ;
- Des billes thermoplastiques dans les matrices thermodurcissables, qui améliorent la ductilité et la résistance à la fissuration ;
- Des nanoparticules, qui ont, selon leur nature (carbone, carbures, métaux, oxydes) et leur forme (nanotubes, cristaux, poudres, nanofibres, films, dendrimères) des propriétés différentes des matériaux macro et microscopiques, et qui peuvent modifier de nombreuses propriétés du système : augmentation de la température de transition vitreuse, augmentation des propriétés mécaniques, optiques et diélectriques, amélioration de la durabilité et de l’adhésion, modification de l’affinité aux solvants ;

Les additifs sont également des substances ajoutées pour modifier les propriétés du matériau. Il peut s’agir d’agents démoulants (silicone, hydrocarbures), d’agents anti-retrait (éther alkylique de polyoxyalkylène), d’agents anti-UV (benzophémone), d’agents d’expansion (bi-carbonate de calcium) ou de pigments et de colorants (benzimidazolone) (Berthelot, 1999).

3.2 Diffusion de l'eau

3.2.1 Physique de la diffusion

L'absorption d'humidité par les époxy, les polymères et les matériaux composites à matrice organique de manière générale est due à différentes caractéristiques qui agissent conjointement.

Hydrophilie. L'approche sur l'hydrophilie concerne le caractère hydrophile de certains matériaux. Ce caractère augmente l'affinité eau/polymère : les molécules d'eau vont être attirées par des fonctions polaires composant les macromolécules, par exemple, hydroxyle $-OH$ ou azote $-N$, et créer des liaisons hydrogènes. Selon Van Krevelen, l'absorption d'eau est une fonction molaire additive (Van Krevelen, 2009). Pour une unité structurale représentative, indépendante de son environnement, il est écrit :

$$H = \frac{M(t) \cdot M}{1800} \quad (3.1)$$

où H est le nombre de moles d'eau, M la masse molaire et $M(t)$ le pourcentage de masse absorbée.

Ainsi, il existe des valeurs H universelles. Pour les hydrocarbures non polaires ($-CH-$, $-CH_2-$, $-CH_3$), les groupes fluorés ou les cycles aromatiques : $H = 0$. Nous pouvons prédire que les polymères hydrocarbonés et halogénés, par exemple les polyéthylènes, polypropylènes, polystyrènes, absorbent très peu d'eau ($M(t) < 0,2\%$).

Les groupes modérément polaires, tels que les esters et les éthers, ont : $H < 0,3$. Ils sont présents dans les polyesters et les polycarbonates, qui absorbent généralement entre 0,5 et 2% d'eau (Verdu, 2000; Bouvet, 2014).

Les groupes provoquant des liaisons hydrogènes, par exemple les acides, les alcools, les amides, les amines et les hydroxyles, sont très hydrophiles et ont : $H = 1 - 2$ (Fuller et al., 1979; Soles and Yee, 2000). Par conséquent, les sites de réticulation des matériaux therm durcissables sont généralement considérés comme hydrophiles en raison de la présence élevée de ponts hydrogènes, qui ont tendance à absorber plus d'eau (Bellenger et al., 2005; Alam et al., 2018; Adamson, 1980). Par exemple, le poly(alcool vinylique), les polyacrylamides ou les durcisseurs amines et amides sont alors très hydrophiles voire même solubles dans l'eau.

Certaines structures combinent des groupes hydrophiles et hydrophobes, comme les polyamides et les époxy. L'hydrophilie dépend alors des proportions respectives de ces groupes. Ces prédictions fonctionnent dans le cas où les contributions des différents groupes sont indépendantes. Pour les époxy, où les liaisons hydrogènes internes peuvent interagir avec les liaisons hydrogènes causées par l'absorption d'humidité, il est nécessaire de prendre des unités structurales englobant les groupes qui interagissent les uns avec les autres (Bellenger

et al., 1989; Apicella et al., 2005; Johncock and Tudgey, 1986; Morel et al., 1984). En raison de la présence de ces groupes polaires, les résines époxy ont tendance à absorber plus d'eau que l'ester vinylique, le polyester isophtalique, l'acrylate d'uréthane ou le polyétheréthercétone (Barton and Pritchard, 1994; Dell'Anno and Lees, 2012; Ramirez et al., 2008; Selzer and Friedrich, 1995).

TABLEAU 3.1 – Affinité entre l'eau et différents groupes fonctionnels (Pascault et al., 2002).

Hydrophobes	-S-; -CF ₂ -; Si(CH ₃) ₂ -; -CH ₂ -; -CH-; -CH ₃
Modérément hydrophiles	-SO ₂ -; C=O; -O-; -N-; -CN-
Hydrophiles	-OH; -NH-; -COOH; CO-N-CO; O=C-NH-; O=C-OH

Pour se délier de la macromolécule, il est nécessaire pour l'eau d'acquérir une énergie d'activation suffisante. On parle alors d'eau « liée ». La présence de cette eau liée peut être observée lors de la désorption du polymère après une exposition humide. En effet, il a été constaté que les matériaux ne retrouvent pas leur masse initiale, et qu'il reste une masse résiduelle, associée à l'eau bloquée à la structure. Zhou et Lucas, ainsi que Gaussens, décrivent deux types d'eau liée : l'eau liée de type I correspond aux molécules d'eau qui forment une seule liaison hydrogène avec les macromolécules, et l'eau liée de type II qui est associée à des molécules d'eau formant plusieurs liaisons hydrogène et qui nécessite alors de plus fortes température et énergie pour être déliée (Zhou and Lucas, 1999a; Gaussens, 2010). La Figure 3.6 illustre ce phénomène. Le mécanisme à long terme derrière ce séchage incomplet est la relaxation de la matrice. Cette relaxation piège le fluide présent dans les vides de la matrice pendant le séchage, même après plus de 3 ans selon Arnold et al. (Arnold et al., 2012).

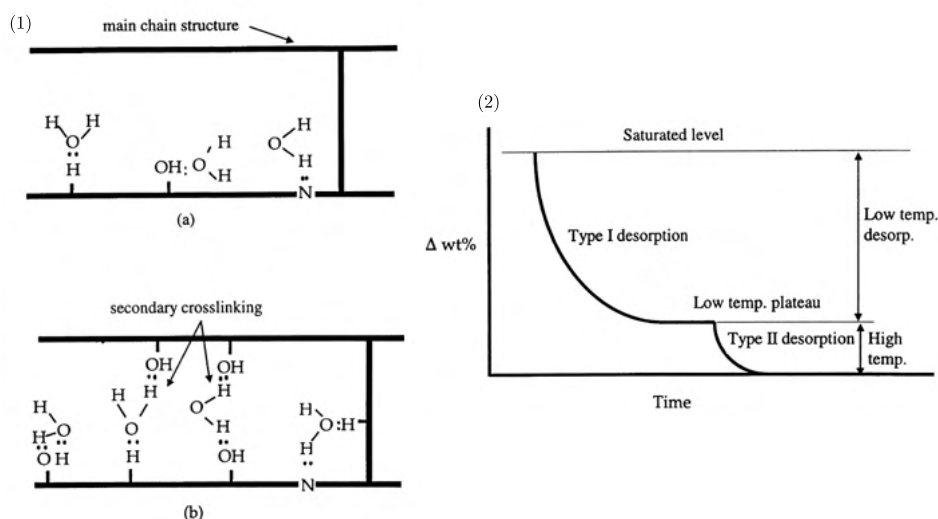


FIGURE 3.6 – (1) Liaisons hydrogènes formées par de l'eau liée (a) de type I, (b) de type II, (2) Schéma du processus de désorption des eaux liées (Zhou and Lucas, 1999a).

Théorie du volume libre. La théorie du volume libre est exposée la première fois par McKague et al. (McKague et al., 1978). Elle énonce que le transport des molécules d'eau à travers le polymère est provoqué par la présence de micro-vides entre les chaînes macromoléculaires, appelés volumes libres. Ces derniers correspondent à la différence entre le volume macroscopique du système et le volume réellement occupé par ses chaînes macromoléculaires. Ces espaces de vide existent même sans porosité, par l'encombrement stérique des macromolécules, c'est-à-dire la gêne provoquée par la position des macromolécules entre-elles et leur volume. La formation du volume libre dépend donc de la structure du polymère, de sa morphologie, de son taux de réticulation, et de la rigidité de ses chaînes. L'eau dite « libre » occupe les volumes libres dans lesquels elle se diffuse librement. Des agrégats se forment dans la matière, et sont d'autant plus nombreux que le système est peu polaire. Cependant, leur diffusion est inférieure à celle de molécules individuelles de par leurs faibles interactions avec les chaînes polymères (Popineau et al., 2005; Maxwell and Pethrick, 1983; Cotugno et al., 2001; Karad and Jones, 2005; Soles and Yee, 2000).

Ainsi, la diffusion des molécules d'eau à travers les polymères est régie par la topologie des macromolécules, leur polarité et leurs mouvements de relaxation. L'eau traverse le matériau à l'aide des volumes libres, qui se situent au niveau des nœuds de la macromolécule réticulée, là où sont également les hydroxyles polaires et les amines. Ces volumes libres permettent en quelque sorte d'avoir accès aux sites d'interactions polaires. Les mouvements localisés des macromolécules régulent les liaisons entre ces sites et les molécules d'eau. Ils sont donc déterminants dans la cinétique de diffusion de l'humidité. Selon la configuration des macromolécules, certains sites peuvent se retrouver liés, ce qui les empêche de s'associer aux molécules d'eau qui se diffusent à travers les volumes libres. Bien que l'absorption d'humidité soit facilement corrélée à la topologie du polymère, une forte corrélation n'est pas observée entre cette topologie et la cinétique de diffusion des molécules d'eau. Le coefficient de diffusion est indépendant de la taille des vides, alors que la masse à saturation y est corrélée (Soles and Yee, 2000).

Pression osmotique. Au-delà de la structure moléculaire, les polymères peuvent présenter des espaces vides de plus grande taille, à l'échelle microscopique voire macroscopique. Ils se présentent sous la forme de porosités et sont souvent provoqués par la mise en œuvre du polymère ou du matériau composite. Dans d'autres cas, il peut s'agir d'inclusions non solubles dans le polymère mais solubles avec l'eau, par exemple des zones non réticulées (réticulation incomplète), des charges solubles, des fonctions hydrophiles, des hétérogénéités, etc. Lorsque les molécules d'eau atteignent ces inclusions, elles vont se dissoudre et accélérer le processus d'absorption afin d'égaliser les concentrations entre l'eau à l'extérieur et à l'intérieur de ces zones (Figure 3.7). Ainsi, le volume de cette cavité est égal au volume des molécules d'eau présentes dedans. La dissolution des composés solubles dans les poches d'eau créées va augmenter la pression au sein de celles-ci. Cette pression est appelée pression osmotique. Elle provoque un endommagement permanent et peut conduire à la formation de fissures. C'est un problème majeur observé chez les polymères à fonction ester et chez les caoutchoucs. Il peut également être amplifié par la présence de fibres chez les matériaux composites (Fedors, 1980; Abdessalem, 2020).

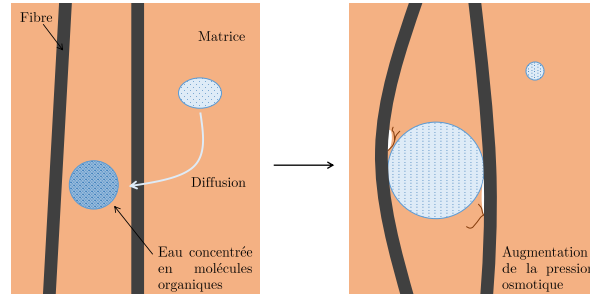


FIGURE 3.7 – Schématisation du phénomène de pression osmotique dans un matériau composite.

3.2.2 Modèles de diffusion

La diffusion d'humidité par les systèmes à base d'époxy – et plus généralement par les polymères et les matériaux composites à matrice organique – peut être caractérisée par deux grandeurs. D'un côté la solubilité, liée à la quantité d'eau maximale que le matériau peut absorber, et de l'autre la diffusion, qui est la vitesse à laquelle l'eau est absorbée. Ces deux grandeurs peuvent être identifiées à l'aide des courbes de sorption qui représentent la prise en masse d'eau en fonction du temps : la première pente de la courbe (temps courts) permet de déterminer le coefficient de diffusion, tandis que le plateau horizontal (temps longs) renseigne sur la masse d'eau à saturation et donc la solubilité.

Lors d'un essai de vieillissement hygrothermique, les époxyes sont placées à une température choisie dans un environnement humide : en immersion dans un fluide comme de l'eau, ou sous air dont l'humidité est contrôlée. Pour une température donnée, le taux d'humidité relative (RH) est un rapport exprimé en pourcentages entre la pression partielle de la vapeur d'eau P_e et la pression de la vapeur saturante P_{sat} :

$$RH = \frac{P_e}{P_{sat}} \times 100 \quad (3.2)$$

Durant la sorption, l'échantillon va prendre de la masse. Pour rappel, cette masse d'eau absorbée en fonction du temps $M(t)$, en pourcentages, est définie par :

$$M(t) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \times 100 \quad (3.3)$$

avec $m(t)$ la masse de l'échantillon humide à l'instant t et $m(0)$ sa masse à l'état initial, lorsqu'il est sec. Cette masse d'eau $M(t)$ évolue en fonction du temps et tend vers une valeur constante M_{sat} lorsque la saturation est atteinte aux temps longs. Shen et Springer lient cette masse absorbée à saturation à l'humidité relative (Shen and Springer, 1976) :

$$M_{sat} = aRH^b \quad (3.4)$$

avec a et b des constantes. Pour les résines pures, b est comprise entre 1,3 et 1,8 tandis qu'elle est proche de 1 pour les matériaux composites.

La fraction massique d'eau à l'équilibre est donnée par :

$$w_{sat} = \frac{M_{sat}}{1 + M_{sat}} \quad (3.5)$$

La concentration en eau à l'équilibre s'exprime :

$$C_{sat} = \frac{\rho_W}{0,018} \left(\frac{M_{sat}}{1 + M_{sat}} \right) \quad (3.6)$$

avec ρ_W la densité du système humide.

3.2.2.1 Solubilité

Plusieurs lois ont été pensées pour définir la solubilité d'un polymère ou d'une matrice organique. La plus simple est la loi de Henry où la solubilité S entre un polymère faiblement à modérément hydrophile et de l'eau, calculée aux temps longs, est fonction de la concentration en eau à saturation C_{sat} et de la pression partielle de l'eau P_s (Pascault et al., 2002) :

$$C_{sat} = SP_s \quad (3.7)$$

La loi de Langmuir a été utilisée par Hopfenberg et Stannett pour quantifier l'absorption d'eau lorsque celle-ci s'effectue par adsorption sur des surfaces internes au matériau, comme des micro-cavités par exemple. Ici le plateau horizontal ne se forme qu'à des temps très longs, après un plateau intermédiaire et une deuxième pente de sorption. La loi est la suivante, avec a et b des coefficients (Hopfenberg and Stannett, 1973) :

$$C_{sat} = \frac{aP_s}{1 + bP_s} \quad (3.8)$$

En combinant les deux phénomènes précédents, c'est-à-dire la dissolution de l'eau selon la loi de Henry ainsi que le remplissage des cavités selon la loi de Langmuir, Barrer et al. ont formulé une loi de sorption duale (Barrer et al., 1958) :

$$C_{sat} = SP_s + \frac{aP_s}{1 + bP_s} \quad (3.9)$$

Pascault et al. ont pris en compte l'influence de la température sur les mécanismes de sorption d'humidité. Ils proposent une combinaison des mécanismes de dissolution et de vaporisation de l'eau en suivant une loi d'Arrhénius (Pascault et al., 2002) :

$$C_{sat} = S_0 P_0 \exp - \left(\frac{H_s + H_v}{RT} \right) \quad (3.10)$$

où H_s et H_v sont les enthalpies de dissolution et de vaporisation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En immersion dans un liquide, C_{sat} est liée au potentiel chimique de l'eau, c'est-à-dire qu'elle tend à diminuer lorsque la concentration en solutés augmente (Verdu, 2000). La concentration en soluté $[S]$ dans un environnement est en équilibre avec sa pression partielle P_s dans l'atmosphère. Il existe une concentration maximale $[S]_{sat}$, qui correspond à la pression de saturation P_{sat} , dont la loi est :

$$\frac{P}{P_s} = \frac{[S]}{[S]_{sat}} \quad (3.11)$$

S'il n'y a pas d'extraction d'espèces solubles, le polymère se comporte de la même manière dans l'eau liquide que dans la vapeur saturée en eau. En effet, l'équilibre correspond à l'égalité des potentiels chimiques du solvant dans le polymère et dans l'environnement. Si le matériau est endommagé, présente des pores ou des fissures, le solvant peut également s'y infiltrer, dans le cadre d'un vieillissement irréversible. La présence de solutés dans l'eau, comme le sel dans l'eau de mer, entraîne une diminution du potentiel chimique, de la pression de vapeur saturante et de la concentration d'équilibre du solvant. L'eau pure provoque une absorption d'humidité plus importante que l'eau minérale ou l'eau de mer (Fayolle and Verdu, 2005).

3.2.2.2 Modèles de diffusion

Weitsman, dans plusieurs travaux, a représenté les principaux modèles utilisés pour représenter le comportement de sorption d'humidité des polymères et matériaux composites dans la Figure 3.8 (Weitsman, 2006; Weitsman, 2012).

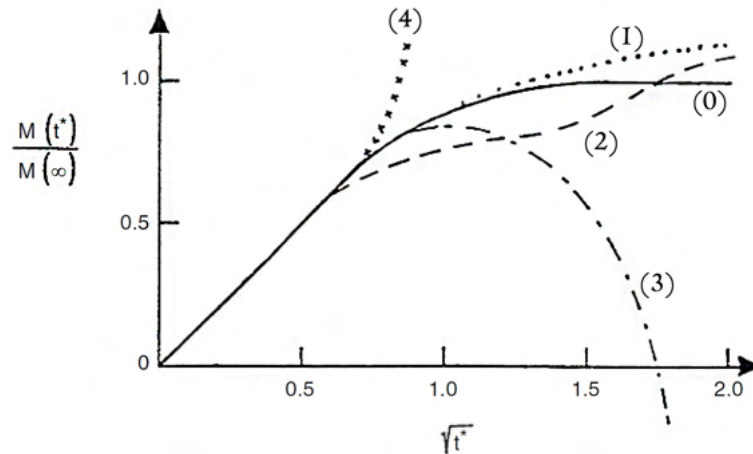


FIGURE 3.8 – Courbes schématiques représentatives des différents types d'absorption d'eau fickiens et non fickiens (Weitsman, 2012).

La courbe (0) décrit un comportement de diffusion sans anomalie, avec une pente linéaire suivi d'une saturation. Il s'agit de la représentation de la seconde loi de diffusion de Fick, où J est le flux de matière et C est la concentration en eau (Fick, 1855; Bonniau and Bunsell, 1981; Arnold et al., 2012) :

$$J = -D \text{ grad } C \quad (3.12)$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -div J \quad (3.13)$$

Basé sur le modèle de Fourier caractérisant la conduction de chaleur et sur la théorie du volume libre, le modèle de Fick est réversible. On suppose ici que la dissolution est très rapide par rapport à la diffusion. Pour une diffusion unidirectionnelle, Crank a écrit (Crank, 1975) :

$$M(t) = M_{sat} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2} \right] \right) \quad (3.14)$$

Ce type d'absorption est suivi par de nombreux polymères, mais peut s'avérer inadapté à ceux présentant des groupes polaires, comme les époxy.

Les deux courbes suivantes sont des dérivées du comportement fickien avec anomalies de diffusion. La courbe (1) représente un comportement pseudo-fickien, réversible, avec une saturation à un temps très grand (Perreux and Suri, 1997; Arnold et al., 2012). La courbe (2) montre une diffusion réversible en deux étapes avec un plateau de saturation. Ces deux courbes peuvent être décrites par un modèle de Langmuir ou un modèle Dual Fick.

Adapté aux molécules d'eau par Carter & Kibler, le modèle de Langmuir a été conçu à l'origine pour décrire la diffusion gazeuse. On prend ici en compte le fait que l'eau existe sous forme libre ou sous forme liée dans le polymère. Il existe une probabilité par unité de temps γ qu'une molécule d'eau libre se lie à certains sites des macromolécules et une probabilité par unité de temps β que parmi les molécules liées, certaines se libèrent et deviennent mobiles (Carter and Kibler, 1978; Alston et al., 2012; Popineau et al., 2005; Barton and Pritchard, 1994; Gurtin and Yatomi, 1978; Grangeat, 2019).

$$M(t) = M_{sat} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{r_l^+ \exp(-r_l^- t) - r_l^- \exp(-r_l^+ t)}{l^2 (r_l^+ - r_l^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\kappa \beta}{l(\gamma + \beta)} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp(-r_l^- t) - \exp(-r_l^+ t)}{r_l^+ - r_l^-} \right) \quad (3.15)$$

Le modèle Dual Fick suppose que deux processus de diffusion se produisent simultanément pendant l'absorption d'humidité. Dans certains cas, il peut s'agir de deux processus fickiens en parallèle, avec des taux de diffusion différents et des masses d'eau absorbées différentes à la saturation (Grangeat et al., 2019; de Parscau du Plessix et al., 2016; Loh et al., 2005). Dans d'autres cas, les processus peuvent avoir deux comportements différents (fickien et non fickien).

$$M(t) = \sum_{i=1}^2 \left[M_{sat_i} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{D_i \cdot t}{e^2} \right] \right) \right] \quad (3.16)$$

Plusieurs auteurs ont mis en évidence que la présence de deux étapes dans le processus de diffusion est le résultat de la combinaison de la diffusion de l'humidité et de la relaxation structurelle, qui consiste en un lent retour à l'équilibre de la résine (Piccinini et al., 2006;

Ferrari et al., 2008; Placette and Fan, 2011).

La courbe (3) montre une perte de masse causée par la lixiviation du matériau. La dissolution des groupes latéraux polymères ou de l'interface fibre/matrice d'un matériau peut entraîner une perte permanente des propriétés du matériau (Bonniau and Bunsell, 1981; Alston et al., 2012; Zhou and Lucas, 1995; Xiao and Shanahan, 1998a; Grammatikos et al., 2015). La courbe (4) montre un gain de masse important causé par des dommages irréversibles tels que des fissures et des déformations importantes induites par les fluides et possiblement de l'hydrolyse (Gupta et al., 1985; Bonniau and Bunsell, 1981).

Par conséquent, les modèles schématisés par les courbes (0), (1) et (2) représentent les diffusions physiques et réversibles des molécules d'eau. Les altérations chimiques ne sont pas prises en compte. Les courbes (3) et (4) illustrent des diffusions irréversibles de l'eau dans le matériau. Elles correspondent plus fréquemment à des processus d'absorption dans des conditions plus sévères, en immersion, à des températures élevées (généralement au dessus de 70°C) et parfois sous des contraintes externes élevées. Ces phénomènes irréversibles sont davantage présents chez les composites que chez les résines pures. Il apparaît alors que la présence des fibres accélère la prise en eau. Ceci traduit bien l'importance des interfaces entre les fibres et la matrice. L'apparition de dégradations de type décohésion fibre-matrice peut permettre des infiltrations d'eau par des chemins privilégiés et éventuellement le lessivage du matériau (Mercier, 2007; Dewimille and Bunsell, 1982; Ghorbel and Valentin, 1993). Néanmoins, des altérations irréversibles – faibles – peuvent se dérouler dans le matériau lors du vieillissement hygrothermique tout en ayant une diffusion en deux étapes semblable aux courbes (1) ou (2). C'est le cas de nombreux systèmes époxy industriels sous réticulés qui contiennent alors de nombreux groupes oxiranes qui n'ont pas réagi. Ces groupes, très hydrophiles, sont alors des sites préférentiels de formation de liaisons d'hydrogène ou d'initiation d'hydrolyse (Tcharkhtchi et al., 2000).

La littérature a démontré à maintes reprises que le vieillissement hygrothermique est régi par de nombreux paramètres. Nous distinguons en premier : les paramètres des matériaux tels que le type de résine, le type de fibre ou l'épaisseur, ensuite : les paramètres de conditionnement tels que la température et l'humidité relative, et enfin : les paramètres résultants tels que la masse d'eau absorbée à saturation, le temps à saturation, le coefficient de diffusion. Certains paramètres sont corrélés entre eux, c'est-à-dire qu'ils évoluent ensemble, tandis que d'autres sont indépendants. Des comparaisons des masses d'eau absorbées par les époxy et composites à base époxy ont déjà été faites dans plusieurs travaux, mais sans prendre en compte la variation de l'ensemble des paramètres (Wong, 2014). L'objectif, dans ce qui suit, est d'explorer comment ces paramètres s'influencent les uns les autres et d'en déterminer les principes. Une approche classique pour comparer les différents mécanismes de vieillissement ne nous semble pas suffisante pour un grand ensemble de données, à cause de l'hétérogénéité des résultats qui leurs sont liées.

II Paramètres influençant la diffusion d'humidité : étude statistique

3.3 Mise en place de l'étude

Ce travail porte sur l'étude des paramètres influençant la diffusion d'humidité lors du vieillissement hygrothermique de résines époxy pures et de matériaux composites à matrice époxy. En effet, l'objectif est de constater les corrélations entre les différentes variables, afin de confirmer les résultats classiques de la littérature, mais également relever s'il existe des corrélations moins évidentes. Il s'agit alors est de mettre en lumière les variables les plus importantes du problème, c'est-à-dire les plus importantes à étudier par la suite. Malgré l'hétérogénéité des résultats, nous voulons observer s'il existe des configurations similaires pouvant être regroupées par des scénarios de vieillissement.

Pour répondre à ces questions, des études statistiques ont été réalisées sur un grand nombre de données quantitatives et qualitatives, obtenues lors de divers vieillissements hygrothermiques de matériaux à base d'époxy. Des données ont été extraites et calculées à partir de *90 publications* sur le vieillissement hygrothermique des résines époxy pures et des matériaux composites à base d'époxy : (Shen and Springer, 1976; Perreux and Suri, 1997; Pierron et al., 2002; Zainuddin et al., 2009; Cavasin et al., 2019; Frank et al., 2013; De'Nève and Shanahan, 1993; Arnold et al., 2012; Lee and Peppas, 1993; Bonniau and Bunsell, 1981; Zhou and Lucas, 1995; Sugita et al., 2010; Gaussens, 2010; Simar, 2014; Billy, 2013; Carter and Kibler, 1978; Grangeat, 2019; Tsai et al., 2009; Gupta et al., 1985; Selzer and Friedrich, 1995; Zafar et al., 2012; Choi and Ahn, 2001; Ramirez et al., 2008; Nguyen, 2013; Zhou and Lucas, 1999a; Barton and Pritchard, 1994; Sala, 2000; Weitsman and Guo, 2002; Pérez-Pacheco et al., 2013; Dao et al., 2007; Dao et al., 2010; Popineau et al., 2005; Verghese et al., 2001; Delozanne et al., 2018; Guermazi et al., 2014; Dexter and Baker, 1994; Vodicka et al., 1999; McKague et al., 1975; Chen, 2015; Aktas et al., 2002; Sugiman and Salman, 2019; Bordes et al., 2009; Wong, 2014; Loh et al., 2005; Scida et al., 2002; Cândido et al., 2008; Cao et al., 2019; Wang et al., 2016; Guo et al., 2003; Capiel et al., 2017; El Yagoubi et al., 2012; Bréthous et al., 2016; Pupure et al., 2013; Verge et al., 2014; Mannberg et al., 2014; Doğan and Arman, 2018; Tcharkhtchi et al., 2000; Núñez et al., 1999; Abdelkader and White, 2005; Apicella and Nicolais, 1984; Suzuki et al., 1996; Cadu et al., 2019; Assarar et al., 2011; Newman, 2009; Scida et al., 2013; Yan and Chouw, 2015; Perrier et al., 2017; Doroudgarian et al., 2015; Islam, 2008; Wan et al., 2006; Aronhime et al., 1987; Piasecki, 2013; Akay et al., 1997; Hahn and Kim, 1988; Sinchuk et al., 2019; Wan et al., 2002; Yuan and Zhou, 2016; Abacha et al., 2009; Dell'Anno and Lees, 2012; Larbi et al., 2015; Collings and Stone, 1985; Clark et al., 1990; Vanlandingham et al., 1999; Johncok and Tudgey, 1986; Bellenger et al., 1989; Xiao and Shanahan, 1998b; Ray, 2006; Boukhoulda et al., 2006; Augl and Berger, 1976; Heman, 2008).

L'étude regroupe ainsi *448 individus*. Chaque individu représente un matériau donné ayant subi un conditionnement de vieillissement hygrothermique identifié et dont certaines données ont été relevées et calculées. Elle se concentre sur l'analyse des courbes gravimétriques d'ab-

sorption d'humidité réversibles présentant des comportements fickiens ou des comportements de diffusion en deux étapes. Les comportements irréversibles, notamment ceux avec pertes de masse ou forte prise en masse sans asymptote, ont été écartés de cette étude pour ne pas mettre en commun des phénomènes trop différents.

La détermination des paramètres de diffusion dans le cas de matériaux composites a été étudiée à de nombreuses reprises dans la littérature. Par exemple, Shen et Springer ont proposé une méthode appelée « méthode de la pente » pour déterminer les coefficients de diffusion parallèle et transversale des fibres en utilisant la première pente de la courbe de gravimétrie fickienne et la masse de saturation (Shen and Springer, 1976). D'autres méthodes ont été mises au point en fonction de la configuration du matériau : pour les diffusions en deux étapes ou à long terme (Carter and Kibler, 1978; Loh et al., 2005), pour les fractions de fibres à faible volume (Rayleigh, 1892), pour les composites unidirectionnels (Kondo and Taki, 1982; Shirrell and Halpin, 1977), pour les effets de bord non négligeables (Martin, 2008), pour les coefficients de diffusion non linéaires (Roy et al., 1989), etc. Dans notre étude, les différents paramètres définissant la diffusion sont tirés du *modèle de Fick* (Équation 3.14), du *modèle Dual-Fick* (Équation 3.16) et du *modèle de Carter & Kibler* (Équation 3.15). Pour le comportement fickien, ces paramètres sont l'absorption de la masse d'eau à saturation M_{sat} , du temps de saturation t_{sat} et du coefficient de diffusion D . Pour le comportement de diffusion en deux étapes, des paramètres supplémentaires sont ajoutés afin d'affiner les observations. Deux paramètres proviennent du modèle Dual-Fick : la masse d'eau absorbée au premier palier d'absorption M_{inter} , et son temps pour être atteint t_{inter} (Figure 3.9). Les trois derniers paramètres sont déterminés à l'aide du modèle développé par Carter & Kibler et prennent en compte l'hydrophilie des groupes fonctionnels : la probabilité par unité de temps que les molécules d'eau libres dans le polymère se lient γ , la probabilité par unité de temps que les molécules d'eau liées libèrent β , et K un paramètre lié au gonflement du matériau. Par soucis d'homogénéité, tous ces paramètres ont été recalculés, à l'aide des approximations de Carter & Kibler :

1- Au palier (point d'intersection entre les deux étapes de sorption) :

$$\frac{M_{inter}}{M_{sat}} \cong \frac{\beta}{\gamma + \beta} \quad (3.17)$$

2- Aux temps courts (domaine linéaire de la courbe) :

$$\frac{M_{inter}}{M_{sat}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \times \left(\frac{\beta}{\gamma + \beta} \right) \sqrt{Kt} \quad (3.18)$$

3- Aux temps longs (au-delà du palier) :

$$\frac{M(t)}{M_{sat}} \cong \left\{ 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t}) \right\} \quad (3.19)$$

avec $K = \frac{\pi^2 D}{2e^2}$, D le coefficient de diffusion et e l'épaisseur de l'échantillon.

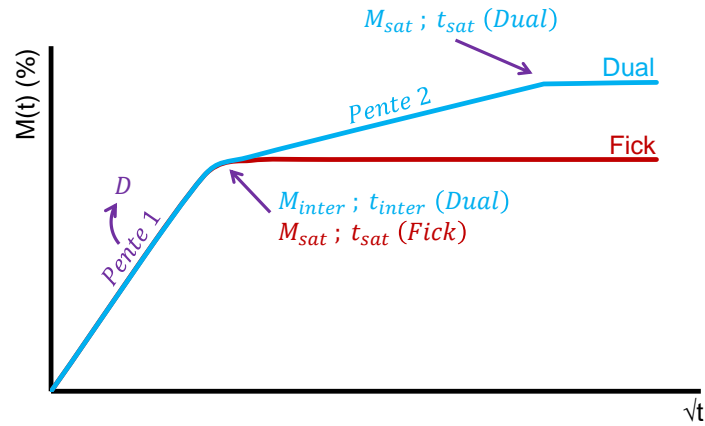


FIGURE 3.9 – Courbes fickienne et duale, position de M_{sat} , t_{sat} , M_{inter} et t_{inter} .

Tous ces paramètres sont liés aux paramètres du matériau : type de pré-polymère, type de durcisseur, type de renfort, architecture des fibres, fraction volumique des fibres v_f , épaisseur de l'échantillon e , procédé ; et aux paramètres de conditionnement : conditionnement (immersion dans l'eau ou exposition à l'air humide), taux d'humidité relative RH , et température de vieillissement T . Certaines variables sont qualitatives tandis que d'autres sont quantitatives (Tableau 3.2).

TABLEAU 3.2 – Liste des variables utilisées pour l'étude de dispersion.

	Paramètres matériau	Paramètres vieillissement	Paramètres diffusion
Qualitatifs	Type de pré-polymère Type de durcisseur Type de renfort Architecture des fibres Procédés	Conditionnement	Comportement
Quantitatifs	v_f e	RH T	D M_{sat} t_{sat}

3.4 Statistique descriptive : étude de la dispersion

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres les uns sur les autres, des boîtes à moustaches sont générées. Elles permettent, en représentant l'ensemble des individus, d'observer la dispersion des variables.

Les boîtes à moustaches ou *box plot* sont des graphiques permettant de représenter le profil de dispersion de données quantitatives. Elles permettent d'écarter les valeurs aberrantes et de mettre en valeur la médiane et les valeurs des quartiles centraux. L'ensemble des données est

séparé en quatre portions d'effectifs égaux. Chacune des trois valeurs qui divisent les éléments d'une distribution statistique est appelé quartile. La boîte contient 50 % des individus : 25 % entre le premier quartile et le deuxième quartile – ou médiane – et 25 % entre la médiane et le troisième quartile. Les « moustaches » sont les lignes qui s'étendent de part et d'autre de la boîte. Elles indiquent la variabilité en dehors des quartiles, et comprennent chacune 25 % des individus. Les points situés à l'extérieur des moustaches sont des valeurs atypiques (Figure 3.10).

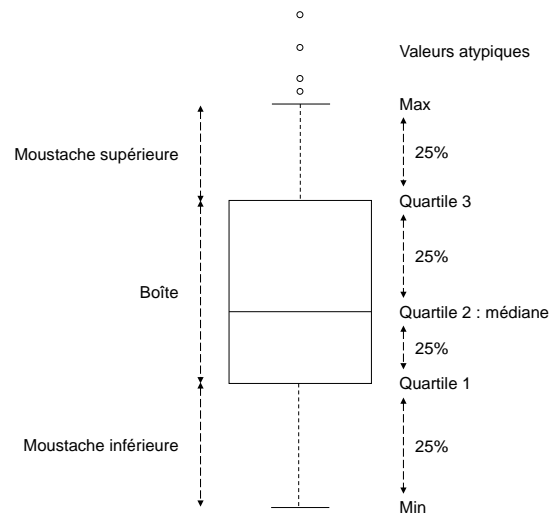


FIGURE 3.10 – Boîte à moustaches : Définitions.

Cette analyse est appliquée sur l'ensemble de nos données, en observant la dispersion des valeurs quantitatives : la masse à saturation M_{sat} , le coefficient de diffusion D et le temps à saturation ramené à l'épaisseur t_{sat}/e , en fonction des variables qualitatives qui décrivent le jeu de données (sans attribut italique dans le Tableau 3.2). Le temps a été ramené à l'épaisseur pour normaliser les résultats et obtenir des durées comparables. Ces trois variables quantitatives ont aussi été observées en fonction d'autres variables quantitatives : la fraction volumique de fibres (v_f), le taux d'humidité relative RH , la température de vieillissement T . Pour cela, des nuages de points ont été générés. Pour cela, le langage de programmation et logiciel R est utilisé, avec les packages *corrplot* et *factoextra*, ainsi que la fonction *boxplot* (Chambers et al., 2018; Ugarte et al., 2008; Cornillon et al., 2012).

3.4.1 Comportement de diffusion

Pour commencer, les deux types de comportement étudiés sont comparés : Fick et à deux paliers de diffusion (abrégé en Dual). La Figure 3.11 montre la répartition des données au sein de quartiles pour les variables t_{sat}/e , D et M_{sat} . Toutes les valeurs caractéristiques des boîtes à moustaches sont indiquées. Les points atypiques ne sont pas représentés pour clarifier l'observation, mais leur pourcentage est indiqué. Il est possible de constater dans un premier temps que les distributions ne sont pas centrées. Elles présentent, pour toutes les variables et

comportements, une asymétrie supérieure, ce qui montre qu'elles ne sont pas normales. Cela se traduit par le fait que quelques individus présentent une masse et un temps à saturation ainsi qu'un coefficient de diffusion plus importants, c'est-à-dire une plus grande sensibilité à l'humidité. Les boîtes à moustaches du coefficient de diffusion montrent qu'une même médiane est obtenue quel que soit le comportement de diffusion. En revanche, le troisième quartile et la limite de la moustache supérieure sont plus importants pour les spécimens à diffusion duale. Autant d'individus sont situés de chaque côté de la médiane, mais au-delà de cette dernière ils sont plus espacés et certains ont un important coefficient de diffusion ce qui étire le graphique. Les coefficients de diffusion et les temps à saturation ramenés à l'épaisseurs montrent une dispersion très grande d'un comportement à l'autre. Pour t_{sat}/e , l'écart entre les deux types de comportements est très important, de l'ordre de 10^2 de différence.

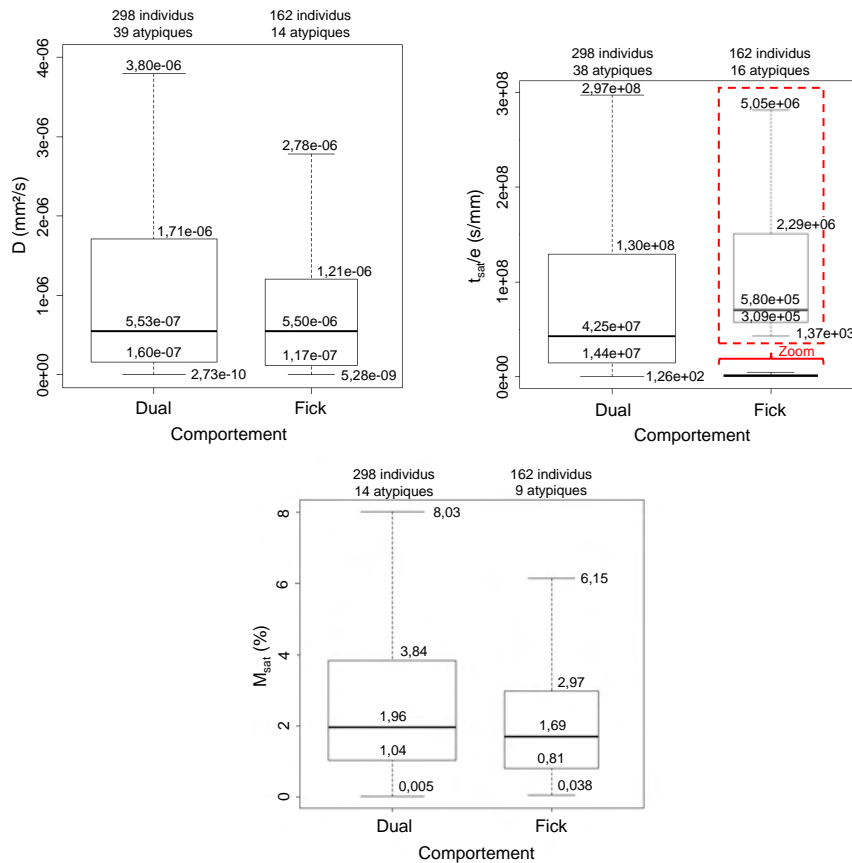


FIGURE 3.11 – Boîtes à moustaches et valeurs caractéristiques de D , t_{sat}/e et M_{sat} en fonction du comportement de diffusion.

Pour ce qui est de la masse à saturation, la médiane est légèrement plus faible pour les individus fickiens que pour les individus à deux paliers de diffusion. Pour les individus fickiens, l'espacement entre les quartiles est similaire. Autant d'individus sont situés de par et d'autre de la médiane. Une faible dispersion des époxys et composite base époxy est visible. En effet dans cette étude, 75 % des individus ont une absorption d'humidité inférieure à 4 %. Alors que le coefficient de diffusion et le temps à saturation présentent de fortes dispersions, la

masse à saturation ne varie pas beaucoup d'un individu à l'autre, ce qui laisse supposer que c'est un paramètre peu sensible dans une étude portant uniquement sur des époxy. Alors que la saturation peut nécessiter des temps considérables, la masse à saturation ne varie que peu après avoir passé le premier palier de diffusion.

3.4.2 Type de pré-polymère époxy

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, certains polymères sont plus à même d'absorber de l'eau, de par leur hydrophilie ou la présence de volumes libres. Au sein de la famille des époxy, des différences ont été constatées selon les groupes fonctionnels constituant les pré-polymères, ainsi que leur structure. Les types de pré-polymères époxy utilisés ont été répertoriés en Annexe 1. L'hydrophilie des groupes fonctionnels qui composent ces pré-polymères y est donnée et classée. Certains individus de l'étude sont composés d'un mélange de plusieurs de ces pré-polymères.

Le jeu de données est trié et regroupé en fonction du type de pré-polymère, afin d'observer la variation de dispersion de M_{sat} , t_{sat}/e et D . Par soucis de simplification, seules les médianes des différents résultats sont indiquées (Tableau 3.3). Elles partagent les populations étudiées en deux ensembles comprenant le même nombre d'individus. Tout comme les boîtes à moustaches formées selon le comportement de diffusion, celles-ci présentent une asymétrie supérieure. En observant les masses à saturation, nous constatons des valeurs comprises entre 1,05 % pour la résine DGEBF et 6,37 % pour le mélange DGEBA + novolaque.

TABLEAU 3.3 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du pré-polymère époxy.

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
DGEBA (217)	1,61	0,80	5,23
DGEBA + mTGAP (3)	4,44	0,16	106
DGEBA + novolaque (3)	6,37	22,30	0,50
DGEBA + TGDDM (2)	4,31	4,96	13,00
DGEBD (5)	6,15	0,02	17,40
DGEBF (15)	1,05	7,02	3,49
ESO (11)	1,75	0,18	4,67
mTGAP (7)	5,35	0,16	56,61
Novolaque (11)	2,26	0,36	15,50
Epoxy caoutchoutée (2)	3,08	8,02	0,47
TCDAM (1)	3,84	8,02	0,47
TGDDM (80)	1,50	2,26	4,36
TGDDM + mTGAP (14)	2,02	1,71	6,62
Epoxy inconnue (89)	2,64	1,69	9,07

En revanche, les résines à base de DGEBA et novolaque non mélangées présentent des masses à saturation bien plus faibles. Les autres mélanges (DGEBA + mTGAP, DGEBA + TGDDM) semblent également avec des absorptions d'humidité inférieures aux résines pures. Ensuite, les résines mTGAP présentent aussi de fortes absorptions d'humidité, qui peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit de deux pré-polymères époxy aromatiques comprenant trois groupes oxiranes et un atome d'azote, très hydrophiles (Soles and Yee, 2000; Fuller et al., 1979; Pascault et al., 2002; Van Krevelen, 2009; Verdu, 2000). Cependant, les pré-polymères TGDDM, composés de quatre groupes oxiranes et de deux atomes d'azote ne subissent pas de si grandes absorptions d'humidité. Un autre phénomène qui impacte l'absorption d'humidité est la vitesse de gélification. Une gélification plus rapide emprisonne plus de vides et présente une densité de réticulation plus faible. Par exemple, Frank et al. rapportent que c'est le cas du mTGAP/DDS qui a une masse à saturation plus élevée que le DGEBA/DDS. Néanmoins, la taille des volumes libres diminue avec la fonctionnalité de la macro-molécule, en raison de l'augmentation de la densité de réticulation. Ainsi même si le TGDDM/DDS a 4 fonctionnalités contre 3 pour le mTGAP/DDS, son squelette plus long et plus flexible lui permet d'avoir des volumes libres de plus petite taille et une absorption plus faible (Frank et al., 2013; Billy, 2013; Morel et al., 1984).

Différents profils sont remarquables. Les plus hauts taux d'absorption ne sont pas toujours associés à de grands coefficients de diffusion ou des temps de saturation longs. Plus l'époxy possède de fonctions polaires, plus il est hydrophile et plus la dépendance de la diffusion à la température est importante. Globalement dans cette étude, une masse à saturation assez faible est associée à un temps de saturation important et à un coefficient de diffusion également faible, et inversement : par exemple, les résines DGEBF, ESO, TGDDM ou DGEBA. En revanche, tous les spécimens ne respectent pas ce comportement puisque les mélanges DGEBA + Novolaque et mTGAP combinent des coefficients de diffusion faible, un temps de saturation long et une masse à saturation élevée. D'après Soles et Yee, les sites polaires des systèmes hydrophiles peuvent jouer le rôle de barrière à la diffusion. Les groupements polaires jouent un rôle de « goulot d'étranglement » et piègent les molécules d'eau à leur arrivée, ce qui freine leur libre diffusion au sein des volumes libres (Soles and Yee, 2000).

En considérant la dispersion des données, il faut également prendre en compte l'effet de la polymérisation dans la sensibilité à l'humidité. En effet, Abdelkader et White, ainsi que Bellenger et al. constatent qu'une réticulation imparfaite de la résine laisse des zones d'époxy non réticulés plus sensibles à l'eau et permettant une pénétration plus rapide dans la matière (Abdelkader and White, 2005; Bellenger et al., 1989). Par ailleurs, une réticulation à trop haute température peut faire diminuer la densité du polymère, par la formation de porosités. Ces porosités permettent aux molécules d'eau d'avoir davantage de volumes libres dans lesquelles se placer. Le coefficient de diffusion est indépendant de la taille de ces vides, alors que la masse à saturation y est corrélée (Soles and Yee, 2000).

3.4.3 Type de durcisseur

En raison du grand nombre de types de durcisseurs, ces derniers sont classés selon leur chimie : amine, amidoamine, dicyandiamide, acide anhydride et phénol novolaque. Comme 276 individus sont des amines, soit 62 %, cette catégorie de durcisseurs a été divisée en quatre, selon leur structure : aliphatique, cycloaliphatique, aromatique et inconnue lorsqu'elle n'est pas indiquée dans la publication (Tableau 3.4).

TABLEAU 3.4 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du durcisseur.

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
Amine aliphatique (51)	2,61	1,23	8,51
Amine aromatique (139)	2,63	1,62	5,79
Amine cycloaliphatique (14)	1,81	4,32	3,15
Amidoamine (16)	1,47	0,44	9,18
Dicyandiamide (61)	1,59	5,24	3,46
Anhydride d'acide (42)	1,01	0,87	4,42
Phénol novolaque (9)	2,10	0,36	5,56
Amine inconnue (71)	0,79	0,28	7,33
Durcisseur inconnu (57)	3,20	2,92	8,57

La classification par type de durcisseur montre une dispersion plus faible que la classification par type de pré-polymère, par exemple, les médianes de l'absorption de masse de saturation vont de 0,79 % à 3,20 %. Il faut tenir compte du fait que les sites de réticulation des matériaux thermodurcissables sont généralement considérés comme hydrophiles en raison de la forte présence de ponts hydrogènes, qui ont tendance à absorber plus d'eau (Bellenger et al., 2005; Alam et al., 2018; Adamson, 1980). Par exemple, l'alcool polyvinylique, les polyacrylamides, les durcisseurs amines et amides sont très hydrophiles, ce qui peut expliquer cette dispersion moindre.

Dans les boîtes à moustaches, les amines aliphatiques et aromatiques présentent des médianes de masse d'eau absorbée et de temps de saturation similaires. Le coefficient de diffusion est plus faible pour les aromatiques. Les amines cycloaliphatiques ont des M_{sat} médianes légèrement inférieures, des D médians significativement inférieures et des t_{sat}/h médians plus longs. Les amines inconnues ont des M_{sat} et t_{sat}/h beaucoup plus faibles, mais des D proches de ceux des amines aliphatiques. Ce résultat est en contradiction avec certaines observations de la littérature, où les amines aliphatiques ont des masses de saturation plus élevées que les amines aromatiques (Abdelkader and White, 2005; Frank et al., 2013). Les amidoamines ont des M_{sat} et t_{sat}/h beaucoup plus faibles que les amines aliphatiques, aromatiques et cycloaliphatiques. Par contre, elles présentent les D médians les plus élevés de l'étude. Les dicyandiamides ont les t_{sat}/h médians les plus élevés. Les acides anhydrides ont de faibles M_{sat} et t_{sat}/h . Les phénol novolaques exhibent de faibles t_{sat}/h , avec des M_{sat} et D proches de ceux des amines aromatiques.

Les durcisseurs à structure encombrante, comme les amidoamines, permettent d'obtenir un réseau flexible, du fait de leurs longues macromolécules à haute fonctionnalité. L'encombrement stérique est très important, ce qui entraîne la formation de nombreux volumes libres, permettant l'entrée rapide de molécules d'eau (Abdelkader and White, 2005). D'autre part, leur chimie ne présente pas plus de sites hydrophiles que d'autres types de durcisseurs, comme les amines, ce qui peut expliquer les M_{sat} médianes plutôt basses. Pour les amines aromatiques, comme les dianilines, la variation de leur sensibilité à l'humidité est liée à leur réactivité et à leur polarité. De plus, les groupes hydroxyles et amines tertiaires jouent un rôle concerté dans la liaison de l'eau au réseau, rendant leurs contributions de groupe indiscernables. La formation d'une liaison hydrogène eau-amine entre en compétition directe ou indirecte avec une liaison hydrogène interne hydroxylamine dont la force augmente avec la nucléophilie de l'amine. L'effet indirect se produirait si le placement de l'eau nécessitait un site d'une configuration stérique particulière qui, à son tour, dépend de l'interaction amine-hydroxyle (Abdelkader and White, 2005; Morel et al., 1984).

Parmi les amines cycloaliphatiques, beaucoup sont des IPDA, qui sont assez hydrophobes en raison de leurs groupes CH_3 . Ces résultats ont déjà été observés dans la littérature. Les amines aliphatiques et aromatiques de l'étude sont toutes modérément hydrophiles en raison de leur composition chimique. Les saturations les plus importantes M_{sat} sont liées à des t_{sat}/h relativement faibles par rapport aux autres. Ceci peut également s'appliquer à l'anhydride d'acide. Dans cette famille de durcisseurs, nous observons des spécimens hydrophobes en raison de la présence de CH_3 , qui réduit leur hydrophilie. Cela peut être le cas avec l'anhydride acétique. Cependant, ils existent aussi des anhydrides plus sensibles à l'humidité, comme l'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA). Des époxy-anhydrides subissant des fortes absorptions suivies de pertes de masse liées l'hydrolyse ont été rapportées dans la littérature (Bonniau and Bunsell, 1981). Les durcisseurs sensibles à l'hydrolyse tels que certains anhydrides ou dicyandiamides pourraient alors avoir des prises de masse plus faibles.

3.4.4 Présence de fibres

Alors que les matrices en résine époxy sont sujettes au vieillissement humide, les fibres de carbone sont imperméables à l'humidité. De même, les fibres de verre sont considérées comme peu sensibles à l'humidité pendant la durée de vie du matériau. Il est tout de même important de préciser que malgré leur imperméabilité, ces fibres inorganiques ont un impact sur la diffusion d'humidité puisqu'elles modifient le comportement du polymère à l'interface fibre-matrice. Un gonflement différentiel s'y produit et développe des contraintes élevées. Une décohésion se crée si l'adhérence n'est pas suffisante. Un vide apparaît alors à l'interface, et l'eau l'utilise pour se propager plus rapidement à travers le matériau, tel un vecteur d'humidité (Verdu, 2000; Weitsman, 2006; Pierron et al., 2002). Dans l'étude, les composites à base de ces fibres de verre ou de carbone présentent les plus faibles masses d'eau absorbées médianes, avec 1,39 % pour le carbone et 0,80 % pour le verre (Tableau 3.5). Leurs coefficients de diffusion et leur temps de saturation médians sont également les plus faibles. Par ailleurs, les boîtes à moustache de M_{sat} et D pour les fibres de verre sont centrées, c'est-à-dire que les spécimens sont répartis de façon homogène de part et d'autre des médianes, malgré les

différences de types de résine et de conditionnement.

TABLEAU 3.5 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la nature du renfort

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
Aramide (30)	3,54	1,16	6,90
Carbone (127)	1,39	1,53	3,64
Lin (7)	9,82	0,60	14,20
Verre (88)	0,80	0,69	3,63
Chanvre (6)	13,0	4,14	9,18
Hybride carbone aramide (1)	1,62	1,30	3,52
Hybride carbone verre (7)	3,33	0,04	25,92
Cellulose régénérée (2)	7,10	6,98	13,91
Pas de renfort (192)	2,87	1,59	6,54

Les boîtes à moustaches permettent de faire ressortir les composites à fibres de lin, de chanvre et de cellulose régénérée, dont les masses à saturation médianes sont respectivement de 9,82, 13,0 et 7,10 %. Leurs coefficients de diffusion médians sont un peu plus élevés que ceux des autres matériaux, en revanche leurs temps à saturation médians ne présentent pas de particularité. Il est admis dans la littérature que ces fibres organiques végétales sont sensibles à l'eau. Cette sensibilité varie en fonction de leur composition chimique, notamment en fonction de leur taux de lignine et d'hémicellulose, composés d'un grand nombre de sites polaires (Al-Maharma and Al-Huniti, 2019; Célineo et al., 2014). Ainsi, dans le composite, en plus de la matrice, les fibres absorbent aussi l'humidité. Elles sont sujettes au gonflement, ce qui peut provoquer des fissurations de la matrice et une accélération de la diffusion de l'eau, résultant en une masse d'eau absorbée plus élevée que dans la résine pure (Jones et al., 1984; Tsotsis, 2012; Aronhime et al., 1987). Des traitements de surface peuvent alors être utilisés sur les fibres organiques, afin de réduire leur hydrophilie et l'absorption d'humidité qu'elles provoquent. L'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium sont par exemple utilisés pour diminuer la capacité à créer des liaisons hydrogènes entre les fibres naturelles et l'eau. Pour les fibres de cellulose, ils vont éliminer les groupes hydroxyles ouverts. Le silane est aussi utilisé pour stabiliser les fibres et les rendre résistantes à la lixiviation, en masquant les groupes hydroxyles et en réduisant le nombre de porosités (Azwa et al., 2013; Hamid et al., 2012; Xie et al., 2010). Les fibres d'aramide sont elles aussi des fibres organiques, mais elles ne provoquent pas des absorptions d'humidité démesurées, avec une médiane de masse d'eau absorbée à saturation de 3,54 %.

Un matériau composite peut avoir différents comportements dont dépendent les propriétés de diffusion. La présence de fibres entraîne initialement une modification du chemin d'écoulement des molécules d'eau, créant une diffusion anisotrope à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle du composite. Dans une telle structure, la diffusion n'a pas la même vitesse suivant chaque direction. Un coefficient de diffusion plus important est observé dans la direction parallèle aux fibres. La littérature rapporte par exemple pour des composites unidirectionnels

(Mercier, 2007) :

$$\frac{D_1}{D_2} = 3 \text{ à } 7 \quad (3.20)$$

avec D_1 le coefficient de direction dans le sens des fibres, et D_2 celui normal aux fibres.

Zhou et Lucas ont étudié les changements dimensionnels qui peuvent être causés par la présence de fibres sur des matériaux composites carbone/époxy immergés dans de l'eau distillée à différentes températures. La diffusion le long de la fibre montre une extrême stabilité et aucun changement dimensionnel n'a été mesuré. Cette stabilité est due à la grande rigidité longitudinale des fibres de carbone. Comme ces dernières sont imperméables à l'absorption d'eau, la dimension longitudinale de la fibre est considérée comme invariante. Dans la largeur, les fibres maintiennent et bloquent la matrice, ce qui empêche le pelage. Mais dans l'épaisseur, il y a des couches d'époxy pur qui ne sont pas bloquées par les fibres, qui peuvent se peler et se dissoudre en cas de vieillissement sévère. Lorsque la perte de masse devient le mécanisme principal, on observe une réduction globale de la masse dans le système. Si la saturation est atteinte, il n'y a plus de changement dimensionnel (Zhou and Lucas, 1995). La diffusion de l'eau dans le matériau composite dépend fortement de la fraction volumique des fibres (v_f) et de leur disposition, ce qui affecte à la fois la taille de l'espace entre deux fibres et la longueur du chemin de diffusion à travers la matrice.

L'action de la fraction volumique des fibres sur la diffusion de l'humidité est complexe. Moins il y a d'intervalles entre les fibres, plus les chemins de diffusion à travers la matrice sont courts. Lorsque la fraction volumique de fibres augmente, le coefficient de diffusion augmente. Néanmoins, si elle est trop importante, les fibres sont regroupées et peuvent se toucher. La diffusion locale est bloquée et donc très faible (Alston et al., 2012; Tang et al., 2005; Arnold et al., 2012; Kondo and Taki, 1982; Weitsman, 2012; Bao and Yee, 2002). Sur la Figure 3.12, nous observons une évolution des variables qui suit cette logique.

En observant l'architecture des renforts utilisés dans notre jeu de données, il est possible de constater dans un premier temps que le composite constitué d'un mât à fibres longues a une masse absorbée médiane très importante, qui s'explique par les larges vides créés lors de sa fabrication (Tableau 3.6). Cette masse absorbée médiane est assez proche qu'il s'agisse de renforts disposés dans une seule direction (UD), dans deux directions (2D), de façon équilibrée, ou en trois dimensions (3D). Elle est tout de même légèrement supérieure pour les UD et les renforts équilibrés que pour les 3D. Les coefficients de diffusion médians sont les plus importants pour les composites équilibrés et 3D, et c'est également pour ces deux configurations de renforts que les temps à saturation médians sont les plus courts. Les molécules d'eau ont plus de directions pour se propager et l'arrivée à saturation se fait plus rapidement. La littérature n'est pas uniforme concernant cette problématique. Tang et al. ont effectivement constaté par modélisation que leurs tissés équilibrés diffusaient plus rapidement que leurs UD, notamment lorsque l'ondulation de la fibre était plus importante (Tang et al., 2005). Pour Yuan et Zhou, les données expérimentales et les modélisations révèlent une masse d'eau absorbée plus importante chez leurs 3D que chez leurs UD. Ils parlent également d'une proportion

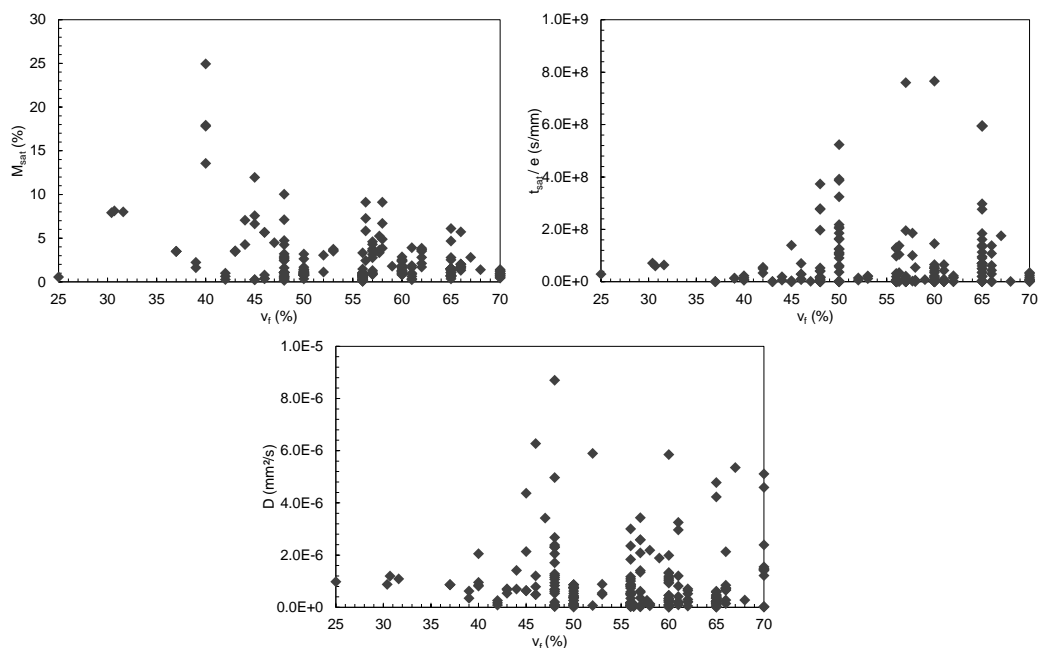


FIGURE 3.12 – Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la fraction volumique de fibres v_f .

d'eau liée plus importante à travers tout le matériau (Yuan and Zhou, 2016). En revanche, Almudaihesh et al. observent que ce sont leurs composites UD qui absorbent plus d'eau que leurs tissés (Almudaihesh et al., 2020). Enfin, Wan et al. obtiennent de leur côté une masse à saturation et un coefficient de diffusion plus faible pour leurs 3D que pour leurs UD. Leur suggestion est que le chemin de diffusion de l'humidité est déformé dans le 3D, ce qui exerce une entrave plus importante que pour l'UD (Wan et al., 2005).

TABLEAU 3.6 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de l'architecture du renfort.

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
UD (93)	1,50	1,73	3,49
2D (94)	0,95	1,51	3,99
Équilibré (47)	1,80	0,12	8,68
3D (5)	0,99	1,30	6,25
Mât en fibres longues (4)	17,87	1,88	9,05
Inconnu (2)	2,64	3,21	4,69

3.4.5 Procédé de fabrication

De nombreuses méthodes de fabrication existent pour fabriquer un polymère ou un matériau composite à matrice organique. Le choix du procédé dépend de différents critères : la rapidité de production, le coût, la performance souhaitée, la taille et la forme, la nature de la résine et des fibres. La qualité du procédé utilisé pour la fabrication du matériau affecte son taux de réticulation et le pourcentage de porosités. Ainsi des procédés de fabrication appliquant une pression tels que le moulage par transfert de résine (RTM), le thermopressage ou la réticulation en autoclave de pré-imprégnés permettent d'obtenir une haute fraction volumique de fibres et une faible porosité (Wan et al., 2005; Gollins et al., 2014; Bhatt et al., 2018).

Ces procédés induisent des masses à saturation, temps à saturation et coefficients de diffusion médians relativement faibles (Tableau 3.7). La dispersion de ces valeurs est également petite.

Les procédés de moulage par contact et de table chauffante présentent un coefficient de diffusion et une absorption de masse médians élevés. Ces procédés ont pour caractéristique commune de ne pas utiliser de pression. Ils ne permettent pas d'obtenir des fractions volumiques élevées de fibres. En outre, la distribution des fibres et la teneur en résine ne sont pas uniformes, ce qui peut entraîner la formation de vides. Ils présentent une dispersion notable des données, probablement parce que la dispersion et la quantité des porosités sont variables, en fonction des paramètres de fabrication utilisés.

TABLEAU 3.7 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du procédé de fabrication.

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
Autoclave (98)	1,52	6,36	3,48
Moulage au contact (9)	3,41	2,07	36,60
Enroulement filamentaire (2)	2,28	66,20	5,52
Table chauffante (9)	3,33	0,03	21,9
Infusion (28)	1,81	1,48	8,65
Moulage (195)	2,81	1,13	7,00
Pultrusion (1)	2,80	17,5	53,5
RTM (31)	0,89	0,89	7,90
Thermopressage (24)	0,70	2,86	9,48
Inconnu (63)	0,94	0,32	1,71

L'infusion, dont les propriétés d'absorption d'eau sont intermédiaires, présente aussi une dispersion des données assez importante. Le faible compactage de la bâche à vide est la cause d'une plus grande formation de vides par rapport à d'autres procédés sous pression comme l'autoclave, ce qui est responsable d'une diffusion et d'une absorption d'humidité plus importantes. Néanmoins, il est possible d'améliorer la qualité du polymère en agissant sur sa viscosité. Une haute viscosité est responsable d'une plus grande porosité. Cette porosité varie donc en fonction de la nature de résine et des paramètres de réticulation choisis, ce qui peut expliquer cette importante dispersion des données (Park et al., 2019; Wolter et al., 2021).

Quant aux matériaux dont le procédé de fabrication est inconnu, il peut être intéressant de préciser qu'il s'agit en général de composites aéronautiques dont les informations n'ont pas été dévoilées dans la publication. Il pourrait donc s'agir de matériaux à hautes propriétés, ce qui explique leur faible masse à saturation et coefficient de diffusion.

3.4.6 Conditions de vieillissement

3.4.6.1 Milieu de conditionnement

Le vieillissement humide peut se dérouler dans divers milieux : en immersion dans de l'eau, qu'elle soit douce ou salée, ou dans de l'air. Dans la littérature, ces milieux ont été largement étudiés. A ces derniers, viennent s'ajouter l'eau déionisée et l'atmosphère inerte humide. En observant les individus plongés dans l'eau, une masse à saturation médiane similaire pour l'eau distillée et l'eau déionisée est relevée, alors que celle-ci est bien inférieure pour l'eau de mer. Il est notable tout de même que si la boîte à moustache de l'eau distillée est presque centrée, traduisant une certaine homogénéité des résultats, celle de l'eau déionisée est très excentrée vers le haut.

Les plus faibles prises en masse à saturation sont obtenues sous air humide, tandis que les plus élevées sont obtenues en immersion dans de l'eau distillée ou désionisée. L'absorption de masse dans l'eau de mer est également faible. La présence de minéraux dans l'eau ralentit la diffusion des molécules d'eau à travers le matériau et conduit à des masses de saturation plus faibles, bien que ces différences soient principalement perçues lors de longs temps de vieillissement (Deroiné et al., 2014; Zafar et al., 2012; Bordes et al., 2009)..

Cependant, les coefficients de diffusion et temps à saturation médians sont bien différents et augmentent de la façon suivante : eau déionisée < eau distillée < eau salée (Tableau 3.8).

En revanche, le coefficient de diffusion sous air humide est beaucoup plus élevé et permet d'atteindre la saturation le plus rapidement. Il est suivi par le coefficient de diffusion en eau distillée, qui est très proche. Enfin, le coefficient de diffusion dans l'eau déionisée semble être la plus faible, malgré l'absence de minéraux qui pourraient ralentir la diffusion des molécules d'eau. Néanmoins, dans la base de données, le nombre d'individus immergés dans l'eau déionisée ou l'eau de mer est très faible par rapport au nombre d'individus immergés dans l'eau distillée, ce qui pourrait être lié à cette divergence de résultats. Il est possible que d'autres

paramètres aient une plus grande influence sur les valeurs de M_{sat} , t_{sat}/h et D que le type d'eau.

TABLEAU 3.8 – Médianes de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du milieu de conditionnement.

Noms (nombre d'individus)	M_{sat} (%)	t_{sat}/e (s/mm $\times 10^7$)	D (mm ² /s $\times 10^{-7}$)
Air humide (215)	1,08	0,57	5,90
Atmosphère inerte (2)	2,03	3,88	24,4
Eau déionisée (20)	3,09	0,89	0,95
Eau distillée (203)	3,12	1,99	5,79
Eau salée (20)	1,43	2,77	3,50

3.4.6.2 Pourcentage d'humidité

L'influence de l'humidité relative sur la masse d'eau absorbée d'un composite à base d'époxy a été mis en évidence de très nombreuses fois dans la littérature et n'est plus à prouver (Carter and Kibler, 1978; Barton and Pritchard, 1994; Chen, 2015; Dao et al., 2007; Dao et al., 2010; Pérez-Pacheco et al., 2013). L'étude statistique confirme que la masse d'eau à saturation est d'autant plus importante que le pourcentage d'humidité relative est élevé (Figure 3.13). L'immersion de ce type de matériau dans de l'eau distillée augmente encore davantage sa masse d'eau absorbée (Bonniau and Bunsell, 1981).

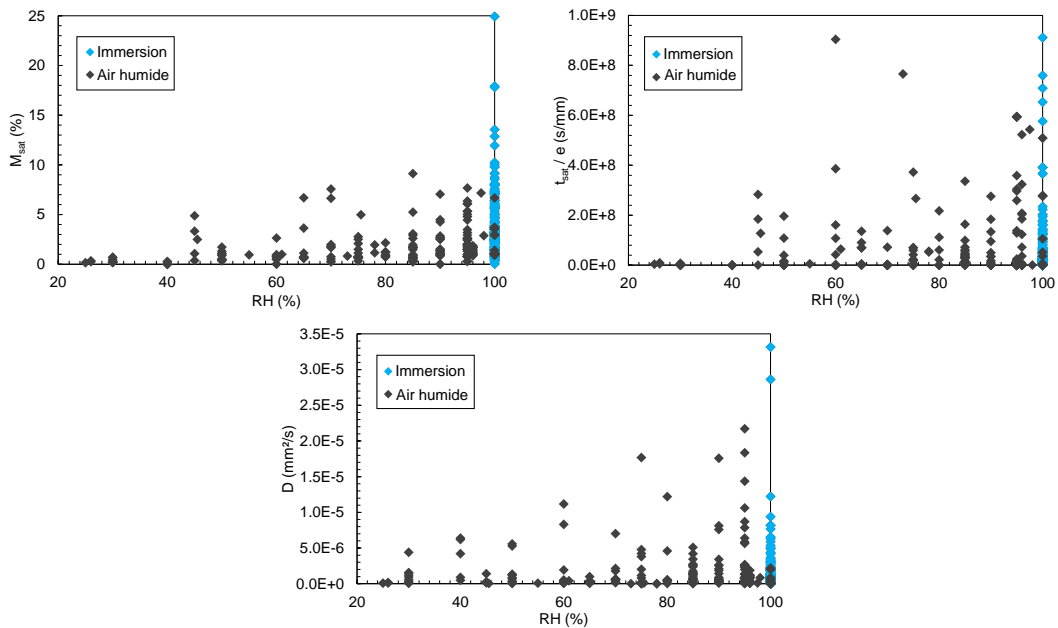


FIGURE 3.13 – Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction du taux d'humidité relative RH.

Le jeu de données permet effectivement de confirmer la corrélation positive entre la masse

d'eau absorbée et le pourcentage d'humidité relative. La loi d'Henry permet de représenter simplement cette corrélation (Équation 3.7). A des temps d'absorption longs, la masse atteint un plateau de saturation. Des versions adaptées aux sorptions duales de cette loi (Équations 3.8, 3.9 et 3.10) et aux sorptions en immersion (Équation 3.11) ont par la suite été développées. Ces équations ont été présentées dans la partie précédente. Dans l'étude, de 10 à 40% *RH*, les masses à saturation sont assez faibles et stables et commencent à augmenter plus rapidement à partir de 45% *RH*. L'augmentation semble accélérer après 95% *RH*, bien que l'étude ne comprenne que peu d'individus conditionnés entre 95 et 100% *RH*.

Le coefficient de diffusion D augmente également avec l'humidité relative de l'environnement. Le calcul de celui-ci, selon le modèle de Fick, est directement lié à M_{sat} , associée à l'HR, et à l'épaisseur e (Equation 3.22) (Fick, 1855; Crank, 1975). Pour sa part, le modèle de Carter & Kibler relie le coefficient de diffusion à un nombre de molécules d'eau libre n et à un nombre de molécules d'eau liée N en fonction du temps t (Equation 3.22) (Carter and Kibler, 1978).

$$D = \frac{\pi e^2}{16 t} \left(\frac{M(t)}{M_{sat}} \right)^2 \quad (3.21)$$

$$D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} = \frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta N}{\delta t} \quad (3.22)$$

Alors que la prise en masse à saturation et le coefficient de diffusion augmentent avec l'humidité relative dans notre étude statistique, l'évolution du temps de saturation avec cette variable est moins évidente. La forte dispersion de la diffusivité et du temps de saturation ne permet pas de conclure et ne se prête pas à une simple étude statistique de dispersion.

3.4.6.3 Température

L'augmentation de la température de l'environnement humide entraîne l'accélération du vieillissement accéléré : diffusion plus importante qui mène à une stabilisation de la masse d'eau absorbée en un temps plus court (Pierron et al., 2002; Arnold et al., 2012; Dao et al., 2007; Dao et al., 2010). Le coefficient de diffusion, que la cinétique soit fickienne ou duale, est lié à la température par une loi d'Arrhenius (Obeid, 2016; Shen and Springer, 1976; Loos and Springer, 1979).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.23)$$

La température semble faire augmenter le coefficient de diffusion et diminuer le temps à saturation. Cependant, la forte dispersion des données, qui peut s'expliquer notamment par la différence de nature et de T_g des résines, ne permet pas de conclure. La masse à saturation ne semble de son côté pas affectée par la température (Figure 3.14).

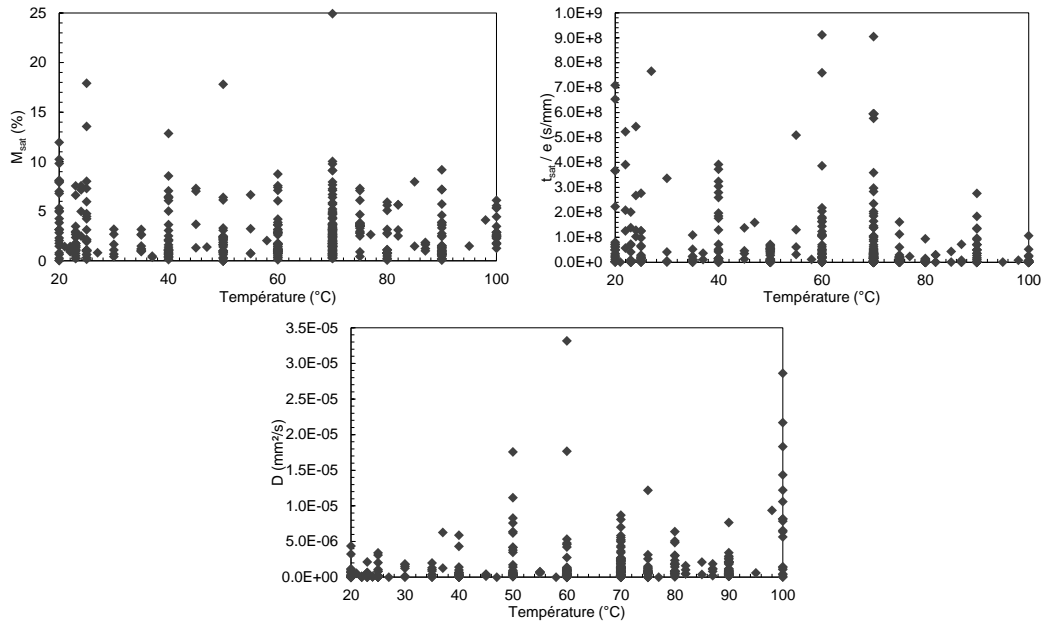


FIGURE 3.14 – Évolution de M_{sat} , t_{sat}/e et D en fonction de la température de vieillissement.

Le fait que la masse à saturation n'ait pas de lien avec la température de vieillissement répond aux lois d'isotherme de sorption type loi d'Henry. La masse à saturation ne dépend pas de la température de saturation pour la grande majorité des études, qu'il s'agisse de résines époxy, composites base époxy, avec des renforts et architectures qui varient, des cinétiques de sorption fickienne ou non. A 25 °C, les époxys ont un coefficient de solubilité δ proche de 22,3 MPa^{1/2}, ce qui est très éloigné du coefficient de solubilité de l'eau, de 47 MPa^{1/2} (Van Krevelen, 2009; Zeng et al., 2006; Charlas, 2009). L'eau et les époxys sont alors peu miscibles. Cependant, une température plus élevée induit une augmentation de la solubilité du polymère, mais également une diminution du coefficient de solubilité de l'eau. Des substances qui n'étaient pas solvantes peuvent alors le devenir (Hansen, 2007). D'un point de vue global sur l'étude et même s'il subsiste des exceptions, les variations de ces deux variations de coefficients de solubilité ne semblent pas suffisantes afin que les époxys de l'étude et l'eau soient assez miscibles pour provoquer une corrélation entre M_{sat} et T . Par exemple, à 100 °C, le paramètre de solubilité dans l'eau est de 44,4 MPa^{1/2}. Celui du système époxy Epikote 828TM/EpikureTM passe de 21,9 à 25 °C à 22,5 MPa^{1/2} à 100 °C (Hansen, 2007).

3.4.7 Discussion

L'analyse statistique descriptive permet la réalisation de plusieurs observations. Les boîtes à moustaches permettent de différencier les différents pré-polymères et durcisseurs en fonction de M_{sat} . Malgré les différences d'hydrophilie entre les différentes macromolécules, elles demeurent toutes assez hydrophiles de par leur composition. En revanche, le coefficient de diffusion D est globalement d'autant plus grand que l'hydrophilie est prononcée. La nature des fibres utilisées dans le renfort a un impact bien plus marqué sur M_{sat} et D . Les fibres orga-

riques naturelles ou synthétiques permettent l'absorption d'une plus grande quantité d'eau et accélèrent la diffusion par rapport aux résines pures. Ceci est bien moindre pour les matériaux composites à fibres de carbone ou de verre. Les procédés de fabrication décèlent également des différences et des plus grandes sensibilités au vieillissement hygrothermique lorsque leur qualité est plus faible.

Les nuages de points permettent d'observer l'augmentation de M_{sat} , D et t_{sat}/e avec RH , ce qui est en accord avec la littérature. Les variations de ces trois paramètres avec v_f sont également en accord avec la littérature. La présence de fibres augmente M_{sat} et D mais si elles sont trop nombreuses, elles peuvent jouer le rôle de barrière à la diffusion. En revanche, il est difficile de conclure sur l'évolution de M_{sat} , D et t_{sat}/e en fonction de la température. D'après la littérature, M_{sat} est indépendante de la température en cas de diffusion purement physique, mais D devrait lui être corrélée.

La grande dispersion des données complique la réalisation de conclusions par simple observation de l'évolution des variables entre elles. Par ailleurs, les données de l'étude présentent une grande hétérogénéité provoquée par le grand nombre de pré-polymères, durcisseurs et renforts, la diversité des procédés de mise en œuvre, et les différents paramètres de conditionnement. Tous ces paramètres varient en même temps d'un individu à l'autre, ce qui mène à différents comportements d'absorption, sachant que les comportements irréversibles ont déjà été écartés. Une simple comparaison des variables deux à deux n'est pas suffisante pour tirer des conclusions. Pour compléter l'étude statistique, nous choisissons d'utiliser la suite l'analyse en composantes principales (ACP). Cette analyse est efficace lorsqu'un grand nombre de variables quantitatives est impliqué. Elle va permettre de simplifier l'étude et d'en déduire des corrélations entre variables. L'ACP va également réduire et centrer les variables, ce qui va faciliter les observations malgré une grande dispersion des variables.

3.5 Analyse en composantes principales

3.5.1 Introduction à l'analyse en composantes principales

Le jeu de données de l'étude est associé à un grand nombre de variables quantitatives. Chacune de ces variables peut être associée à une dimension. Lorsque le nombre de variables dépasse les 3, il peut être difficile de visualiser un espace multidimensionnel. L'analyse en composantes principales (ACP) peut alors être utilisée. Il s'agit d'une méthode d'analyse statistique multivariée utilisée lorsque les individus sont décrits par plusieurs variables quantitatives. Elle permet de déterminer les liaisons qui existent entre ces différentes variables. L'ACP repose sur la projection d'un ensemble de données quantitatives appartenant à un espace multidimensionnel dans plusieurs espaces bidimensionnels. Elle permet de simplifier l'étude, en réduisant les dimensions, c'est-à-dire le nombre de variables, par la mise en lumière de composantes principales, qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. On projette les n individus dans un sous-espace de dimension q , qui est l'espace des composantes principales. Pour représenter un nuage de données S_i dans un espace réduit, on utilise un

système de q combinaisons linéaires CP_q et p variables quantitatives X^p . Ces combinaisons linéaires CP_q sont les composantes principales (Figure 3.15) (Jolliffe, 1986; Meglen, 1991).

$$\begin{aligned}
 CP_1 &= a_1^1 X^1 + a_1^2 X^2 + \dots + a_1^p X^p \\
 CP_2 &= a_2^1 X^1 + a_2^2 X^2 + \dots + a_2^p X^p \\
 &\dots \\
 CP_q &= a_q^1 X^1 + a_q^2 X^2 + \dots + a_q^p X^p
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

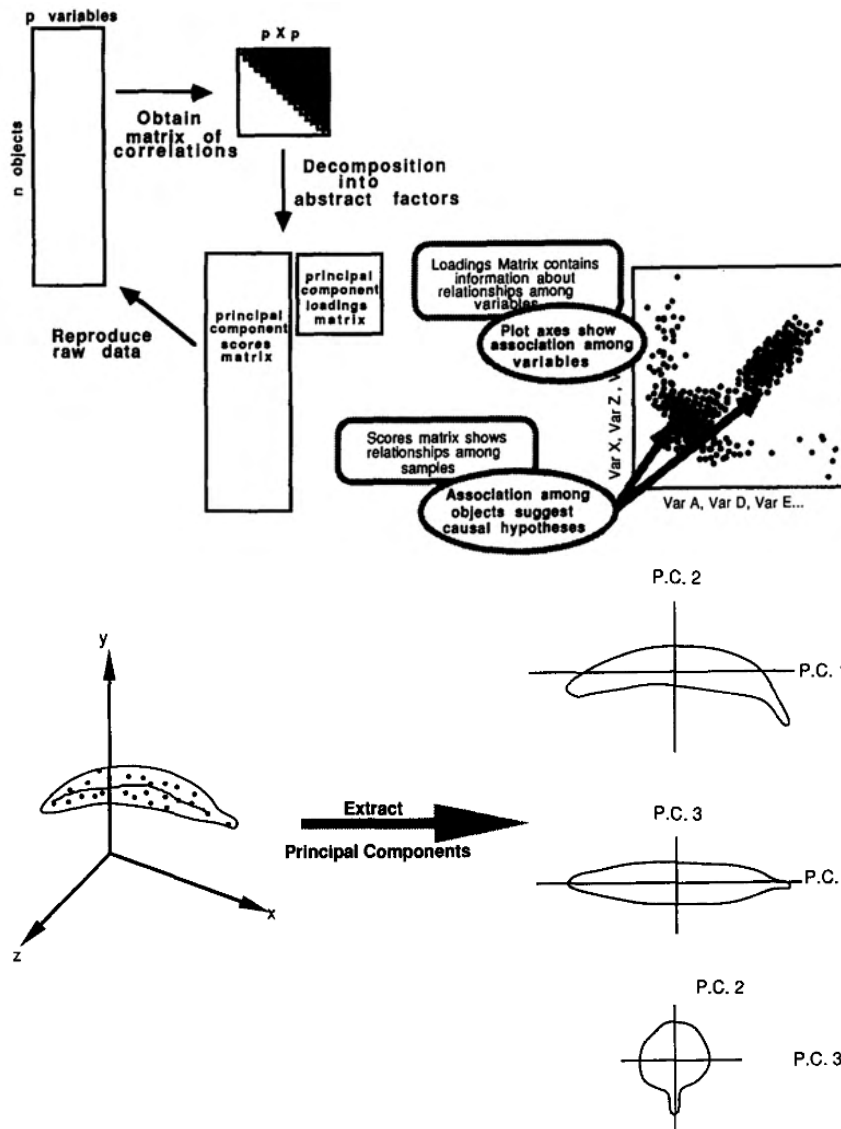


FIGURE 3.15 – Principe de l'analyse en composantes principales (Meglen, 1991).

Les composantes principales doivent remplir les conditions suivantes (Jolliffe, 1986; Jolliffe and Cadima, 2016; Villar Montoya, 2018) :

- Le nombre d'individus est supérieur au nombre de variables quantitatives $n > p$;

- Le nombre de composantes principales est inférieur au nombre de variables quantitatives : $q < p$;
- Les composantes principales contiennent le maximum d'information, c'est-à-dire le maximum de variance ;
- Les données sont expliquées par les composantes principales avec la somme des carrés des paramètres a_i^j , qui sont les coefficients des composantes principales. Cette somme doit être égale à $\sum_{j=1}^p (a_1^j)^2 = 1$;
- Les composantes principales ne sont pas corrélées entre-elles, afin que chacune d'entre-elles apporte des informations différentes ;

Pour analyser la variation des données en ACP, il est possible d'observer la variance, qui permet de caractériser la dispersion d'un échantillon. L'une des hypothèses de départ qui est faite est que les variances les plus élevées sont situées dans les composantes principales. La quantité de variance expliquée par chaque composante principale est quantifiée par une valeur propre (Jolliffe, 1986).

L'ACP est particulièrement efficace quand les variables sont fortement corrélées. En statistique et en probabilité, étudier la corrélation entre deux variables revient à étudier l'intensité de leurs liaisons (Cornillon et al., 2012). La lecture des corrélations entre variables et composantes principales se fait à partir d'un cercle de corrélation de rayon 1 où chaque variable est représentée par un vecteur de longueur donnée. La coordonnée de l'extrémité du vecteur correspondant à la variable sur une composante principale permet de quantifier sa corrélation. Plus la longueur du vecteur est proche de 1, plus la variable est bien corrélée dans la composante principale. Il est aussi possible de constater les corrélations entre variables, si leurs vecteurs sont suffisamment longs, donc si elles sont suffisamment bien représentées dans l'espace bidimensionnel. Le cercle de corrélation est interprété de la façon suivante :

- Les variables dont les vecteurs sont espacés par des angles faibles ($<90^\circ$) sont corrélées positivement entre-elles ;
- Les variables dont les vecteurs sont opposés ou presque par des angles d'environ 180° sont corrélées négativement entre-elles ;
- Les variables dont les vecteurs sont orthogonaux ne sont pas corrélées entre-elles, et sont donc indépendantes ;

L'analyse en composante principales permet donc, en plus de quantifier la corrélation entre une variable et une composante principale, de suggérer des corrélations entre variables. L'objectif est d'identifier les dimensions ou composantes principales le long desquelles la variation des données est maximale. Ces données sont représentées dans un système de coordonnées X-Y. On peut alors mettre en lumière des relations entre variables non visualisables dans un espace dont le nombre de dimensions est supérieur à 2. Chaque individu de l'étude, caractérisé par ces variables, est représenté par un point. Tous ces points forment un nuage de données qui est représenté dans un espace bidimensionnel.

Pour les analyses en composantes principales, les 448 individus provenant des 90 publications sont utilisés, ainsi que l'ensemble des variables présentées précédemment (Tableau 3.9).

TABLEAU 3.9 – Liste des variables utilisées pour la première analyse en composantes principales. Les 8 variables qualitatives sont en italique et les 4 variables quantitatives en romain.

Paramètres matériau	Paramètres vieillissement	Paramètres diffusion
Type de pré-polymère	Conditionnement	D
Type de durcisseur	RH	M_{sat}
e	T	t_{sat}
Procédé		M_{inter}
		t_{inter}

3.5.2 Standardisation des données

La fonction *PCA* du package *FactoMineR* de *R* normalise automatiquement les données comme explicité plus haut (Cornillon et al., 2012; Husson et al., 2011; Lê et al., 2008). Cette fonction génère pour chaque dimension ou composante principale divers outils de calcul : valeurs propres, variances, variances cumulées. Les valeurs propres peuvent être utilisées pour déterminer le nombre de dimensions à conserver pour l'étude du jeu de données. Pour cela, comme les données sont centrées-réduites, il faut une valeur propre > 1 . Ceci signifie que la composante concernée représente plus de variance que la variable d'origine seule (Kassambara, 2017).

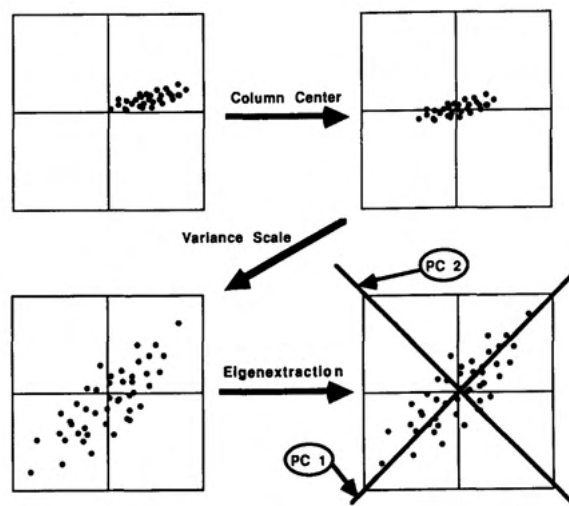


FIGURE 3.16 – Standardisation des variables (Meglen, 1991).

La valeur propre quantifie la variance expliquée par chaque dimension. Elle est grande pour les premières dimensions et petite pour les suivantes (Tableau 3.10). Ainsi, les premières dimensions correspondent aux directions qui portent la quantité maximale de variation contenue dans le jeu de données. Individuellement, les 8 variables initiales contiennent 12,5 % de la variance totale. L'ACP permet de réduire de manière significative le nombre de composantes principales et de compresser la variance dans un nombre plus petit d'axes. Une autre méthode

utilisée pour déterminer le nombre de dimensions à choisir est de regarder le graphique ou « éboulis » des valeurs propres et de s'arrêter au niveau du décrochement de ces valeurs, au-delà duquel elles sont relativement petites (Figure 3.17) (Jolliffe, 1986; Peres-Neto et al., 2005).

TABLEAU 3.10 – Valeurs propres, variances et variances cumulées des dimensions de l'étude.

Dimension	Valeur propre	Variance	Variance cumulée
Dim 1	2,18	27,19	27,19
Dim 2	1,55	19,39	46,58
Dim 3	1,13	14,09	60,68
Dim 4	0,88	11,10	71,78
Dim 5	0,86	10,73	82,52
Dim 6	0,79	9,84	92,37
Dim 7	0,58	7,19	99,56
Dim 8	0,03	0,43	100,00

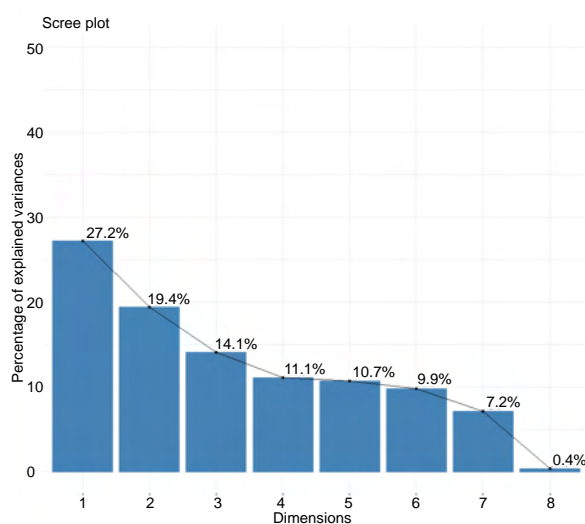


FIGURE 3.17 – Graphique des éboulis des valeurs propres.

Dans le jeu de données complet, il serait possible de se limiter à la composante principale 4 car sa valeur propre est inférieure à 1. Cependant, cela ne représente qu'une variance cumulée de 60,7 %. En observant le graphique des valeurs propres, un décrochement est effectivement présent à la composante principale 4, mais il est suivi de composantes dont la variance est relativement importante. Il est possible de choisir de se limiter à cette 4^{ème} composante principale ou de se limiter à la 6^{ème} avant le deuxième décrochement, soit une variance cumulée de 92,4 %. C'est cette dernière solution qui est retenue. De plus, en observant la qualité de représentation des variables, il est remarquable que certaines d'entre-elles sont bien représentées sur les composantes principales 4 et 6. C'est le cas de *D* et de *RH*. Ce nombre important de composantes à étudier s'explique par le grand nombre de variables différentes. Il n'existe pas de méthode objective pour décider du nombre de composantes principales à choisir pour l'ACP. Cela dépend du jeu de données, des variances de chaque composante, mais aussi de la

qualité de représentation des variables dans les différentes composantes.

3.5.3 Résultats

3.5.3.1 Vue d'ensemble

En utilisant la méthode de l'ACP sur les 448 individus de cette étude, nous obtenons en résultats des graphiques de projection des individus et des cercles de corrélation qui renseignent sur le lien (ou non-lien) entre les variables. Pour chaque composante principale, un graphique d'individu et un cercle de corrélation sont obtenus. Les deux premières composantes principales représentent respectivement 27,2 % et 19,4 % de la variance des individus, soit 46,6 %. Il est nécessaire d'observer les 6 premières composantes, pour que 92,4 % de la variance des individus soient représentée, ce qui permet d'avoir une vision d'ensemble sur ces derniers. Le nombre de variables à étudier est donc réduit de 8 à 6 composantes principales. Les variables qui les constituent sont déterminées par analyse de la « coordonnée » de leur vecteur sur ladite composante, qui est le cosinus de l'angle formé entre le vecteur et la composante principale : nous souhaitons un cosinus proche de 1 pour avoir une représentation réussie de la variable à étudier sur la composante considérée. La représentation est alors réussie sur la composante. Les équations ci-dessous décrivent les 6 composantes principales retenues et leur composition, les coefficients étant les coordonnées des variables dans la composante principale :

$$\begin{aligned}
 CP_1 &= M_{sat} \times 0,96 + M_{inter} \times 0,95 + RH \times 0,55 + e \times 0,18 - T \times 0,08 + D \times 0,08 \\
 &+ t_{sat} \times 0,04 + t_{inter} \times 0,004 \\
 CP_2 &= t_{inter} \times 0,79 - T \times 0,67 + t_{sat} \times 0,59 - D \times 0,34 - M_{inter} \times 0,05 - M_{sat} \times 0,02 \\
 &+ e \times 0,01 + RH \times 0,01 \\
 CP_3 &= e \times 0,75 + D \times 0,53 + t_{sat} \times 0,35 + T \times 0,29 + t_{inter} \times 0,19 - M_{inter} \times 0,12 \\
 &- M_{sat} \times 0,11 + RH \times 0,10 \\
 CP_4 &= -D \times 0,74 + T \times 0,40 + e \times 0,28 + t_{sat} \times 0,2 - t_{inter} \times 0,16 + RH \times 0,16 \\
 &- M_{inter} \times 0,04 - M_{sat} \times 0,02 \\
 CP_5 &= t_{sat} \times 0,54 - e \times 0,53 + RH \times 0,40 + T \times 0,23 + D \times 0,20 - t_{inter} \times 0,13 \\
 &- M_{inter} \times 0,10 - M_{sat} \times 0,05 \\
 CP_6 &= -RH \times 0,70 + t_{sat} \times 0,33 + T \times 0,27 + M_{sat} \times 0,23 + M_{inter} \times 0,21 \\
 &- e \times 0,13 + D \times 0,03 + t_{inter} \times 0,02
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

La première composante principale est principalement composée de M_{sat} , M_{inter} et dans une moindre mesure RH , il s'agit de l'absorption d'humidité du matériau. La deuxième composante principale est dominée par t_{inter} , t_{sat} et $-T$. La troisième composante est représentée par e et D , elle illustre la diffusion à travers l'épaisseur. La quatrième composante principale est constituée de $-D$. La cinquième composante principale est représentée par t_{sat} et l'épaisseur, mais leurs coordonnées ne sont pas très grandes, donc leur représentation est moyenne.

Enfin, la sixième composante principale est principalement constituée par $-RH$.

Pour une variable donnée, la somme des cosinus carrés sur toutes les composantes principales est égale à 1. Comme ils s'additionnent suivant les différentes composantes principales, la représentation des cosinus carrés des coordonnées des variables permet de visualiser rapidement à quelles composantes principales elles sont associées, la qualité de leur représentation (et donc quels cercles de corrélation étudier par la suite). Cependant, dans la bibliographie, aucune valeur seuil de cosinus carré ou de coordonnée n'est formellement déclarée (Figure 3.18).

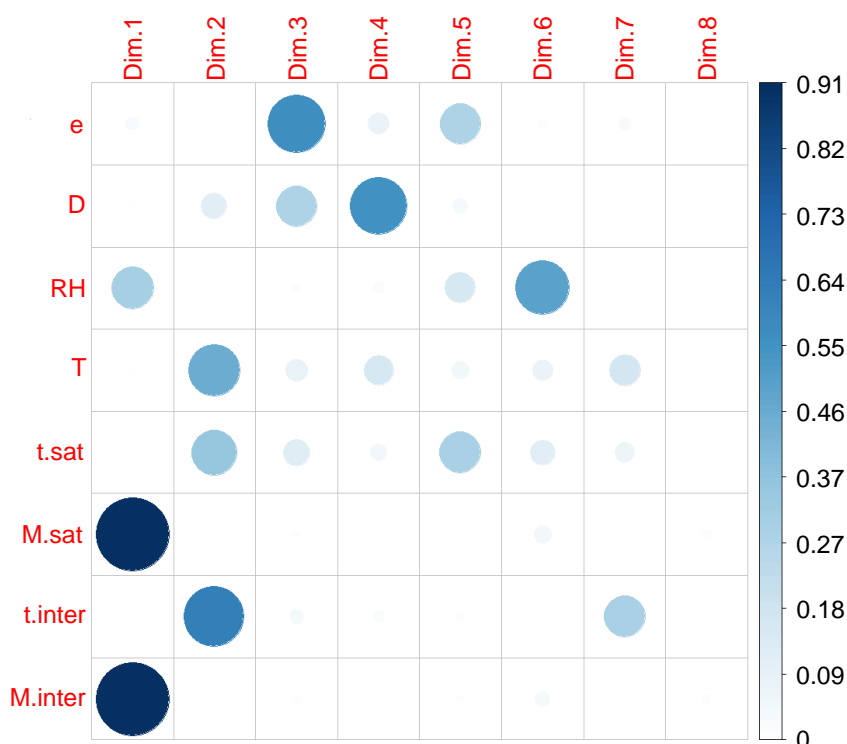


FIGURE 3.18 – Qualité de représentation des variables de l'étude sur les composantes principales de l'ACP globale.

L'étude s'intéresse à présent aux cercles de corrélations de l'ACP, formés sur les 6 premières composantes principales (Figure 3.19). Les autres cercles, qui n'apportent pas plus d'informations, ne sont pas représentés par soucis de clarté. Ils permettent de constater s'il y a corrélation entre les différentes variables caractérisant les individus par observation du placement de vecteurs qui représentent chacun l'une d'elles. Pour qu'une conclusion puisse être faite, il est nécessaire que ces vecteurs soient bien représentés dans les composantes principales formant le plan du cercle, c'est-à-dire que leur longueur doit être proche du rayon de cercle égal à 1. Si ce n'est pas le cas, il faut observer le cercle de corrélations sur d'autres composantes principales.

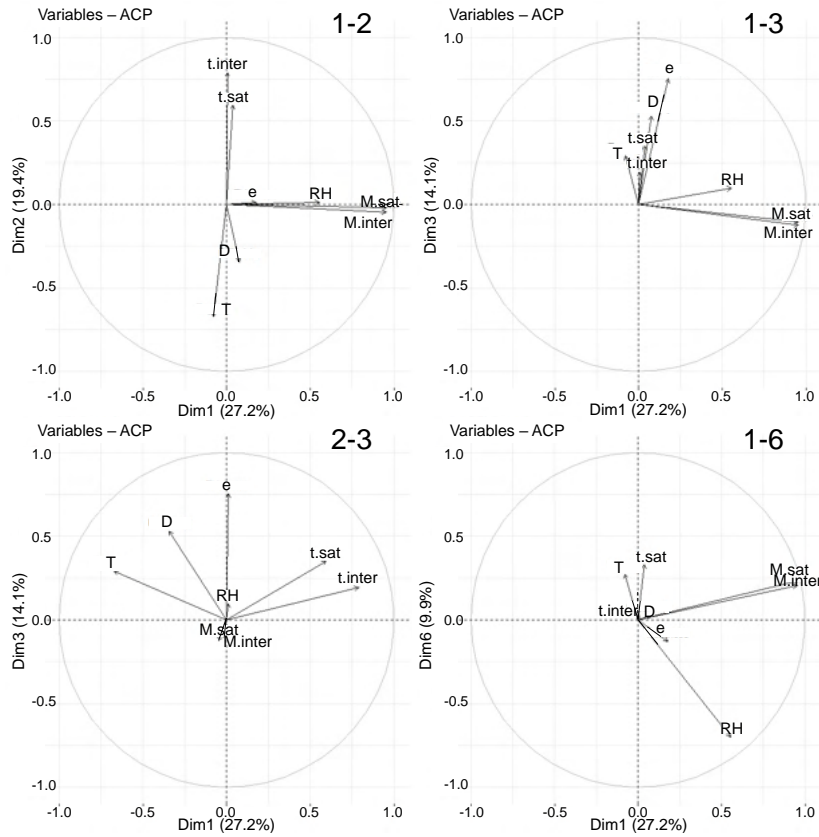


FIGURE 3.19 – Cercles de corrélation sur les plans 1-2, 1-3, 2-3 et 1-6 de l'ACP globale.

La réduction par les composantes principales permet de nous limiter à 6, mais aussi d'observer les variables par groupes. Nous savons déjà que les variables des groupes suivants sont corrélées entre elles car elles sont très bien représentées sur leur composante principale :

- M_{sat} et M_{inter} sont corrélées entre elles (CP_1) ;
- t_{sat} et t_{inter} sont corrélées entre elles, et sont anti-corrélées avec T , c'est-à-dire qu'elles diminuent quand T augmente (CP_2) ;
- e et D sont corrélées entre elles (CP_3) ;

Le placement des vecteurs représentant les variables sur les cercles de corrélation est ensuite analysé, tout en prenant en compte leurs longueurs. RH , qui était moyennement bien représentée sur la composante principale 1, l'est très bien sur la composante 6. L'observation du plan 1-6 permet de confirmer la corrélation de M_{sat} , M_{inter} et RH . En revanche, M_{sat} et M_{inter} ne sont jamais corrélées avec les groupes t_{sat} , t_{inter} et T ou D et e , c'est-à-dire que leurs évolutions sont indépendantes. Une corrélation positive est observée entre D et T sur le plan 2-3, ce qui est en accord avec la littérature où des relations suivant la loi d'Arrhénius sont établies entre ces deux variables. Toujours sur le plan 2-3, e , t_{sat} et t_{inter} sont corrélées entre-elles. Plus l'épaisseur est importante, plus il est long d'atteindre la saturation. Bien que t_{sat} et t_{inter} soient anti-corrélées avec T , il n'est pas possible de conclure sur la corrélation entre le groupe t_{sat} et t_{inter} et D , leurs vecteurs n'étant pas de taille suffisante. Ces observations sont plutôt cohérentes avec les conclusions faites dans la littérature.

Le nuage de points formé par l'ensemble des individus est ensuite observé sur les plans 1-2, 1-3 et 2-3, qui représentent les trois groupes de variables, les uns en fonction des autres. Dans les trois plans, un nuage non homogène est visible, composé d'un gros cluster au centre et de points plus dispersés le long des composantes principales. Ce gros cluster est composé des individus dont les valeurs des variables constituant les composantes principales du plan sont les plus typiques. Par exemple pour le plan 1-2, les points situés au centre ont des valeurs de M_{sat} , M_{inter} et RH (CP_1) et de t_{sat} , t_{inter} et T (CP_2) classiques. Au contraire, le point 128 sur le plan 1-2 a des valeurs de M_{sat} , M_{inter} et RH habituelles mais des valeurs de t_{sat} , t_{inter} et T atypiques et importantes puisqu'il est situé dans la partie supérieure du graphique. La disposition des points du graphique des individus selon le type de comportement de diffusion est ensuite analysée (Figure 3.20). Qu'ils suivent une loi de Fick ou un dérivé à deux paliers de diffusion, la plupart des individus sont mélangés au centre du graphique. Néanmoins, il s'agit uniquement des spécimens à deux paliers qui s'étendent le long de la composante principale 1, qui représente M_{sat} , M_{inter} et RH . Par ailleurs, parmi les échantillons présents dans la première partie de l'axe, bon nombre sont fickiens. Les plus fortes absorptions sont donc associées aux matériaux à deux paliers tandis que les plus faibles sont obtenues avec des matériaux fickiens, comme nous l'avons observé avec l'analyse des boîtes à moustaches. Des points correspondant aux deux types de comportements étudiés s'étirent le long de la composante 2, qui représente t_{sat} , t_{inter} et $-T$. Leurs temps intermédiaires et à saturation sont donc plus importants. Enfin, les points qui s'étendent sur la composante 3, correspondant à l'épaisseur et au coefficient de diffusion, sont associés à des matériaux à diffusion duale. C'est donc ce type de matériau qui permet d'atteindre les coefficients de diffusion les plus importants. En revanche, un point qui sort du lot avec des coordonnées importantes sur les composantes principales 2 et 3 (individu n°351). Malgré un comportement fickien, ce point atypique est caractérisé par un fort coefficient de diffusion, des temps intermédiaires et à saturation longs, mais une masse à saturation plus classique. Plongée dans une eau distillée à 70 °C, la nature de cette résine est en revanche inconnue.

Le graphique des individus le long des composantes principales est ensuite classé, en fonction de différentes variables qualitatives présentées précédemment. L'objectif est de faire ressortir des regroupements en fonction d'une ou plusieurs variables qualitatives. Cependant, les tris en fonction du type de pré-polymère ou du durcisseur ne font pas apparaître clairement de groupes d'individus (Figures 3.21 et 3.22). Tous les types de pré-polymères et de durcisseurs sont mélangés dans le gros cluster des graphiques. Les époxy biosourcés comme l'huile de lin époxydée (ESO) se fondent dans la masse du cluster avec des valeurs de M_{sat} et t_{sat} classiques (Pupure et al., 2013). Les points qui s'éloignent du cluster principal ne sont pas dus à une différence de pré-polymère ou de durcisseur.

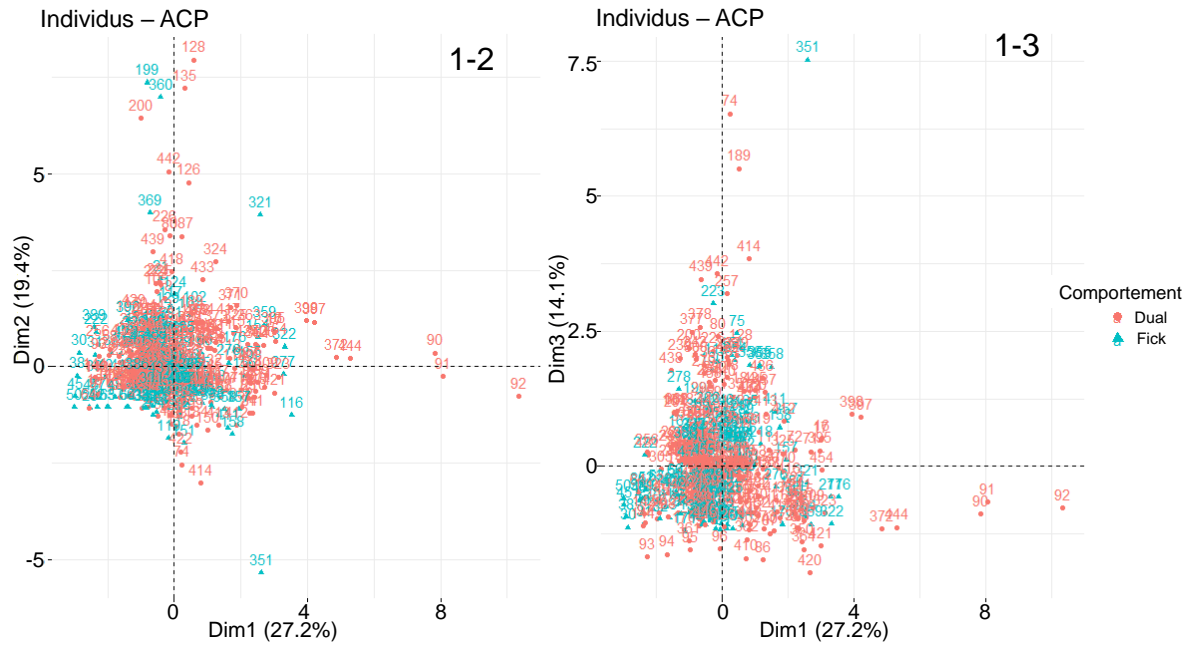


FIGURE 3.20 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du comportement de diffusion.

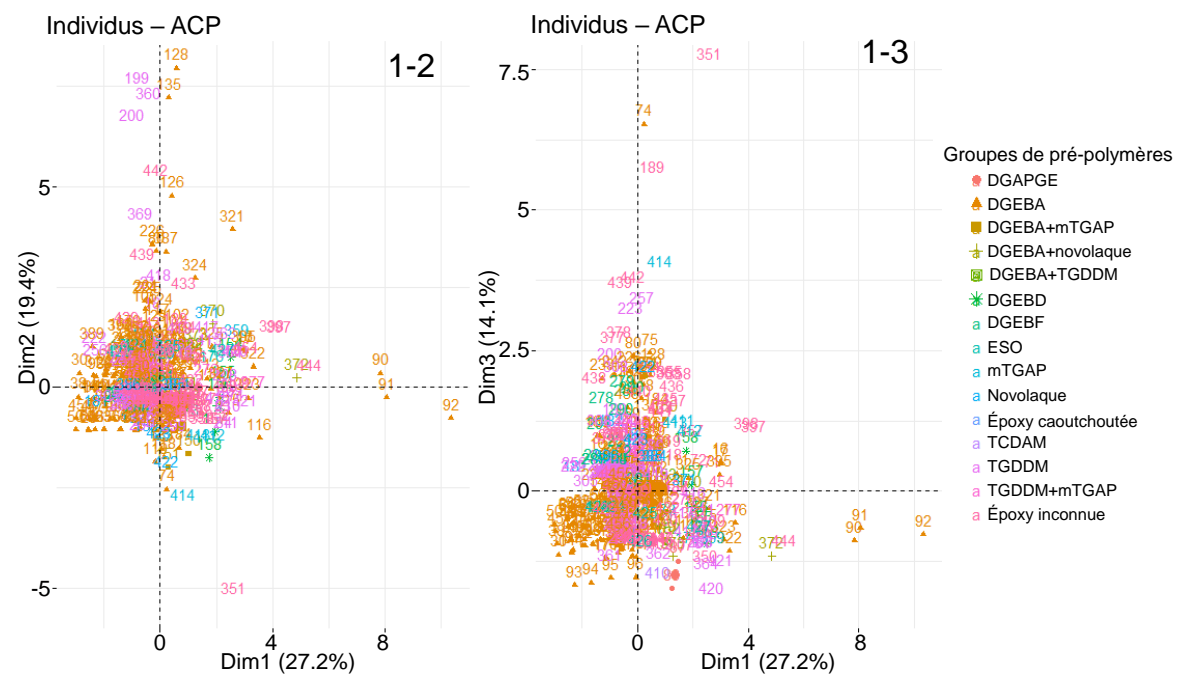


FIGURE 3.21 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction de la nature du pré-polymère.

Néanmoins, en fonction du type de renfort, le graphique permet de distinguer plusieurs regroupements sur le plan 1-2 (Figure 3.23). En effet, vers le centre du graphique, sont situés les composites à fibres de verre ou de carbone. Puis, viennent les résines pures et enfin les

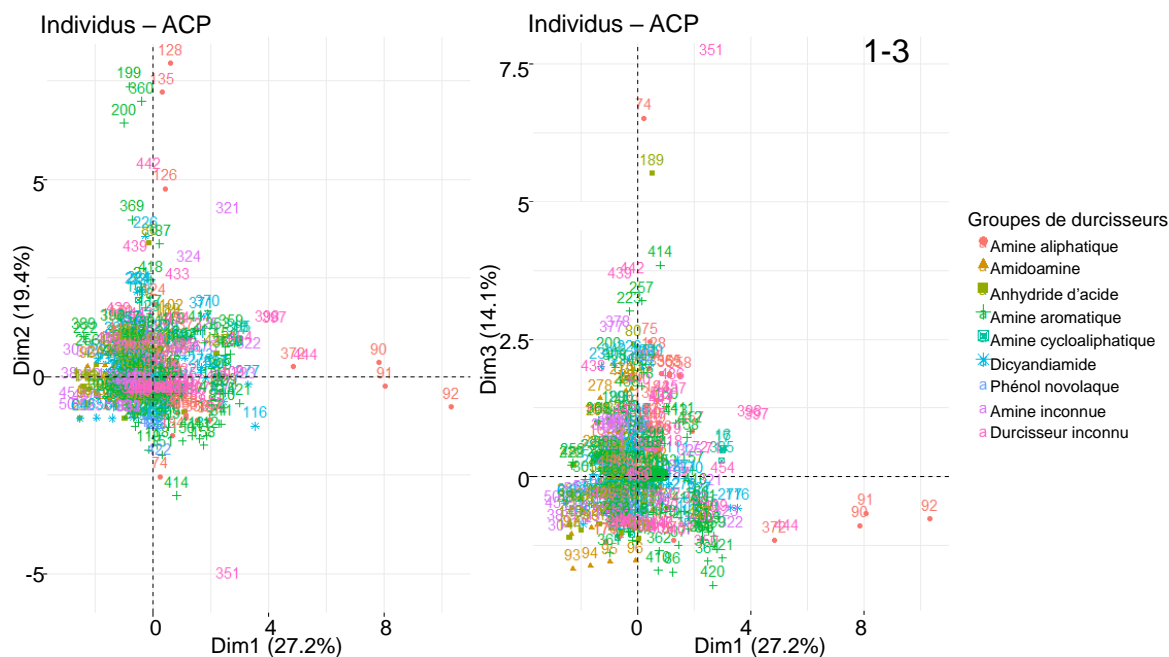


FIGURE 3.22 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de durcisseur.

composites à fibres de lin, chanvre, aramide et cellulose régénérée. Ce groupe s'étire le long de la composante principale 1 qui représente M_{sat} , M_{inter} et RH , ce qui confirme l'analyse de dispersion faite auparavant dans ce manuscrit (section 3.4) et les conclusions de la littérature : les composites à fibres organiques absorbent plus d'eau que les composites à fibres inorganique voire même les résines. Certains points s'étirent aussi le long de la composante 2 qui représente t_{sat} , t_{inter} et $-T$. Leurs temps intermédiaires et à saturation sont donc plus importants. Ces points représentent des composites à fibres de carbone et des résines pures. Il n'y a pas de composites à fibres de verre.

En faisant les mêmes observations avec le type de conditionnement, un cluster représentant l'air humide et un cluster représentant l'eau, qu'il s'agisse d'eau distillée, d'eau de mer ou d'eau déionisée, sont notables (Figure 3.24). Le cluster de l'air humide est situé dans la partie gauche de la composante principale 1. Les individus qui le composent ont des M_{sat} et M_{inter} plus faibles que la moyenne, dues à leur plus petit RH . Le cluster de l'eau s'étend le long de la composante 1. Plusieurs individus immergés dans de l'eau distillée se distinguent par de fortes prises en eau. Les deux groupes sont étirés le long des composantes 2 et 3, avec dans les deux cas des individus singuliers avec de très longs temps intermédiaires et de saturation pour de faibles températures, mais les individus immergés dans de l'eau avec des temps plus importants sont tout de même plus nombreux que ceux sous air.

Du côté des procédés de fabrication, aucun groupement de données n'est distingué, hormis les individus fabriqués en infusion qui s'étendent le long de la composante principale 1 (Figure 3.26). Le jeu de données actuel mélange des résines pures et des matériaux composites, mais aussi des matériaux dont le comportement d'absorption diffère. Le graphique des indi-

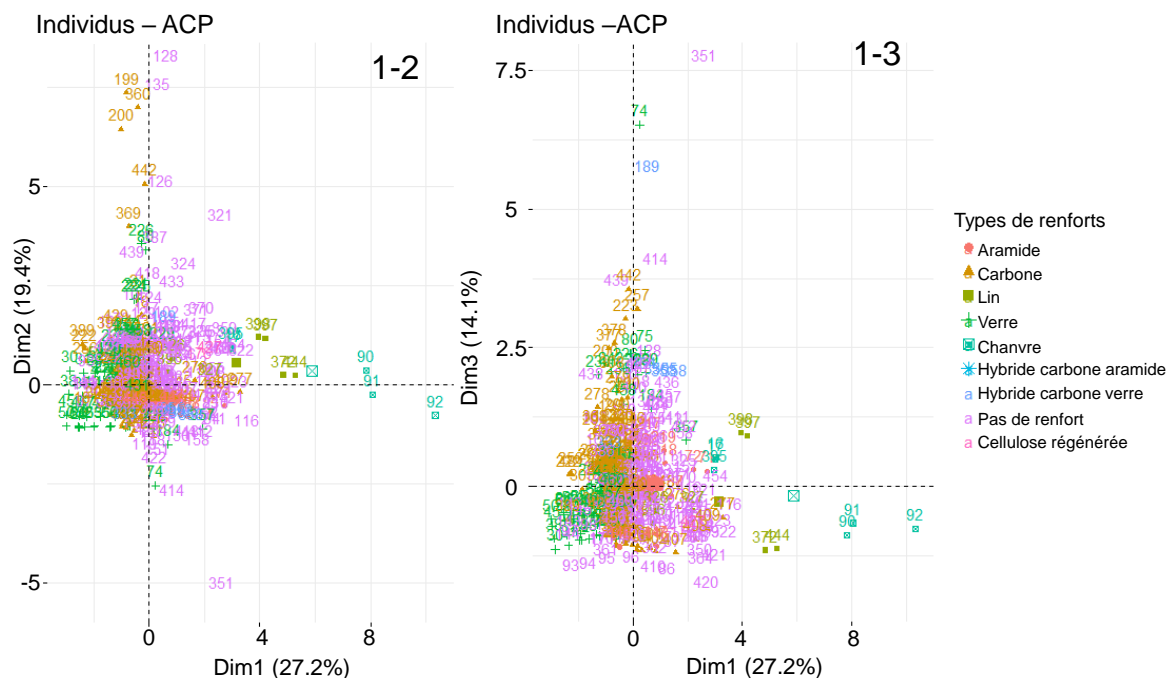


FIGURE 3.23 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de renfort.

vidus montre des regroupements en fonction du comportement de diffusion et de la présence ou non de renfort ainsi que sa nature.

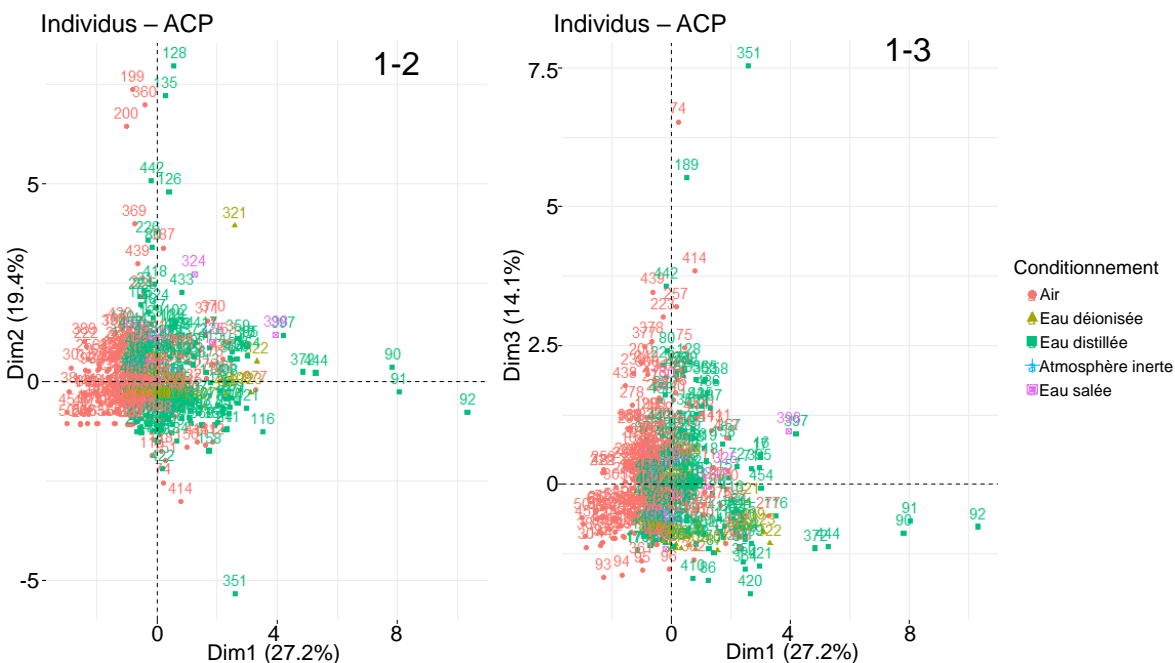


FIGURE 3.24 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du type de conditionnement.

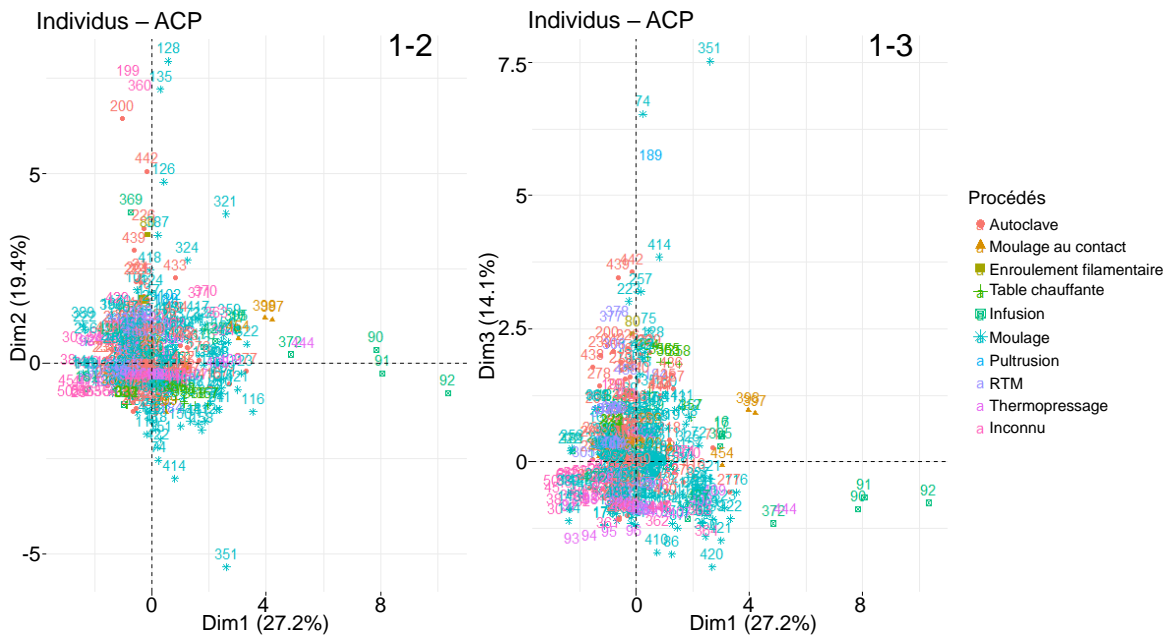


FIGURE 3.25 – Graphiques des individus sur les plans 1-2 et 1-3 de l'ACP globale, en fonction du procédé de fabrication.

En revanche, l'ACP globale n'a pas permis une forte réduction du nombre de variables, puisque nous sommes passés de 8 variables quantitatives individuelles à 6 composantes principales. Pour la suite de l'étude par ACP, les matériaux sont séparés selon leur nature – résines pures ou composites – ainsi que selon leur comportement à la diffusion d'humidité – fickiens ou duaux. L'objectif est d'étudier plus précisément les corrélations entre variables, comparer les différents comportements, regrouper davantage les variables dans des composantes principales et observer si de nouveaux regroupements d'individus se font. Cette séparation des individus permet aussi l'introduction de nouvelles variables (Tableau 3.11). Pour les matériaux composites, il s'agit de la fraction volumique de fibres, de l'architecture des fibres. Pour les comportements de sorption duale, il s'agit de β , γ et K , qui sont des paramètres liés au modèle de Carter & Kibler, et qui n'ont pas de sens pour un modèle de Fick (Tableau 3.12).

3.5.3.2 ACP classées et synthèse

Sur les cercles de corrélation, il est possible de distinguer quatre groupes principaux de variables présents dans les quatre ACP classées (Figure 3.26). M_{sat} , M_{inter} et RH représentent l'absorption de l'humidité. T , D et e concernent la vitesse de propagation. β , γ , K et D sont associés à la propagation des molécules d'eau et leur placement. t_{sat} , t_{inter} et v_f sont liées au temps de saturation. Ainsi, il est possible de réduire le nombre de variables à étudier. Par exemple, les variables β , γ et K du modèle de Carter & Kibler sont liées toutes les trois à D . Bon nombre de corrélations observées dans la première ACP sont également remarquées pour ces quatre ACP, ce qui permet de confirmer globalement les résultats de la littérature.

TABLEAU 3.11 – Séparation des individus de l'étude.

	Tous	Résines, Fick	Composites, Fick	Résines, Dual	Composites, Dual
Nombre d'individus	448	56	98	147	147
Nombre de variables initiales	8	6	7	11	12
Variance individuelle de chaque variable initiale	12,5 %	16,7 %	14,3 %	9,1 %	8,3 %
Nombre de CP min pour une vue d'ensemble	6 (92,4 %)	4 (85 %)	4 (79,6 %)	5 (76,3 %)	6 (79,4 %)

TABLEAU 3.12 – Liste des variables utilisées pour les quatre analyses en composantes principales. Les 12 variables qualitatives sont en italique et les 7 variables quantitatives en romain.

Paramètres matériau	Paramètres vieillissement	Paramètres diffusion
Type de pré-polymère	Conditionnement	D
Type de durcisseur	RH	M_{sat}
Type de renfort	T	t_{sat}
Architecture		M_{inter}
Orientation des fibres		t_{inter}
v_f		β
e		γ
Procédé		K

Ces ACP ont tout de même décelé des différences. Selon le type de matériau (résine ou composite) et le comportement (Fick ou Dual), d'autres conclusions de corrélations, anti-corrélations ou non-corrélations peuvent être faites. En revanche, peu de variations sont observées en fonction de la nature du pré-polymère époxy ou du durcisseur. Dans les cas résines pures et composites Fickiens, D dépend de T , M_{sat} de RH et t_{sat} de T . En cas de présence de fibres, t_{sat} est aussi influencé par v_f . Ces paramètres dépendent également tous les trois de e , la diffusion fickienne s'effectuant dans l'épaisseur de la matière, sans interaction chimique avec celle-ci.

Du côté des matériaux à diffusion duale, certaines corrélations sont modifiées par rapport aux matériaux fickiens. Si pour les résines, M_{sat} est dépendante de e comme pour les fickiens, pour les composites, celle-ci devient indépendante. Par ailleurs, t_{sat} qui est indépendant de D pour les résines fickiennes, devient anti-corrélé avec ce dernier pour les comportements à deux paliers. M_{sat} passe de corrélée avec D pour les comportements fickiens à non-corrélée pour les comportements à diffusion duale. Chez les résines à diffusion duale, β , γ et K sont corrélées

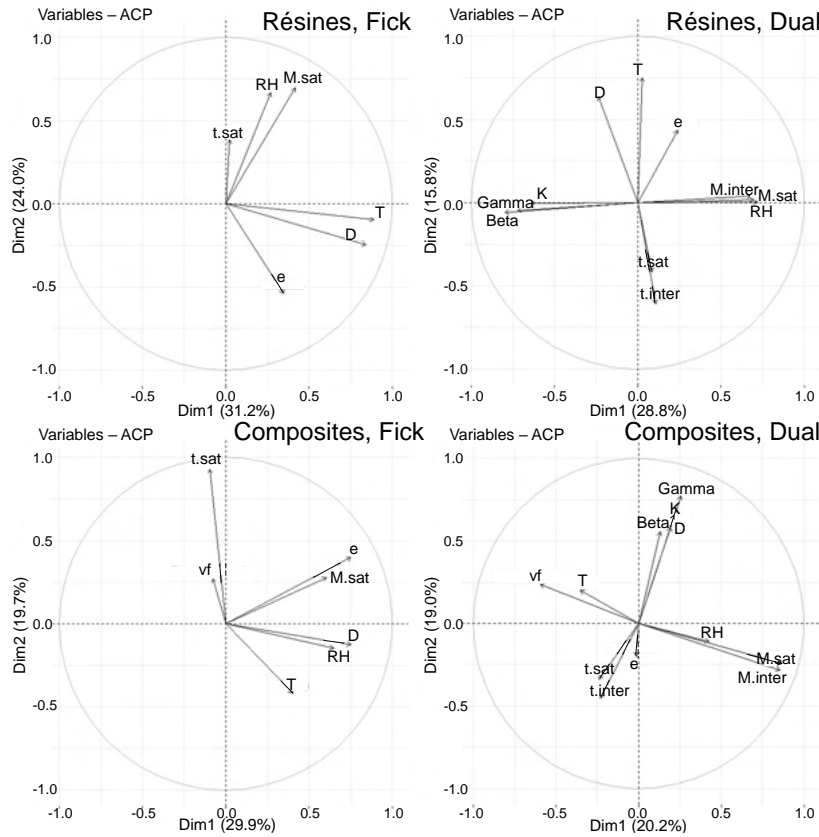


FIGURE 3.26 – Cercles de corrélation sur le plan 1-2 pour les quatre ACP classées.

avec D , anti-corrélées avec M_{sat} et non corrélées avec t_{sat} . Pour les composites à diffusion duale, β , γ et K sont toujours corrélées avec D . En revanche, ces quatre variables n'apparaissent plus comme corrélées à D et M_{sat} , et deviennent anti-corrélées avec t_{sat} . D'après les graphiques des individus, ces variables sont plus importantes quand le matériau est exposé à de l'air humide plutôt qu'immérgé, ce qui peut laisser penser que la diffusion d'humidité est plus complexe dans l'air que dans l'eau. M_{sat} devient également anti-corrélée avec T et v_f alors que pour les cas fickiens, elles n'avaient pas de liens entre elles. La présence ou non de fibres a un fort impact sur les comportements de diffusion. Effectivement, l'augmentation de v_f fait diminuer la masse d'eau absorbée. Lorsqu'elles sont trop nombreuses, les fibres agissent comme une barrière pour les molécules d'eau libres qui se diffusent en plus petit nombre et plus lentement. Il est possible que différentes interactions aient lieu entre les fibres et les molécules d'eau, car des différences sont observées sur les graphiques des individus représentant le type renfort utilisé.

3.5.4 Discussion

Grâce aux boîtes à moustaches, il a été possible d'observer que les fibres organiques naturelles semblent être les plus sensibles à l'eau, suivies des fibres aramidées qui sont des fibres

organiques synthétiques. Dans l'étude, les composites à base de ces fibres ont un comportement à diffusion duale. La présence de groupes fonctionnels hydrophiles sur leur squelette macromoléculaire amplifie la diffusion et l'absorption d'humidité, qui peut être supérieure à celle des résines pures. Les fibres inorganiques telles que le verre et le carbone ont des pourcentages d'absorption plus faibles en raison de leur imperméabilité. Cependant, elles ont toujours un impact sur la diffusion car elles créent des gonflements différentiels à l'interface fibre/matrice, ce qui entraîne des gradients de concentration et d'éventuelles dégradations. Une autre différence majeure mise en évidence par les cercles de corrélation est l'anti-corrélation entre T et M_{sat} dans le cas des composites à diffusion duale. M_{sat} est alors influencé par T alors qu'il ne devrait pas l'être dans les modèles de diffusion réversible. De plus, β , γ et K sont des paramètres associés à la liaison des molécules d'eau aux macromolécules. Ils passent de corrélés à M_{sat} pour les résines à diffusion duale à non corrélés pour les composites à diffusion duale.

Il est connu que lorsque le comportement dérive du modèle de Fick, la diffusion n'est pas seulement due à la propagation des molécules d'eau dans les volumes libres, et des interactions de liaison peuvent avoir lieu entre ces molécules d'eau et le matériau. Ces modifications peuvent conduire à des dégradations chimiques telles que l'hydrolyse, les ruptures de chaîne ou l'oxydation. Des gonflements hygroscopiques, des fissures, des endommagements osmotiques, des pertes d'adjuvants ou de particules peuvent se produire (Xiao and Shanahan, 1998b; Simar et al., 2018; Lee and Peppas, 1993; Weitsman, 2006; Farrar and Ashbee, 1978; Fedors, 1980; Gautier et al., 2000; Colin et al., 2011). Dans certains cas, qui n'ont pas été étudiés dans ce manuscrit, les courbes de gravimétrie permettent d'observer ces dégradations, qui s'expriment par des pertes de masse importantes (Bonniau and Bunsell, 1981; Alston et al., 2012; Zhou and Lucas, 1995; Xiao and Shanahan, 1998a). Dans d'autres cas, de faibles altérations irréversibles peuvent avoir lieu dans le matériau pendant le vieillissement hygrothermique tout en ayant une diffusion duale. C'est le cas de nombreux systèmes époxy industriels sous-réticulés qui contiennent des groupes oxiranes n'ayant pas réagi ou des composés polaires tels que des amines. Ces groupes, très hydrophiles, deviennent des sites préférentiels pour la formation de liaisons hydrogène, pour l'initiation de l'hydrolyse et pour la création de gradients de concentration (Tcharkhtchi et al., 2000; El Yagoubi et al., 2012). De même, l'ensimage utilisé sur les fibres, les additifs ajoutés à la matrice et les fibres organiques peuvent être hydrophiles, se dégrader avec l'eau et créer une dégradation osmotique (Xie et al., 2010; Moisan, 1980; Farrar and Ashbee, 1978; Ray, 2006). Une sorption irréversible en deux étapes peut également être due à l'évolution chimique de la matrice. Si le produit de réaction entre la résine et l'eau est plus hydrophile, alors la solubilité augmente et un deuxième palier de sorption plus lente peut apparaître. La présence de composés plus hydrophiles, qu'ils s'agissent de groupes non réticulés ou de produits d'hydrolyse, peut mener à l'apparition de gradients de concentration (El Yagoubi et al., 2012). Ces modifications irréversibles, peu perceptibles sur la courbe de gravimétrie d'absorption, peuvent être observées par désorption. La variation de masse $M(t)$ ne revient pas à sa valeur initiale. Des pertes de masse se produisent donc pendant la phase d'absorption tandis que la courbe de gain de masse continue à augmenter lentement. L'étude de la cinétique de désorption est alors importante pour vérifier la présence de pertes de masse cachées ou pour mettre en évidence une évolution chimique (Abdessalem et al., 2020; Deroiné et al., 2014; Berthé et al., 2010; El Yagoubi et al., 2012; Gillet et al., 2022b).

Comme pour l'équation de Fick, les équations de Carter & Kibler et Dual-Fick modélisent une cinétique de diffusion purement physique. Lorsque la dégradation chimique a lieu, ces modèles peuvent ne plus être représentatifs du comportement d'absorption du matériau. Si des phénomènes irréversibles entrent dans la cinétique de diffusion, il est possible que cela modifie les corrélations entre les différents paramètres. En raison de l'anti-corrélation entre T et M_{sat} , il est alors envisageable que dans un nombre non négligeable de cas, le comportement des individus de l'étude ne soit pas purement lié à la diffusion physique. Des dégradations, bien que légères, peuvent être présentes, rendant le modèle choisi inexact. Bien que les courbes de gravité s'ajustent bien, les paramètres associés peuvent ne plus représenter les mécanismes pour lesquels ils ont été choisis, tels que β , γ et K . Les conséquences d'un choix de modèle inapproprié conduisent à l'arrêt prématuré du suivi gravimétrique des matériaux, la non-détection de phénomènes de dégradation pouvant apparaître à des temps d'absorption plus longs, des estimations inexactes de M_{sat} dont la valeur réelle est masquée par les pertes de masse, et la réalisation de la caractérisation des matériaux à des M_{sat} inappropriés (Guloglu et al., 2017; Cocaud et al., 2018).

3.6 Conclusion

Dans ce Chapitre, des outils statistiques ont été utilisés pour étudier comment les paramètres liés à la diffusion d'eau influent les uns sur les autres. Pour cela, des données d'essais expérimentaux réalisés sur des résines époxy et des composites base époxy ont été extraites de publications scientifiques. Ce travail commence par une étude de dispersion à l'aide de boîtes à moustaches et de nuages de points, afin d'avoir une vision d'ensemble sur le jeu de données. Les valeurs des trois variables les plus caractéristiques du vieillissement hygrothermique ont été comparées : la masse à saturation M_{sat} , le temps de saturation t_{sat} , et le coefficient de diffusion D , en fonction de différents paramètres qualitatifs comme la nature du pré-polymère, du durcisseur et du renfort ou le conditionnement, et quantitatifs comme la température de vieillissement T et le pourcentage d'humidité relative RH .

Les boîtes à moustaches permettent de différencier les pré-polymères en fonction de M_{sat} , t_{sat} et D . Une M_{sat} élevée n'est pas forcément reliée à d'importants coefficients de diffusion et temps à saturation. Différents paramètres varient et entrent en jeu. Leur comportement face à l'humidité dépend de trois facteurs : leur hydrophilie, leur pourcentage de volumes libres et leur vitesse de gélification, qui dépend aussi de leur fonctionnalité.

La forte hétérogénéité des données provoquée par le grand nombre de matériaux et la différence des paramètres de conditionnement qui varient en même temps, ainsi que la grande dispersion des variables t_{sat} et D compliquent les comparaisons. Pour cela l'analyse de dispersion a été associée à un autre type d'analyse statistique : l'analyse en composantes principales (ACP). Cette analyse, qui centre et réduit les variables lorsqu'elles sont fortement dispersées, simplifie l'étude malgré la variation de nombreux paramètres et nous permet de déduire des corrélations entre variables. Certains liens entre variables ont déjà été démontrés dans la littérature. La corrélation entre M_{sat} et RH a été mis en évidence par la loi d'Henry, tandis

que celle entre T et D suit une loi d'Arrhenius. M_{sat} et T ne semblent pas en lien pour la majorité des individus du jeu de données, ce qui induit des coefficients de solubilité entre l'eau et les époxy étudiés trop éloignés pour provoquer une corrélation entre ces deux variables. Ces liens déjà établis dans la littérature ont été aussi retrouvés dans les résultats de notre étude. En revanche, les graphiques des individus des ACP ne font pas apparaître des groupements clairs, et tous les points sont mélangés malgré des natures d'époxy et de durcisseurs différentes. Certains polymères époxy sont moins hydrophiles que d'autres, mais ils ne sont pas hydrophobes comparés à d'autres polymères comme le polyéthylène ou le polyester. Des différences de temps de saturation et de coefficient de diffusion sont néanmoins observables. Les résines de l'étude absorbent une quantité proche d'eau, mais pas avec la même vitesse ni la même durée. Une étude avec différents types de polymères aurait pu faire apparaître de réels regroupements en fonction de leur hydrophilie.

Des ACP ont ensuite été effectuées sur différents lots de données, triées en fonction de la nature du matériau (résine ou composite) et du comportement de diffusion (fickienne, ou duale), afin d'observer si des différences sont perceptibles. D'autres variables sont alors ajoutées pour observer davantage de liens : M_{inter} , t_{inter} , β , γ , K . Les matériaux qui ont des comportements à deux paliers de diffusion ont des temps de saturation très longs. L'étude de la masse d'eau absorbée au premier palier M_{inter} et du temps d'arrivée au premier palier t_{inter} , respectivement corrélées à M_{sat} et t_{sat} , est intéressante car ces deux valeurs sont atteintes à des temps moindres.

L'étude se complexifie pour les matériaux composites à diffusion duale. M_{sat} est alors anti-corrélée avec la fraction volumique de fibres v_f , ce qui n'est pas le cas pour les composites à diffusion fickienne. Les variations en fonction du renfort, que ce soit à travers les boîtes à moustaches ou l'ACP, sont notables. Sa nature modifie la sensibilité des époxy à l'humidité de manière plus significative que la nature de leur prépolymère et de leur durcisseur. Le conditionnement de vieillissement a également un impact fort sur le comportement de diffusion puisque des différences entre le vieillissement à l'air humide et le vieillissement en immersion sont observées. Ces changements ne se limitent pas à M_{sat} ou t_{sat} . Ils ont également un impact sur β , γ et K , c'est-à-dire sur les modifications de liaison des molécules d'eau. De plus, M_{sat} et T ne semblaient pas être liés pour la majorité des individus du jeu de données, induisant que les coefficients de solubilité entre l'eau et les époxy étudiés étaient trop éloignés pour qu'il y ait une corrélation entre ces deux variables. Ces deux paramètres deviennent anti-corrélés dans le cas des composites à diffusion duale. Il est possible que les paramètres des modèles de Carter & Kibler et Dual-Fick ne soient pas adaptés à tous les individus dont le comportement de diffusion n'était pas purement physique, malgré une courbe de diffusion en deux étapes, sans pertes de masse décelables par gravimétrie.

L'étude présente néanmoins des limites, de par la qualité de représentation de certaines variables, notamment dans l'ACP des composites à deux paliers. L'ACP globale n'a en effet pas permis de fortement réduire le nombre de composantes principales (-2), bien que les ACP classées aient permis de meilleures réduction (de -2 à -6). Par ailleurs, l'étude de dispersion comme l'ACP ne permet pas de différenciation remarquable en fonction de la nature des époxy et de leurs durcisseurs, ce type de polymères étant hydrophile et le vieillissement hygrot-

mique dépendant de très nombreux paramètres. Dans ces deux cas, les boîtes à moustaches permettent une meilleure visualisation des données. Une étude plus globale avec différents polymères et d'autres comportements de diffusion peut être effectuée pour observer l'impact de leur nature sur le vieillissement humide. D'autres variables peuvent être ajoutées pour élargir l'étude, comme par exemple des propriétés mécaniques, mais cela nécessite que ces données aient été relevées dans les publications, ce qui n'est pas toujours le cas. Des méthodes de visualisation de données et d'analyses statistiques différentes peuvent être employées. D'autres analyses de réduction de dimensions existent, comme les analyses factorielles, mais il serait aussi possible de s'orienter vers des analyses par classification hiérarchique.

Ce Chapitre a fait l'objet d'une publication sous forme de *Review*. Les données de l'étude et les boîtes à moustaches entières y sont données comme informations supplémentaires (Gillet et al., 2022c).

Vieillissement hygrothermique des composites tissés 3D

Sommaire

I Conséquences du vieillissement hygrothermique : état de l'art	92
4.1 Modifications physiques	92
4.1.1 Plastification	92
4.1.2 Gonflements hydroscopiques	93
4.1.3 Endommagement osmotique	94
4.1.4 Perte d'adjuvants et de particules	94
4.2 Modifications chimiques	96
4.2.1 Hydrolyse et coupures de chaînes	96
4.2.2 Oxydation lors du vieillissement hygrothermique	98
4.3 Altération des propriétés mécaniques	99
II Vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D :	
étude expérimentale	102
4.4 Étude en immersion	103
4.4.1 Effets de l'épaisseur et de l'architecture du tissage 3D	103
4.4.2 Modifications morphologiques et chimiques	106
4.4.3 Impacts sur la température de transition vitreuse de la résine	109
4.4.4 Désorption	110
4.5 Effets de la température	113
4.6 Effets du taux d'humidité	115
4.7 Effet de l'orientation des fibres et comportement thermomécanique	121
4.8 Conclusion	126

Le Chapitre précédent a permis de rappeler les phénomènes et paramètres influençant la diffusion d'eau dans les polymères et les matériaux composites à matrice organique. Dans ce Chapitre, nous voulons étudier le vieillissement hygrothermique accéléré des matériaux composites tissés 3D et de leur résine afin d'observer l'influence de différents paramètres tels que l'épaisseur et l'architecture du tissage, la température et le pourcentage d'humidité. Dans une étude du vieillissement, il est également essentiel d'analyser les modifications qui découlent de l'absorption d'humidité, qu'elles soient physiques ou chimiques, réversibles ou irréversibles. Elles peuvent alors provoquer des évolutions de la chimie et de la morphologie du matériau, ce qui peut impacter ses propriétés mécaniques, son intégrité et ses performances au sein de la pièce dont il fait partie.

I Conséquences du vieillissement hygrothermique : état de l'art

4.1 Modifications physiques

4.1.1 Plastification

Au sein d'un matériau polymère la cohésion est assurée par les macromolécules proches qui se lient entre-elles par des liaisons faibles : liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc. Lors de l'absorption d'humidité, les molécules d'eau s'introduisent dans le polymère, de part et d'autre des macromolécules. Elles vont briser les liaisons hydrogènes qui se sont établies entre les groupes polaires des macromolécules afin d'établir de nouvelles liaisons préférentielles avec eux, ce qui va détruire partiellement la cohésion mécanique. Ce phénomène appelé plastification est l'une des modifications majeures provoquées par l'absorption d'humidité, et est d'autant plus intense que le polymère est hydrophile (Figure 4.1). Il entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire et une diminution de la rigidité. Réversible, en cas de désorption d'humidité, les molécules d'eau s'évaporent et les anciennes liaisons faibles peuvent se reformer. En revanche, la réversibilité de ce mécanisme peut être altérée par d'autres modifications pouvant se produire (Verdu, 2000; Cavasin et al., 2019; Tsai et al., 2009).

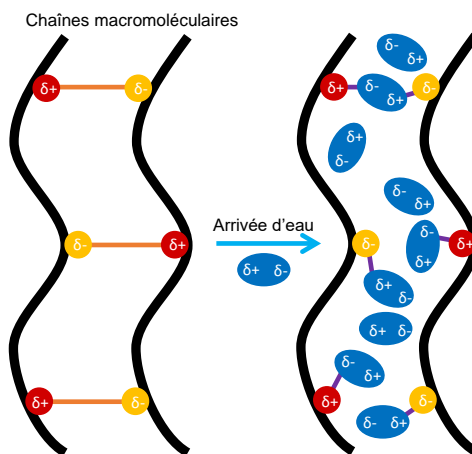


FIGURE 4.1 – Schématisation de la plastification.

Lorsque certains groupements n'ont pas tous réagi lors de la réticulation, la plastification peut provoquer une post-réticulation du fait de l'augmentation de la mobilité des macromolécules qui peuvent alors réagir avec les autres groupements disponibles. Une hausse de la température de vieillissement accélère le phénomène (Piasecki, 2013).

4.1.2 Gonflements hygroscopiques

On considère que l'eau commence par remplir les volumes libres du polymère sans entraîner son gonflement. Au-delà d'un certain seuil, la prise en masse d'eau va entraîner une augmentation du volume. Les molécules d'eau favorisent un gonflement par désenchevêtrement des chaînes moléculaires, en formant des liaisons hydrogènes avec les macromolécules. Une molécule qui diffuse dans le volume libre rencontre un premier site avec lequel elle établit un pont hydrogène jusqu'à ce que l'agitation du transport de l'eau la libère. Elle va ensuite diffuser et trouver un deuxième site avec lequel elle se liera, et ainsi de suite (Durier, 2008; Tchalla, 2017; Tcharkhtchi et al., 2000). Pour Adamson, il existe un équilibre entre eau liée qui fait gonfler le réseau, et eau libre qui diffuse dans le volume libre. En effet, il établit que le volume des molécules d'eau libres est très proche du volume libre du polymère (Adamson, 1980).

On peut assister à des gonflements différentiels induits par la présence d'un gradient d'absorption d'eau au sein du polymère. Ces gonflements provoquent des concentrations de contraintes mécaniques qui peuvent éventuellement conduire à des dommages irréversibles tels que la décohésion entre la fibre et la matrice, ou des microfissures. En raison de la différence d'élasticité entre les fibres et la matrice, et de l'absorption d'eau, des tensions se développent le long de l'interface fibre/matrice. Dans la pièce, l'équilibre des contraintes est plus facilement maintenu. Mais à la surface, les contraintes de bord sont suffisamment élevées pour produire des fissures et des cloques (Figure 4.2). Après une exposition cyclique à un environnement humide, les microfissures et les cloques à l'interface fibre/matrice ont tendance à se regrouper et à se dilater (Lee and Peppas, 1993; Zhou and Lucas, 1995; Weitsman, 2006).

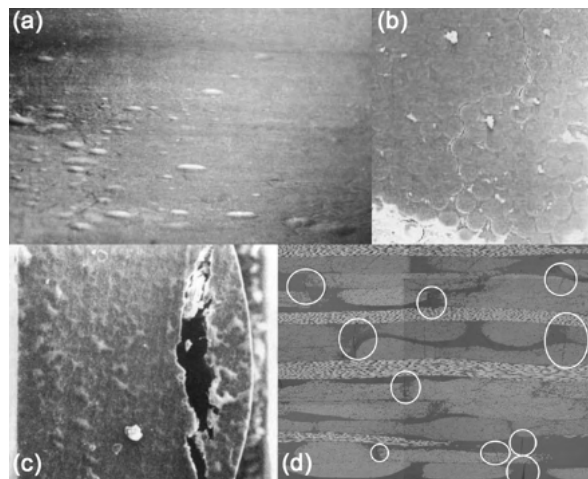


FIGURE 4.2 – Endommagements hygrothermiques de matériaux composites carbone/époxy : (a) Cloques en surface (Lee and Peppas, 1993), (b) Propagation d'une fissure transverse (Weitsman, 2006), (c) Microfissure en surface et gonflement (Lee and Peppas, 1993), (d) Microfissures transverses (Tsotsis, 2012).

4.1.3 Endommagement osmotique

L'endommagement osmotique, dû à la pression osmotique, est provoqué par trois conditions : l'immersion dans l'eau, la présence d'inclusions solubles dans l'eau, et l'existence de porosités dans le polymère. Les molécules d'eau se diffusent dans ces cavités, qui vont se remplir à cause de la pression osmotique. La pression ainsi créée provoque des endommagements de la matrice et des migrations d'adjuvants, ce qui peut amener à des fissures (Fedors, 1980; Gautier et al., 2000).

Dans un matériau composite, la pression osmotique peut avoir lieu au niveau de l'interface fibre/matrice. Elle provoque des décohésions et des cloques en surface du matériau (Farrar and Ashbee, 1978).

4.1.4 Perte d'adjuvants et de particules

L'endommagement subi par les polymères en milieu humide peut aussi provoquer des pertes d'adjuvants : les plastifiants, les stabilisants, les anti-oxydants et les charges présents dans des résines industrielles peuvent être extraits. Tout comme pour la diffusion des molécules d'eau, la diffusion des adjuvants dans la matière est provoquée par les gradients de concentration et la pression osmotique. Les adjuvants se déplacent des zones de plus fortes concentrations aux zones de plus faibles concentrations et leur concentration s'homogénéise. Ils favorisent également la création de nouveaux volumes libres et porosités. Pour les molécules de petite taille, la diffusion se fait entre les chaînes macromoléculaires et peut être modélisée comme une diffusion fickienne (Moisan, 1980). L'équation s'écrit (Tchalla, 2017; Colin et al., 2011) :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad (4.1)$$

avec $[A]$ la concentration en adjuvants, D le coefficient de diffusion et x la profondeur dans l'épaisseur. Pour les molécules de grande taille, le modèle de reptation de Klein peut être utilisé.

Les adjuvants se diffusent jusqu'à la surface en traversant l'interface, par évaporation, exsudation ou lessivage. L'évaporation a lieu quand le polymère est placé dans de l'air humide et que la concentration de l'additif est inférieure à celle du seuil de solubilité. Il y a évaporation, toujours dans de l'air humide, lorsque cette concentration est supérieure au seuil. Le lessivage ou extraction a lieu quand la concentration est inférieure au seuil de solubilité et que le polymère est immergé (Figure 4.3) (Fayolle and Verdu, 2005).

Si le polymère est hydrophobe, la vitesse d'extraction dépend de la capacité de l'eau à dissoudre l'adjuvant. La perte d'adjuvante est déterminée par sa vitesse de diffusion dans le liquide. En cas de polymère hydrophile, l'eau le plastifie et accélère la diffusion de l'adjuvant. L'extraction d'un adjuvant dépend donc de son hydrophilie, de sa solubilité dans l'eau et dans le polymère, ainsi que de l'hydrophilie du polymère. Elle dépend aussi de la température et l'épaisseur de l'échantillon. Quand aucun de ces deux paramètres ne contrôlent la diffusion

globale, la cinétique de perte physique s'écrit (Tchalla, 2017; Colin et al., 2011) :

$$\left[\frac{d[A]}{dt} \right] \forall_x = D \left[\frac{d^2[A]}{dx^2} \right] \forall_x - \beta[A]_{x=0} \quad (4.2)$$

avec $[A]$ est la concentration en adjuvant, β le coefficient d'évaporation ou de traversée de l'interface, D le coefficient de diffusion et x la profondeur dans l'épaisseur.

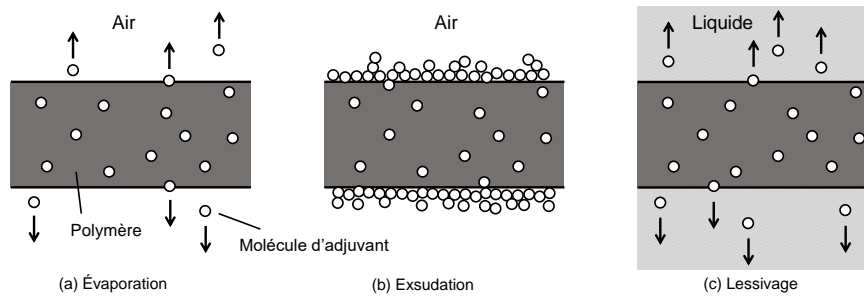


FIGURE 4.3 – Différents types de migration d'adjuvants.

Plusieurs auteurs ont observé la perte de charges ou de fibres dans des polyesters lors du vieillissement hygrothermique. Elle se manifeste par l'apparition de substances en surface des échantillons ainsi que dans l'eau d'immersion (Grammatikos et al., 2015; Abdessalem et al., 2020). Par micro-tomographie à rayon X, Abdessalem et al. mettent en évidence la diminution de la concentration en particules de craie de leurs échantillons durant le vieillissement, surtout dans les zones proches de la surface. La microscopie électronique à balayage permet d'observer des décohésions entre la matrice et la craie qui absorbe l'eau. Les particules vont alors pouvoir se décrocher et migrer en surface par osmose.

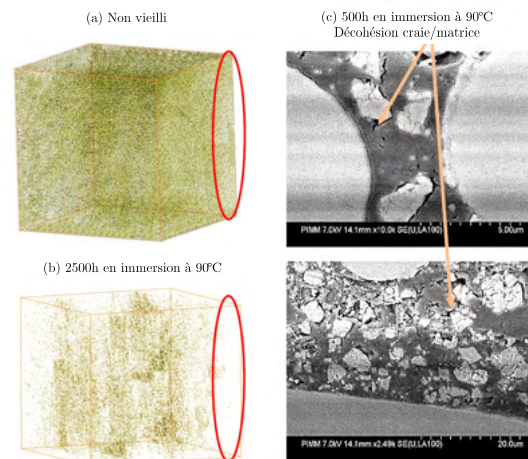


FIGURE 4.4 – Évolution de la distribution volumique des particules de craie dans des éprouvettes (a) non vieilli et (b) vieillie 2500 heures en immersion à 90 °C, et décohésion entre les agglomérats de particules de craie et la matrice après 500 heures en immersion à 90 °C (Abdessalem, 2020).

4.2 Modifications chimiques

4.2.1 Hydrolyse et coupures de chaînes

Par rapport à la plastification où les molécules d'eau se placent autour des macromolécules, lors de l'hydrolyse elles s'insèrent directement dans le squelette macromoléculaire ce qui provoque une coupure de chaîne, comme sur la Figure 4.5 (Verdu, 2000).

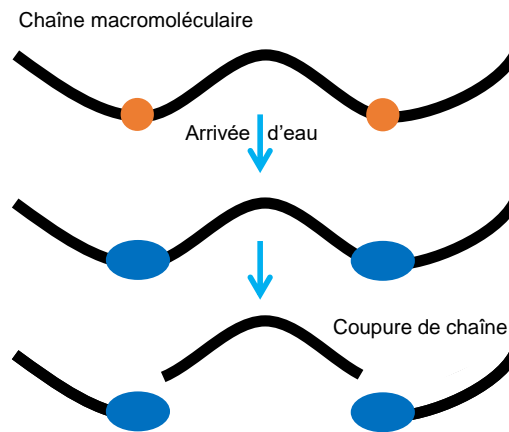


FIGURE 4.5 – Schématisation de l'hydrolyse.

L'hydrolyse est traduite par l'équation ci-dessous :



L'hydrolyse impacte donc fortement la cohésion mécanique puisqu'elle diminue la masse moléculaire et le taux de réticulation. C'est un phénomène qui apparaît à long terme mais qui peut être activé thermiquement. Ses effets, qui peuvent se superposer aux phénomènes physiques cités plus haut, font disparaître le palier de saturation observable sur les courbes de sorption. Dans des cas extrêmes, l'hydrolyse fait apparaître un phénomène nommé lessivage ou lixiviation, caractérisé par des pertes de masses importantes. Il crée ainsi de nouveaux sites vacants qui favorisent à leurs tours une absorption supplémentaire d'eau.

Les époxydes réticulés avec des anhydrides sont particulièrement hydrolysables. Dans ce cas, les esters ($R-(C=O)-OR'$) de l'anhydride, très sensibles à l'humidité, se décomposent en acides carboxyliques ($R-(C=O)-OH$) et en alcools ($R'-OH$), qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur pour accélérer l'hydrolyse des groupements ester restants (réaction auto-entretenu). Des réactions d'hydrolyses peuvent aussi se produire sur d'autres groupements hydrophiles tels que les amides, imides et amines. Enfin, dans certains cas particuliers où la réticulation est incomplète, l'hydrolyse peut attaquer les groupements époxydes qui n'ont pas réagi, pour produire des diols (Piasecki, 2013; Tcharkhtchi et al., 2000; Xiao and Shanahan, 1998b).

Déroiné a travaillé sur une approche pour décrire la cinétique de coupure des chaînes dans les polymères linéaires (Deroiné, 2014) :

$$n_t = \frac{1}{\overline{M}_{n_t}} - \frac{1}{\overline{M}_{n_0}} \quad (4.4)$$

avec n_t le nombre de coupures de chaînes, \overline{M}_{n_t} la masse molaire moyenne en nombre à un instant t et \overline{M}_{n_0} la masse molaire moyenne en nombre à $t = 0$.

Les évolutions de la masse molaire moyenne en nombre M_n et le nombre de coupures des chaînes n_t d'un PLA en fonction du temps d'immersion à différentes températures sont alors mises en évidence dans la Figure 4.6.

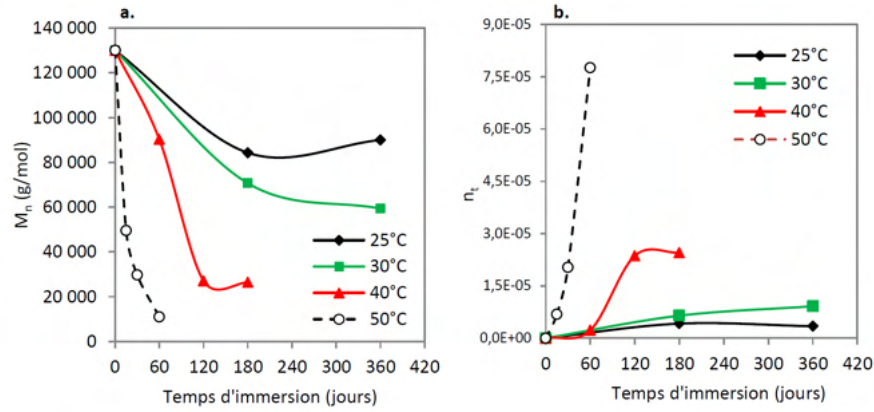


FIGURE 4.6 – Évolution de (a) la masse molaire moyenne en nombre M_n et (b) du nombre de coupure de chaînes n_t en fonction du temps d'immersion pour chaque température (Deroiné, 2014).

Cependant, cette modélisation n'est pas toujours adaptée aux polymères réticulés pour différentes raisons : contrôle de la diffusion de la cinétique d'hydrolyse, hétérogénéité des polymères semi-cristallins, variation de l'hydrophilie en fonction de la conversion de l'hydrolyse, etc. L'approche analytique peut être basée sur les mesures de densité de réticulation comme suit (Abdessalem, 2020; Bellenger et al., 1995) :

$$n_t = \frac{1}{\overline{M}_{C_t}} - \frac{1}{\overline{M}_{C_0}} \quad (4.5)$$

avec \overline{M}_{C_t} et \overline{M}_{C_0} les poids moléculaires moyens entre liaisons réticulées aux temps t et $t = 0$, déduits par la loi de Flory du module caoutchoutique :

$$G = \frac{RT\rho}{\overline{M}_C} \quad (4.6)$$

avec G le module de cisaillement et ρ la densité du matériau.

4.2.2 Oxydation lors du vieillissement hygrothermique

L'oxydation est une dégradation chimique des matériaux thermiquement activée qui se produit en présence d'oxygène. Lors de la thermo-oxydation, l'oxygène diffuse dans le polymère en suivant la 2^{ème} loi de Fick, en prenant en compte la vitesse de consommation d'oxygène $r(C)$ (Audouin et al., 1994) :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta C^2}{\delta x^2} - r(C) \quad (4.7)$$

Les atomes d'oxygène migrent vers l'intérieur du matériau et se greffent aux chaînes macromoléculaires. Des gradients de concentration d'oxygène peuvent être observés dans l'épaisseur du matériau (Colin et al., 2005). L'oxydation peut provoquer différents phénomènes (Bailly, 2019) :

- La dépolymérisation, qui est la reformation des unités structurales initiale par rupture des nœuds de réticulation, provoque une baisse de la densité et une fragilisation de ces nœuds ;
- Les coupures de chaînes, déjà présentées précédemment ;
- La relaxation macromoléculaire, qui est un processus lent de ré-arrangement des macromolécules vers un état d'équilibre, se produisant à cause de l'instabilité propre du polymère lors de sa mise en œuvre ; elle est accélérée par l'action thermique et n'est pas associée à des dégradations ;
- La post-réticulation, pouvant se produire si la température n'est pas trop dégradante, en cas de réarrangements moléculaires permettant d'accéder aux groupements non réticulés et en cas de création de nouveau radicaux libres ;

Il en résulte la formation d'une couche oxydée en surface, appelée *Thin Oxidized Layer*, dont l'épaisseur augmente jusqu'à stabilisation (Colin and Verdu, 2005). Suite aux coupures de chaînes, des fissures et des porosités peuvent se former en surface, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et fragilise la structure. Cette fragilisation peut ainsi mener à des pertes de masse. Les fibres de verre et de carbone ne sont pas affectées par l'oxydation aux températures auxquelles le vieillissement hygrothermique se produit (Peters et al., 1998; Zhang et al., 1994).

L'intensité de l'oxydation dépend de la concentration d'oxygène dans la résine époxy et dans son environnement. Dans l'air humide et dans l'eau, les réactions d'oxydation sont donc possibles, même si la quantité d'oxygène dissous dans le second cas est faible. Un couplage entre la diffusion d'humidité et l'oxydation peut se produire. D'une part, l'hydrolyse d'antioxydants présents dans la matière va favoriser l'oxydation. D'autre part, les produits formés lors de l'oxydation sont souvent dotés de groupements polaires, ce qui peut amplifier l'hydrophilie et donc la sorption (Tchalla, 2017; Simar, 2014; Simar et al., 2018).

4.3 Altération des propriétés mécaniques

L'impact de la présence d'humidité sur la variation des propriétés mécaniques a grandement été démontré dans la littérature par différents tests mécaniques. Les modifications exposées précédemment font considérablement diminuer la cohésion mécanique du matériau, ce qui conduit à une altération des propriétés mécaniques.

Pour donner quelques exemples, Fayolle et al. observent une diminution de 22% de la température de transition vitreuse T_g et de 6% du module d'élasticité E pour une résine DGEBA/DDS exposée 500 heures à 70 °C et 95%RH (Fayolle and Verdu, 2005). Popineau et al. rapportent une chute drastique de la T_g de 36% et du module E de 93% pour leur adhésif époxy/amine exposé 625 heures à 60 °C en immersion (Figure 4.7) (Popineau et al., 2005).

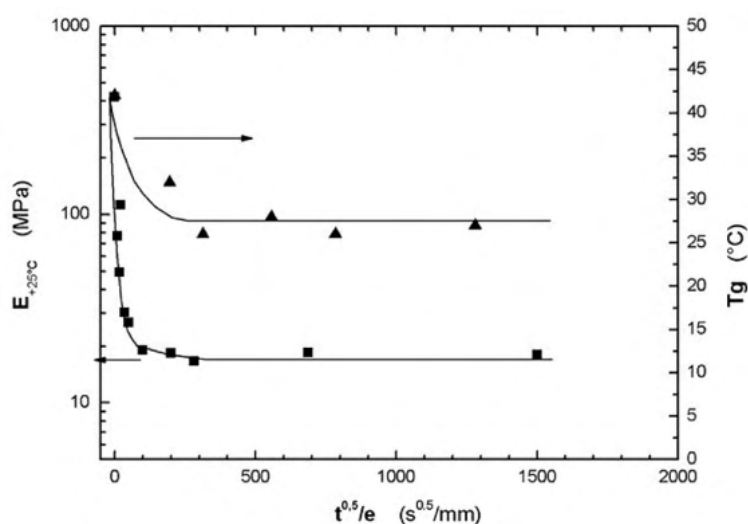


FIGURE 4.7 – Module d'élasticité E et température de transition vitreuse T_g d'une résine époxy en fonction du temps de vieillissement, en immersion à 60 °C (Popineau et al., 2005).

Dans ses travaux, Grangeat a comparé la teneur en eau et le module d'élasticité en fonction de la racine du temps pour des échantillons au comportement Dual Fick. Une chute de 68% du module d'élasticité est observée lorsque le premier palier de diffusion est atteint. Ensuite, le module continue de diminuer, plus lentement, de la même manière que la teneur en eau augmente plus lentement pour des longs temps d'immersion (Figure 4.8) (Grangeat, 2019). En début de vieillissement, une légère augmentation de la T_g précède parfois sa chute; elle peut être liée à une post-réticulation ou à l'extraction d'adjuvants (Dao et al., 2007; Dao et al., 2010). Enfin, il faut noter qu'en cas de modification réversible, il est possible de rétablir les propriétés mécaniques initiales du matériau composite par désorption (Jones et al., 1984).

Les altérations des propriétés sont d'autant plus notables que le conditionnement et la sollicitation mécanique sont sévères. La nature de la pièce influe également sur l'intensité des altérations : le type de résine époxy, le type de renfort et sa disposition pour un matériau composite. Boukhoulida et al. observent des déformations maximales plus importantes pour un

stratifié ($-45^\circ/+45^\circ$) que pour un unidirectionnel (0°) ou stratifié ($0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ$). On note aussi une perte considérable de la résistance en traction avec l'augmentation du taux d'humidité pour le stratifié ($-45^\circ/+45^\circ$). En effet, un empilement quasi-unidirectionnel présente une faible rigidité (Boukhoulou et al., 2006).

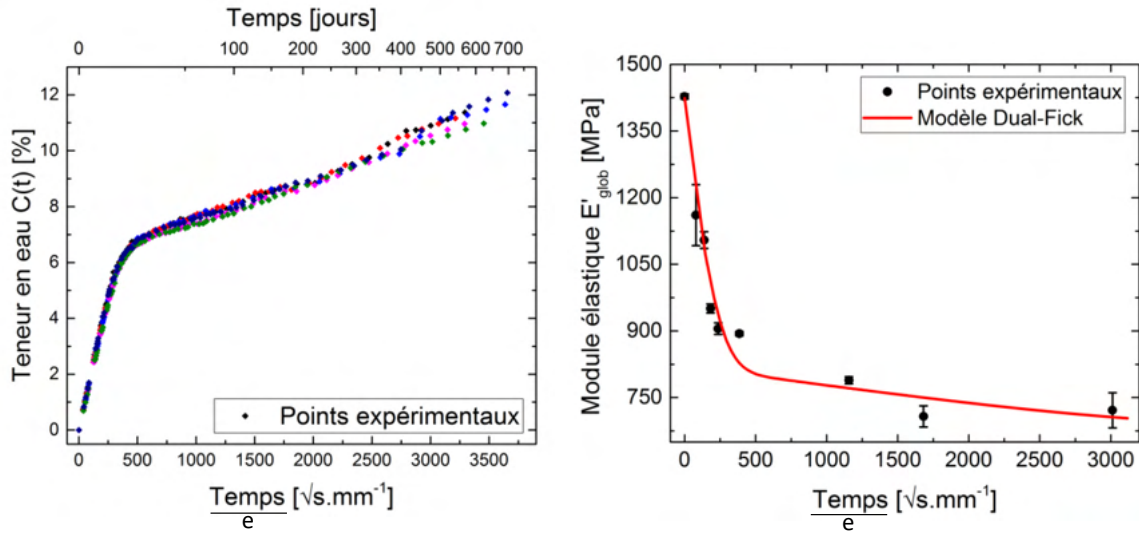


FIGURE 4.8 – Évolution de la teneur en eau et du module élastique global E'_{glob} en fonction temps d'immersion (Grangeat, 2019).

Dans certains cas extrêmes, la chute de la température de transition vitreuse peut être si importante que la température de vieillissement peut devenir supérieure à celle-ci. Le polymère va passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, ce qui va provoquer une chute importante des propriétés mécaniques.

Dans un assemblage collé, la prise en eau et les effets du vieillissement sont plus importants dans un joint ou film d'adhésif que dans un échantillon de polymère massif. Des contraintes de cisaillement se créent à l'interface de l'assemblage collé, à cause du gonflement hygroscopique contrarié du joint de colle. Lorsque le polymère est libre de se déformer et la saturation est atteinte, le champ de contrainte est homogène et nul. Au contraire, dans le cadre d'un assemblage collé ou dans un matériau composite, le gonflement différentiel entre l'adhésif et le substrat, ou le polymère et la fibre, entraîne une concentration de contraintes pouvant nuire à la tenue de la structure (Mario, 2008).

Nous pouvons définir la température de transition vitreuse (Tg) du polymère humide à partir de la Tg du polymère sec et de la Tg de l'eau. En effet, différents modèles de calcul ont été proposés (Heman, 2008) :

— Modèle de Fox, basé sur la loi des mélanges (Fox, 1956) :

$$\frac{1}{T_{g_{ps}}} = \frac{w_p}{T_{g_p}} + \frac{w_s}{T_{g_s}} \quad (4.8)$$

— Modèle de Kelley-Bueche, basé sur la théorie du volume libre (Kelley and Bueche, 1961) :

$$T_g = \frac{\alpha_p V_p T_{gp} + \alpha_s (1 - V_p) T_{gd}}{\alpha_p V_p + \alpha_s (1 - V_p)} \text{ avec } V_p = \frac{1}{1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} (0,01M)} \quad (4.9)$$

— Simplification du modèle de Kelley-Bueche par la règle de Simha-Boyer (Simha and Boyer, 1962; Tcharkhtchi et al., 2000) :

$$\frac{1 + c_s}{T_g} = \frac{1}{T_{gp}} + \frac{c_s}{T_{gs}} \quad (4.10)$$

— Modèle de Couchman et Karasz, basé sur l'entropie (Couchman and Karasz, 1978) :

$$T_g = \frac{w_p \Delta C p_p T_{gp} + w_s \Delta C p_s T_{gs}}{w_p \Delta C p_p + w_s \Delta C p_s} \quad (4.11)$$

avec T_{gp} et T_{gs} les températures de transition vitreuse du polymère sec et du solvant (ici l'eau), w_p et w_s leurs fractions massiques, c_s la concentration volumique d'eau, α_p et α_s leurs coefficients de dilatation thermique, V_p et V_s leurs fractions volumiques, ρ_p et ρ_s leurs masses volumiques, M la masse d'eau absorbée et $\Delta C p$ leurs différence de capacité calorifique à la T_g .

II Vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D : étude expérimentale

L'étude du vieillissement hygrothermique des échantillons de matériau composite tissé 3D a été effectuée afin de mettre en évidence l'impact des conditions du vieillissement sur la diffusion d'humidité et sur une éventuelle évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques. Il est alors nécessaire d'effectuer des vieillissements à différentes températures et différents pourcentages d'humidité relative afin d'évaluer leurs impacts. Avec trois enceintes climatiques Climats VRT Extreme 320, nous avons réalisé les conditionnements suivants :

- 70 °C immersion
- 90 °C immersion ;
- 70 °C 85 % RH ;
- 80 °C 85 % RH ;
- 80 °C immersion ;
- 20 °C immersion ;
- 70 °C 95 % RH ;
- 90 °C 85 % RH ;

Pour rappel, un des objectifs de ce travail est d'étudier en accéléré l'évolution des matériaux composites tissés 3D dans des climats chauds humides, environnements particulièrement dégradants pour les polymères. La température de 70 °C est choisie car c'est un compromis permettant d'accélérer la diffusion tout en restant bien inférieur à la température d'ébullition de l'eau et à la température de transition vitreuse T_g du polymère. Les températures de 80 °C et 90 °C permettent d'observer des cas de vieillissements plus agressifs. Les taux d'humidité 85 et 95 %RH sont choisis afin de placer les échantillons dans des atmosphères très humides. L'immersion permet d'intensifier davantage les interactions entre les molécules d'eau et le matériau.

Les immersions d'échantillons sont réalisées dans des béciers remplis d'eau distillée, placés dans les enceintes. Ils sont couverts de film d'aluminium pour limiter l'évaporation. Le niveau d'eau est contrôlé. Le processus d'absorption d'eau pour des matériaux composites peut s'étaler sur plusieurs mois, et il est d'autant plus long que l'épaisseur est importante (Augl and Berger, 1976; Clark et al., 1990). Pour cette étude nous disposons de plaques de matériaux composites tissés 3D d'épaisseurs 3 mm, 7,5 mm, 9,5 mm et 11 mm, ainsi que d'échantillons de la résine époxy de la matrice, réalisés par Safran Aircraft Engines. Les échantillons de matériaux composites sont découpés au jet d'eau abrasif $50 \times 50 \times \text{épaisseur mm}^3$, tandis que les échantillons de résine sont découpés aux dimensions $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$. Avant le vieillissement hygrothermique, les échantillons sont stockés dans une pièce climatisée ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \pm 5 \text{ \%RH}$).

Le comportement des échantillons à l'absorption d'eau est ensuite suivi par gravimétrie. Pour chaque type de matériau et conditionnement, la masse de trois éprouvettes est suivie régulièrement. Les échantillons sont régulièrement sortis des enceintes climatiques et des béciers d'immersion. Ils sont ensuite essuyés avec du papier Joseph et pesés sur une balance Mettler AE 200 de précision 0,1 mg. D'après les normes *ASTM D5229 : Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite*

Materials ou encore *NF EN ISO 62 : Plastiques — Détermination de l'absorption d'eau*, il est possible de calculer la prise en masse d'eau à l'aide de l'Équation 4.12 :

$$M(t) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \times 100 \quad (4.12)$$

où $m(t)$ et $m(0)$ sont les masses de l'échantillon respectivement à l'instant t et à l'état initial.

4.4 Étude en immersion

L'objectif de l'étude est de suivre le comportement du matériau en milieu chaud et humide afin de déterminer l'impact de la diffusion de l'eau. Comme énoncé plus haut, bien que le comportement en immersion diffère de celui en air humide, un vieillissement en immersion afin d'intensifier les interactions entre les matériaux composites tissés 3D et l'eau. Les impacts de l'épaisseur et de l'architecture des tissages 3D ainsi que de la température de vieillissement sur la variation de masse, la chimie de surface et la température de transition vitreuse sont étudiés.

4.4.1 Effets de l'épaisseur et de l'architecture du tissage 3D

Pour étudier le vieillissement hygrothermique et l'absorption d'humidité des matériaux composites tissés 3D, nous disposons d'échantillons de différentes épaisseurs : 3 mm, 7,5 mm, 9,5 mm et 11 mm, ainsi que d'échantillons de résine de 3 mm d'épaisseur, présentés précédemment. Les pièces sont visibles dans la Figure 4.9. Les largeurs de la taille des mèches de fibres de carbone diffèrent : 1,5 mm pour les tissés 3D 3 et 7,5 mm, 2 mm pour les tissés 3D 9,5 et 11 mm. Le nombre de couches rapporté à l'épaisseur diffère également, respectivement 2, 1,3, 1,1 et 0,8. Le type d'armures, le mode de tissage, ainsi que les fractions volumiques de fibres v_f sont les mêmes pour tous les types de plaques. Pour des raisons de confidentialité, il ne sont pas donnés dans ce travail.

Les échantillons sont placés en immersion dans de l'eau distillée à 70 °C pendant 800 jours. La variation de la masse est calculée à l'aide de l'Équation 4.12. Les courbes gravimétriques sont données dans la Figure 4.10. Afin de comparer les échantillons malgré la différence d'épaisseur, la racine du temps est rapportée à l'épaisseur. De plus, les fibres de carbone étant imperméables, seule la matrice absorbe de l'humidité. De ce fait, le choix est fait de rapporter la variation de masse $M(t)$ à la fraction massique de résine w .

Après près de 800 jours d'immersion, la saturation n'est atteinte pour aucun des cinq types d'échantillons. Les cinq courbes présentent deux étapes de diffusion. Les courbes de diffusion de la résine et des matériaux composites tissés 3D de 9,5 mm et 11 mm d'épaisseur montrent une première étape similaire rapide et linéaire si l'on rapporte la racine du temps à l'épaisseur. Cette première étape de diffusion est plus faible pour les matériaux composites tissés 3D de 3 et 7,5 mm d'épaisseur.

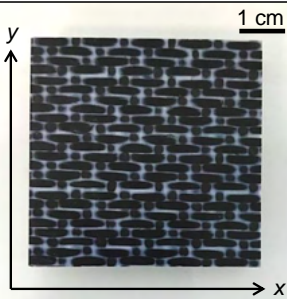

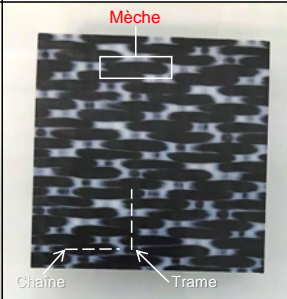

3 mm	7,5 mm	9,5 mm	11 mm
			
6 couches de mèches → 2 couches/mm	10 couches de mèches → 1,3 couches/mm	10 couches de mèches → 1,1 couches/mm	9 couches de mèches → 0,8 couche/mm
Mèche : largeur 1,5 mm	Mèche : largeur 1,5 mm	Mèche : largeur 2 mm	Mèche : largeur 2 mm

FIGURE 4.9 – Armures des tissages, nombre de couches de mèches et largeur d'une mèche des différents types d'échantillons de matériaux composites tissés 3D.

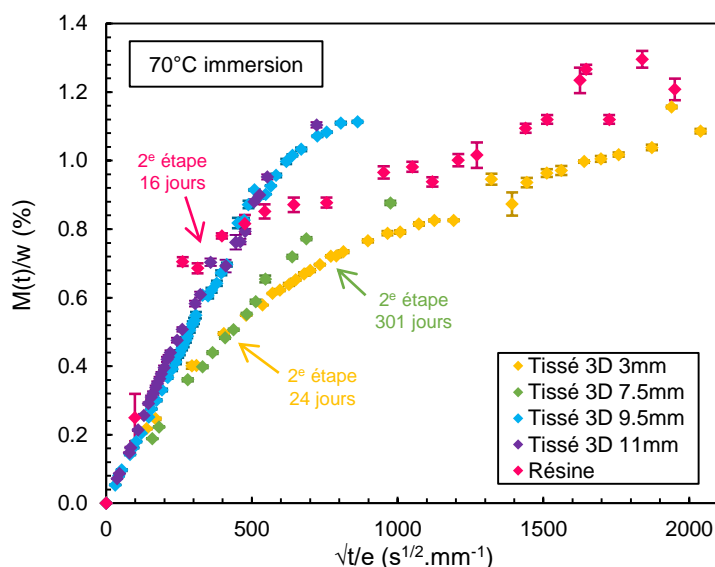


FIGURE 4.10 – Courbes de sorption en immersion à 70 °C en fonction des épaisseurs des matériaux composites tissé 3D ; prises en masse rapportées au taux massique de résine.

Un changement de régime de diffusion, qui devient plus lent, a lieu au bout de 16 jours avec $M_{inter}/w = 0,74 \pm 0,01$ % pour la résine, au bout de 24 jours avec $M_{inter}/w = 0,55 \pm 0,001$ % pour le tissé 3D 3 mm, au bout de 301 jours avec $M_{inter}/w = 0,77 \pm 0,004$ % pour le tissé 3D 7,5 mm et au bout de 462 jours avec $M_{inter}/w = 1,03 \pm 0,005$ % pour le tissé 3D 9,5 mm. Pour le matériau tissé 3D 11 mm, ce changement de régime de diffusion n'a pas été atteint durant le temps de l'étude. Après la première étape de diffusion, une absorption plus importante est ainsi observée pour les tissés 3D 9,5 mm que pour la résine. La prise en masse est bien inférieure à la résine pour les tissés 3D 3 mm. Malgré le ratio $M(t)/w$, les cinétiques de diffusion ne sont donc pas les mêmes. La présence d'une deuxième étape de diffusion sans stabilisation montre que nous ne sommes pas dans le cas d'une diffusion Fickienne. L'eau

ne diffuse donc pas librement au sein des échantillons selon un gradient de concentration. La prise en masse continue à augmenter mais avec une pente de diffusion plus faible. Ce comportement semble similaire à ceux de sorptions duales, avec deux paliers de diffusion provoquant un retard à la saturation. Ceci est probablement lié aux interactions entre le polymère et les molécules d'eau pour la résine.

Bien que ces courbes dévient du modèle fickien, le choix est fait de calculer le coefficient de diffusion aux temps très courts en suivant ce modèle. L'objectif est de pouvoir comparer les échantillons entre eux, au sein de l'étude. Pour cela, le coefficient directeur α de la partie linéaire de la courbe $f(\sqrt{t})$ est révélé :

$$f(\sqrt{t}) = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4.13)$$

$$\alpha = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (4.14)$$

$$D = \frac{\pi}{16} (\alpha e)^2 \quad (4.15)$$

avec M_∞ la masse à saturation, D le coefficient de diffusion et e l'épaisseur de l'échantillon.

Les normes ASTM D5229 ou NF EN ISO 62 considèrent que pour mesurer une diffusion majoritairement unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur, $côté/épaisseur \geq 100$. Ce n'est pas le cas ici, car respecter ce ratio imposerait d'avoir des échantillons de 1100 mm de côté pour les composites tissés 3D 11 mm et de 300 mm de côté pour les résines ou les composites tissés 3D 3 mm, ce qui n'est pas réalisable dans le cadre de ce projet. De part les dimensions des échantillons, une correction des effets de bord est nécessaire. Shen et Springer proposent l'équation suivante pour les matériaux homogènes (Shen and Springer, 1976) :

$$D_t = D \left(1 + \frac{h}{w} + \frac{h}{l} \right)^{-2} \quad (4.16)$$

Les coefficients de diffusion sont calculés et donnés dans le Tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Coefficients de diffusion aux temps courts des matériaux de la résine et des matrices des matériaux composites tissés en immersion à 70 °C.

	Résine	Tissé 3D 3 mm	Tissé 3D 7,5 mm	Tissé 3D 9,5 mm	Tissé 3D 11 mm
D (mm ² /s)	$1,8 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$	$9,3 \times 10^{-7}$

Les échantillons de résine ont le coefficient de diffusion aux temps courts en immersion à 70 °C le plus important avec $D = 1,8 \times 10^{-6}$ mm²/s, c'est-à-dire la diffusion aux temps courts la plus rapide. Ils sont suivis par les matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 et 11 mm avec des coefficients respectivement de 7,2 et $9,3 \times 10^{-7}$ mm²/s. Malgré des coefficients de diffusion légèrement plus faibles, leurs M_{inter}/w atteignent des valeurs plus élevées. Les matrices des Tissés 3D 3 mm et 7,5 mm présentent des coefficients de diffusion encore plus faibles, respectivement de 4,2 et $3,2 \times 10^{-7}$ mm²/s.

Les valeurs des coefficients de diffusion aux premiers temps de vieillissement confirment bien les constatations précédentes faites en analysant les courbes d'absorption. Ainsi, ce sont les échantillons de matériaux composites tissés 3D aux épaisseurs les plus importantes ainsi que les échantillons de résines qui montrent les diffusions les plus importantes. Il semblerait que cette différence soit liée à la forme des tissages des fibres au sein des matériaux composites tissés 3D. Si la fraction volumique de fibres et le type d'armure sont les mêmes, la forme de l'ondulation du tissage, la taille des mèches et le nombre de couches différent (Figure 4.9). Les échantillons de 9,5 et 11 mm semblent même atteindre des M_{inter} plus importantes que les échantillons de résine. Leurs nombres de couches de mèches par millimètres sont les plus faibles, respectivement 1,1 et 8 couches/mm, et les mèches sont les plus épaisses, de 2 mm de largeur. Dans cette configuration, les fibres semblent jouer le rôle de vecteur de diffusion. A l'inverse, les échantillons de 3 et 7,5 mm sont ceux présentant le plus de couches de mèches de fibres par millimètres, respectivement 2 et 1,3 couches/mm, ainsi que les mèches les plus fines, d'1,5 mm de largeur. Comme expliqué dans le Chapitre précédent, la présence de fibres a un facteur accélérant sur la diffusion. En revanche, lorsqu'elles sont trop nombreuses et se touchent, elles peuvent freiner la diffusion (Kondo and Taki, 1982; Bao and Yee, 2002). Ces couches semblent agir comme une barrière à la diffusion de l'eau.

4.4.2 Modifications morphologiques et chimiques

Par la suite, les modifications morphologiques et chimiques des surfaces des matériaux composites tissés 3D et des résines sont étudiées lors de leur vieillissement à 70 °C en immersion. Comme précédemment, un focus est fait sur les tissés 3D 9,5 mm, bien que les autres épaisseurs montrent les mêmes évolutions. Le premier constat fait est l'apparition de particules blanches dans l'eau des béciers au fil du temps (Figure 4.11). Une migration et une extraction des particules présentes dans les matériaux semblent se produire.

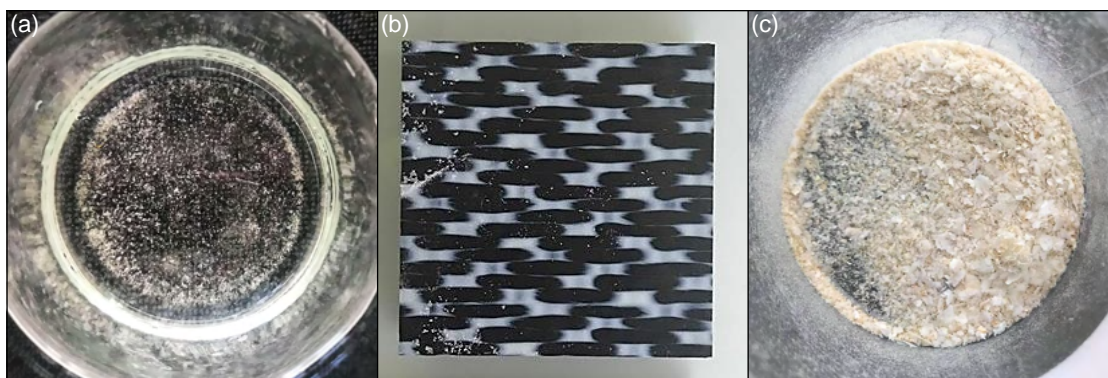


FIGURE 4.11 – (a) Particules récupérées dans un bécier d'immersion, (b) particules présentes sur un échantillon (c) particules agglomérées et séchées en étuve.

Des spectres IRTF sont réalisés en ATR sur les surfaces des matériaux composites vieillis ainsi que sur les particules, qui ont été récupérées des béciers. Ils sont donnés dans la Figure 4.12.

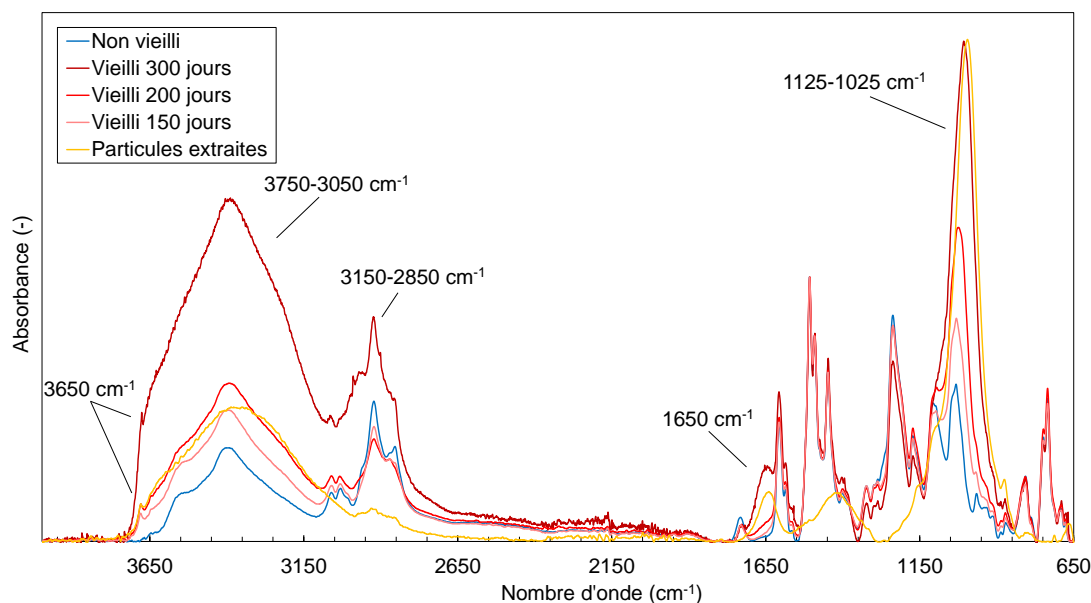


FIGURE 4.12 – Spectres IRTF de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis en immersion à 70 °C et des particules extraites.

Les spectres des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm se caractérisent par l'augmentation à travers le temps de vieillissement de la bande de 3750 à 3150 cm^{-1} liée aux liaisons O–H. Elle est causée par l'absorption de molécules d'eau qui se lient au système ou qui restent libres. Cette augmentation est particulièrement importante après 300 jours de vieillissement. De 3150 à 2850 cm^{-1} , une atténuation des pics est observée et peut être liée à l'hydrolyse des liaisons C–H des groupements CH_2 ou des cycles aromatiques, et des liaisons N–H des amines secondaires. Le pic à 1730 cm^{-1} , associé à une « présence élastomère », reste inchangé au fil du vieillissement. En revanche, un épaulement apparaît à 1650 cm^{-1} et pourrait correspondre à des liaisons O–H, formées par la présence de molécules d'eau physisorbées sur les molécules de résine (Musto et al., 2000), mais aussi à des liaisons C=O causées par oxydation. Les pics à 1125 et 1025 cm^{-1} s'intensifient avec le temps et finissent par fusionner à 200 jours de vieillissement. Le pic ainsi formé correspond en intensité et en largeur au pic à 1025 cm^{-1} du spectre des particules extraites, que nous associons à la liaison Si–O.

Effectivement, les bandes des spectres des particules sont représentatives des spectres infrarouges de la silice et du verre (Khan et al., 2017; Baglio et al., 2003; Fernández-García and Chiang, 2002; Ghouse Shaik and Karuppaiyan, 2020), bien qu'elles diffèrent sur quelques bandes des spectres des particules calcinées à 850 °C dans le Chapitre 2. La bande de 3650 à 3050 cm^{-1} est associée aux liaisons O–H et silanols Si–O–H, tandis que le pic à 3650 cm^{-1} est attribué aux vibrations isolées de Si–O–H. Ce petit pic est également observable sur les spectres des trois temps de vieillissement de matériaux composites tissés. Au contact de l'eau, les liaisons siloxanes Si–O–Si peuvent s'hydrolyser pour donner des silanols Si–O–H. Elles pourraient contribuer à la dégradation des matériaux lors du vieillissement (Heman, 2008). Le pic à 1650 cm^{-1} peut être attribué aux liaisons O–H créés à cause de la présence d'eau,

aussi physisorbées sur les particules à base de silicium extraites de l'eau. Enfin, la légère bande de 3050 à 2850 cm^{-1} pourrait être liée à la présence de produits de lessivage dans la composition des particules extraites. Les variations des bandes de vibration des spectres s'intensifient avec la durée du vieillissement. Les spectres et leurs pics s'associent alors à une migration et un dépôt des particules en surface des échantillons sous l'effet du vieillissement. De plus, cette présence de particules pourrait expliquer l'intense augmentation de la bande O-H de 3650 à 3050 cm^{-1} sur les matériaux composites après 300 jours.

Afin d'observer les évolutions morphologiques liées aux endommagements analysés en IRTF précédemment, des microscopies MEB sont réalisées avec un rayonnement à électrons rétro-diffusés sur les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, mais également sur les résines. La Figure 4.13 permet d'observer les modifications subies par la résine tandis que la Figure 4.14 montre l'évolution dans le temps des surfaces des tissés 3D 9,5 mm, notamment au niveau des fibres, et permet de visualiser les spectre EDS des images. Ces deux Figures mettent en évidence les agglomérats de particules à la surface de la résine et du matériau composite. Ces particules sont constituées d'atomes plus lourds, et donc qui ré-émettent plus en rétro-diffusion et apparaissent plus claires et brillantes. Le processus de vieillissement hygrothermique provoque l'apparition d'agglomérats de particules plus imposants en surface de la résine et du matériau composite. Des fissures et des crevasses sont également visibles en surface des deux types de matériau. Les spectres EDS permettent de constater l'apparition de silicium, d'oxygène, de magnésium et de calcium, dont les pics augmentent avec le temps, et sont particulièrement importants sur les spectres EDS ciblés sur les particules. L'apparition des particules peut être liée d'une part à un lessivage du matériau dû à l'hydrolyse, et d'autre part à une migration des particules au niveau des fissures. En effet, Abdessalem et al. notent cette migration des charges au cours du vieillissement et mettent en évidence l'effet de la pression osmotique. Sous l'action de l'eau, elles remontent à la surface et s'agglomèrent (Abdessalem et al., 2020).

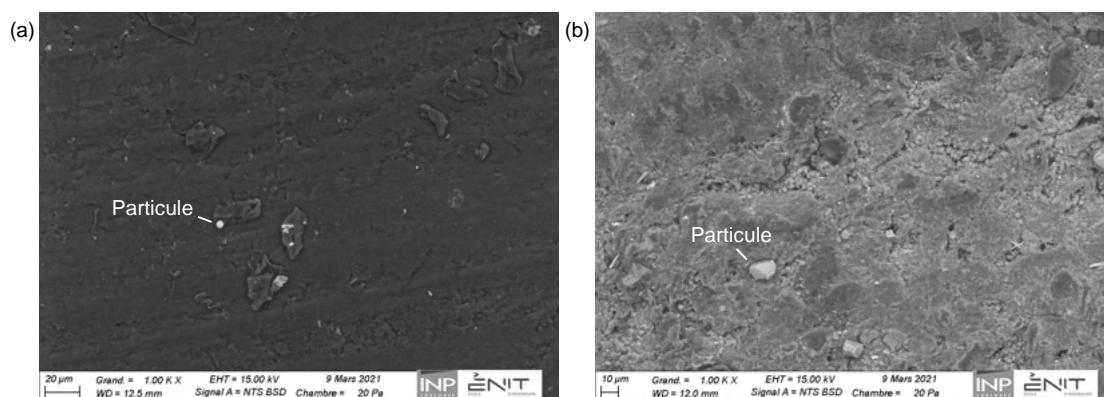


FIGURE 4.13 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de résines (a) Neuf, (b) 70 °C immersion (450 jours).

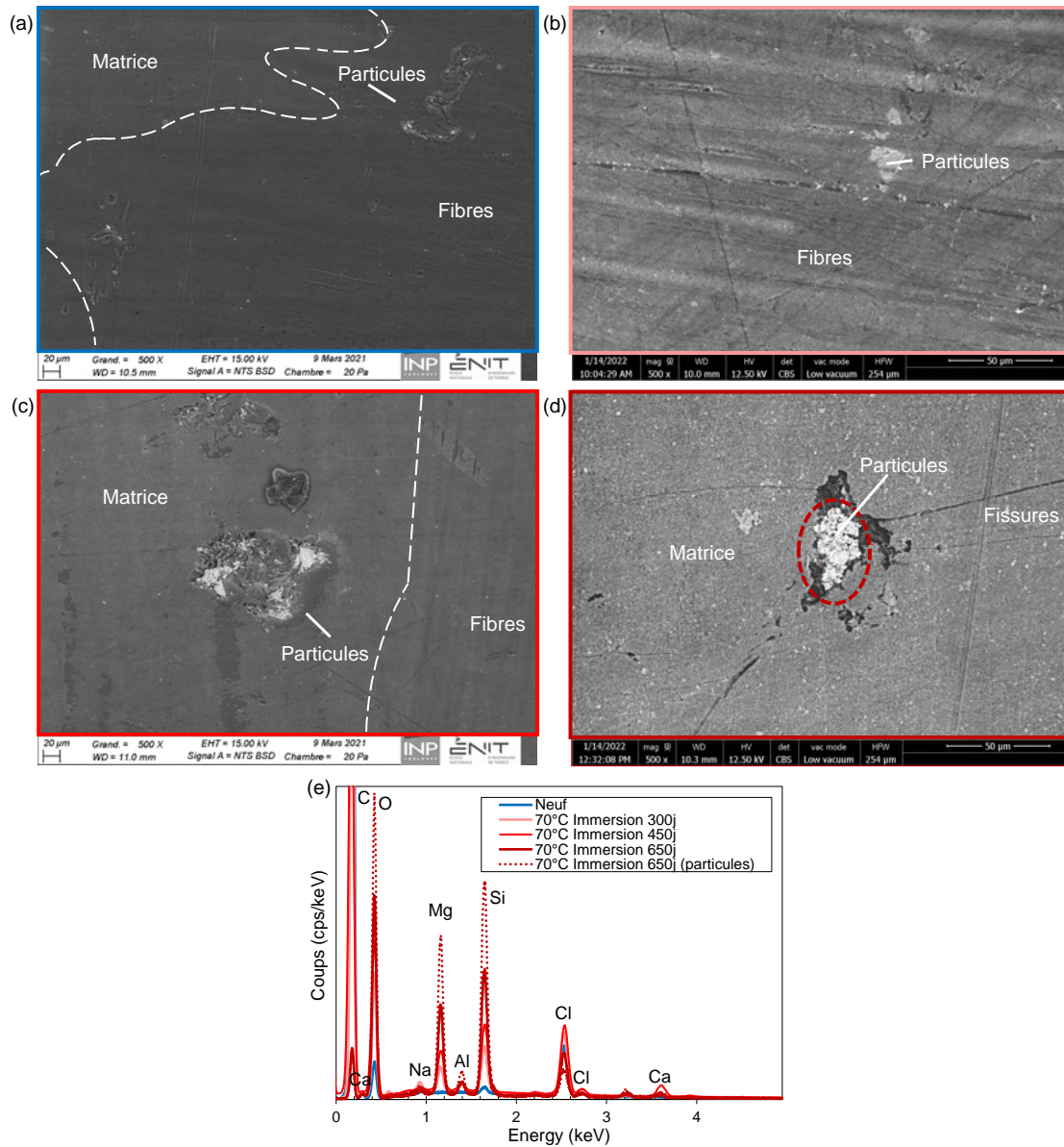


FIGURE 4.14 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm (a) Neuf, (b) 70 °C immersion (300 jours), (c) 70 °C immersion (450 jours), (d) 70 °C immersion (650 jours), (e) Spectres EDS associés aux images.

4.4.3 Impacts sur la température de transition vitreuse de la résine

Les conséquences de ces endommagements sur la température de transition vitreuse T_g sont ensuite mesurées par DSC. Les mesures sur les matériaux composites ne permettant pas de visualiser la T_g , celles-ci sont données dans la Figure 4.15, uniquement pour les résines, en fonction du temps de vieillissement et de la variation de masse $M(t)$ associée. Une chute de la T_g est alors observée au fil du temps. Elle passe de $151,6 \pm 1,2$ °C à l'état neuf à $135,8 \pm 0,6$ °C au 200^{ème} jour. Une accélération de sa chute est ensuite observée puisqu'elle est

égale à $123,2 \pm 0,6$ °C après 400 jours. Cette accélération ne coïncide pas avec la prise en masse qui n'a pas accéléré entre 200 et 400 jours. Cette chute de la T_g peut être associée aux dégradations par hydrolyse et par migration de particules observée précédemment. Puisque des phénomènes irréversibles se produisent et impactent négativement la T_g sans impacter la prise en masse $M(t)$, le comportement de diffusion ne serait pas purement physique et la prise en masse $M(t)$ mesurée pourrait différer de la réelle prise en eau du matériau.

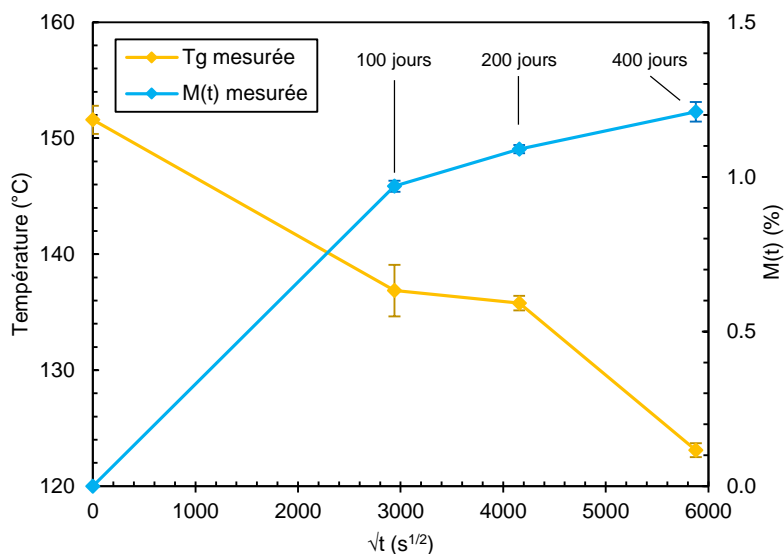


FIGURE 4.15 – Évolution de la température de transition vitreuse T_g et de la prise en masse $M(t)$ des résines en fonction du temps de vieillissement.

4.4.4 Désorption

Afin de confirmer l'irréversibilité du comportement au vieillissement hygrothermique des matériaux, certains échantillons de résines et de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm sont placés en désorption dans une étuve à 70 °C, après 230 jours d'immersion. Les courbes de gravimétrie sont données dans la Figure 4.16 et les coefficients de diffusion aux temps courts en absorption et en désorption sont donnés dans le Tableau 4.2.

Après environ 30 jours de désorption, la courbe de la résine atteint la stabilisation. Les échantillons désorbés ne retrouvent pas leur masse initiale qui chute à des valeurs négatives valant $-0,48 \pm 0,06$ % soit une perte de 1,57 %. La désorption de la résine est bien plus rapide, avec un coefficient de diffusion de $2,0 \times 10^{-3}$ mm²/s. Après plus de 200 jours de désorption, les échantillons de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm n'ont pas encore atteint un stade de stabilisation et la désorption, bien que ralentie, continue. Le coefficient de diffusion en désorption des tissés 3D 9,5 mm est plus rapide que celui en absorption et vaut $4,1 \times 10^{-5}$ mm²/s. Après 240 jours, la désorption complète n'est pas terminée et une valeur de $-0,01 \pm 0,002$ % est atteinte, soit une chute de la masse de 0,68 %. Elle ne pourra malheureusement pas se poursuivre du fait d'un dysfonctionnement de l'étuve.

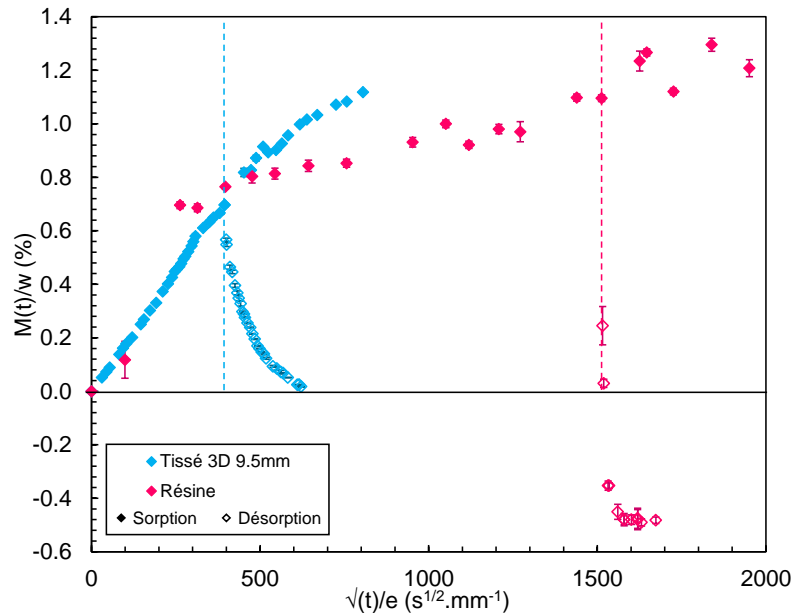


FIGURE 4.16 – Courbes de sorption en immersion à 70 °C et de désorption en étuve à 70 °C des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm et des résines ; prises en masse rapportées au taux massique de résine.

TABLEAU 4.2 – Coefficients de diffusion aux temps courts en immersion à 70 °C et en désorption en étuve à 70 °C des résines et de la matrice des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm.

	Résine	Tissé 3D 9,5 mm
$D_{sorption}$ (mm ² /s)	$1,8 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-7}$
$D_{désorption}$ (mm ² /s)	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-5}$

Avec une variation de masse négative après désorption, la courbe de la résine souligne que des dégradations irréversibles induisant des pertes de masse se produisent au sein des matériaux. Si dans certains cas, ces pertes de masses sont largement visibles car elles sont supérieures aux masses d'eau absorbées (Bonniau and Bunsell, 1981; Alston et al., 2012; Zhou and Lucas, 1995), dans d'autres elles y sont inférieures et pourraient ne pas être perceptibles sur les courbes d'absorption (Abdessalem, 2020; Deroiné, 2014; Berthé et al., 2010). Ainsi, plusieurs phénomènes réversibles et irréversibles peuvent avoir lieu en même temps et s'opposer pendant la phase d'absorption de l'humidité. L'absorption d'humidité mène à des augmentations de masse des échantillons. A contrario, le lessivage induit par l'hydrolyse des chaînes macromoléculaires et la migration des particules provoquent des pertes de masses qui sont mises en lumière par la désorption (Mercier, 2007; Poussines, 2012; Abdessalem, 2020). Les prises en masse mesurées ne correspondent donc pas exclusivement aux masses d'eau absorbées. Les prises en eau réelles des échantillons ne peuvent donc pas être déterminées par gravimétrie.

Par la suite, le comportement des résines en cyclage sorption-désorption est suivi par gravimétrie dans la Figure 4.17. Les coefficients de diffusion sont donnés dans le Tableau 4.3. Les sorptions comme les désorptions sont accélérées par le processus de cyclage. La deuxième sorption montre des coefficients de diffusion similaires à ceux de la première désorption : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour la première désorption et $2,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour la deuxième sorption. Il en est de même pour la troisième sorption : $5,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour la deuxième désorption et $2,1 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour la troisième sorption. Ainsi, la vitesse de la deuxième sorption est fortement accélérée et les échantillons reprennent leur masse pré-désorption. La troisième sorption est encore plus rapide et la nouvelle masse absorbée dépasse la masse pré-désorption, avec une valeur de $1,58 \pm 0,01 \%$. Les désorptions sont également accélérées par le processus de cyclage.

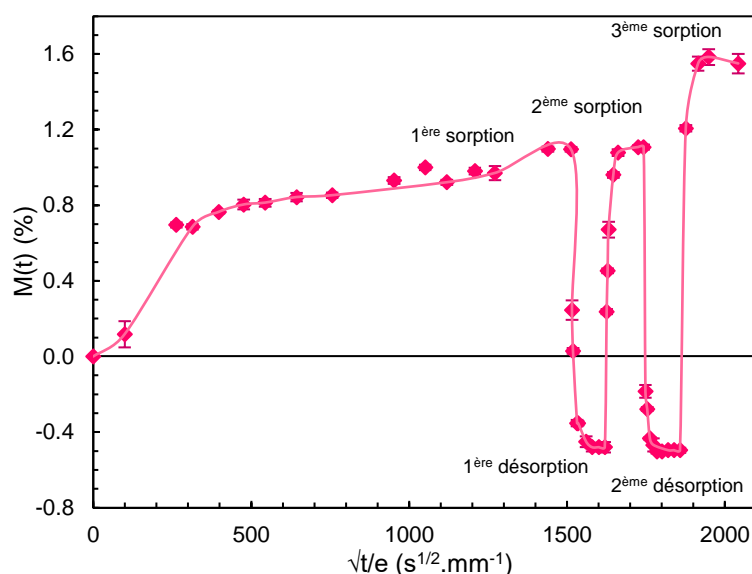


FIGURE 4.17 – Sorptions (70 °C immersion) et désorptions (70 °C étuve) multiples sur la résine.

TABLEAU 4.3 – Coefficients de diffusion aux temps courts des différentes sorptions en immersion à 70 °C et désorption en étuve à 70 °C successives des résines.

	1 ^{ère} sorption	1 ^{ère} désorption	2 ^{ème} sorption	2 ^{ème} désorption	3 ^{ème} sorption
D (mm^2/s)	$1,8 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$

Ces expériences de désorption permettent de mettre en évidence différents comportements. Les cinétiques de sorption et de désorption ne sont pas les mêmes. Un phénomène d'accélération est constaté. Ce dernier est observé à maintes reprises dans la littérature. Plusieurs auteurs l'expliquent par une réorganisation de la structure moléculaire du polymère causée par le cyclage sorption/désorption. Les liaisons de molécules d'eau aux macromolécules de la résine provoquent des gonflements hygroscopiques et la relaxation des macromolécules. Les molécules d'eau peuvent alors se déplacer davantage au sein du système tridimensionnel et atteindre des sites polaires inaccessibles auparavant. La désorption se fait plus rapidement,

et puisque la chimie du matériau a évolué, il en est de même pour les résorptions qui peuvent suivre (Lin and Chen, 2005; Coniglio et al., 2013; Bouvet et al., 2017; Rocha et al., 2017b; Grangeat, 2019). Dans ce cas, en plus de la sorption/désorption, se rajoute celui de l'hydrolyse et du lessivage qui participent à l'augmentation de la vitesse de l'absorption d'eau lors des 2^{ème} et 3^{ème} sorptions par gradient de concentration et pression osmotique.

4.5 Effets de la température

La suite de l'étude se focalise sur le matériau composite tissé 3D 9,5 mm et sur la résine pour mettre en relief l'influence des fibres dans un matériau composite à forte épaisseur. Les autres épaisseurs de tissés 3D observent néanmoins les mêmes tendances. Afin d'étudier l'influence de la température sur la diffusion de l'eau au sein des échantillons, le suivi gravimétrique en immersion a été réalisé à 20, 70, 80 et 90 °C pendant 100 jours. Les résultats sont affichés dans la Figure 4.18. Les paramètres de vieillissement sont répertoriés dans les Tableaux 4.4. Après 100 jours, aucune température d'immersion ne permet aux résines et aux composites d'atteindre une saturation. Le premier palier M_{inter} n'est atteint pour aucun matériau composite.

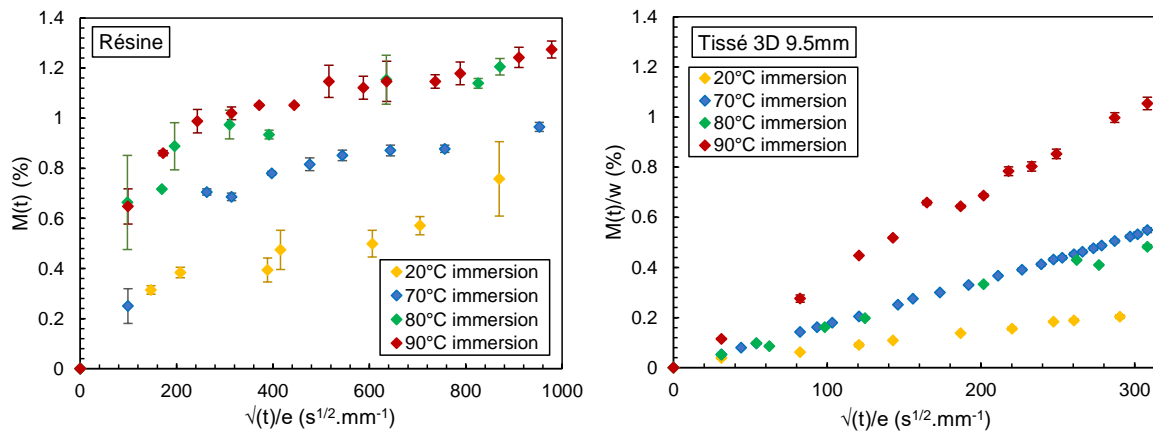


FIGURE 4.18 – Courbes de sorption en immersion en fonction de la température, à gauche la résine, à droite le matériau composite tissé 3D 9,5 mm ; prises en masse rapportées au taux massique de résine.

TABLEAU 4.4 – Coefficients de diffusion aux temps courts $D_{matrice\ CMO}$ des matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, masses au premier palier de diffusion M_{inter} des résines, coefficients de diffusion aux temps courts $D_{résine}$ des résines, en fonction de la température d'immersion.

	20 °C immersion	70 °C immersion	80 °C immersion	90 °C immersion
$D_{matrice\ CMO}$ (mm ² /s)	$1,3 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$	$8,4 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-6}$
$M_{inter\ résine}$ (%)	$0,38 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,09$	$0,99 \pm 0,02$
$D_{résine}$ (mm ² /s)	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$

La température d'immersion augmente les coefficients de diffusion de l'eau dans les matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, jusqu'à $3,4 \times 10^{-6}$ mm²/s à 90 °C. Une température plus haute accélère ainsi la diffusion des molécules d'eau, comme il a été observé de nombreuses fois dans la littérature (Arnold et al., 2012; Pierron et al., 2002; Lee and Pappas, 1993; Bonniau and Bunsell, 1981). Les mêmes constats sont faits avec les échantillons de résine : jusqu'à $8,3 \times 10^{-6}$ mm²/s à 90 °C. Les cinétiques de diffusion sont particulièrement proches à 80 et 90 °C. En revanche, le comportement n'est pas seulement accéléré puisque nous observons en plus une augmentation des valeurs de M_{inter} , jusqu'à $0,99 \pm 0,02$ % à 90 °C.

Les différents coefficients de diffusion des résines et des matrices des tissés 3D 9,5 mm en immersion sont tracés en fonction de la température, dans la Figure 4.19, afin de vérifier la relation d'Arrhenius suivante :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.17)$$

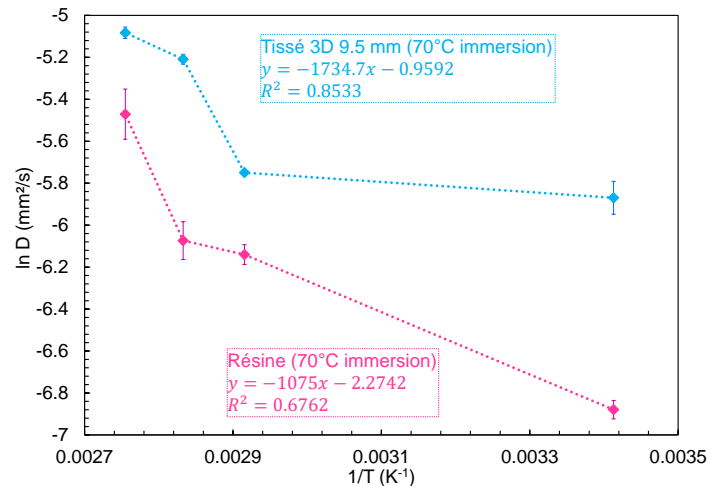


FIGURE 4.19 – Coefficients de diffusion aux temps courts en immersion en fonction de la température : en rose les résines, en bleu les matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm.

En immersion, ni les résines, ni les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm ne suivent la loi d'Arrhenius. Un changement de comportement, se traduisant par une inflexion de la droite $\ln(D) = f\left(\frac{1}{K}\right)$, semble s'opérer à haute température prouvant que l'énergie d'activation E_a évolue à partir d'une température comprise entre 70 et 80 °C. Par conséquent plusieurs phénomènes sont concomitamment thermiquement activés. La forte augmentation du coefficient de diffusion aux plus hautes températures pourrait être due à l'augmentation de la mobilité moléculaire (Chateaminois et al., 1994). La raison en serait la modification structurale de la résine lors du vieillissement causée par l'hydrolyse et le lessivage qui faciliteraient la diffusion des très petites molécules que sont les molécules d'eau.

4.6 Effets du taux d'humidité

Le comportement en immersion des matériaux composites tissés 3D et des résines vient d'être étudié en fonction de l'épaisseur et du tissage des échantillons, ainsi que de la température. Ces vieillissements ont permis de déceler des modifications chimiques et surfaciques, menant à des endommagements irréversibles marqués par des pertes de masse et une chute de la température de transition vitreuse. Nous souhaitons à présent comparer le vieillissement en immersion au vieillissement sous air humide. Pour cela, deux conditionnements en humidité relative sont choisis : 70 °C 85%RH et 70 °C 95%RH. Les suivis gravimétriques de la résine et du matériau composite Tissé 3D 9,5 mm sous ces deux conditions d'air humide et en immersion sont donnés dans la Figure 4.20. Les paramètres de diffusion sont donnés dans le Tableau 4.5.

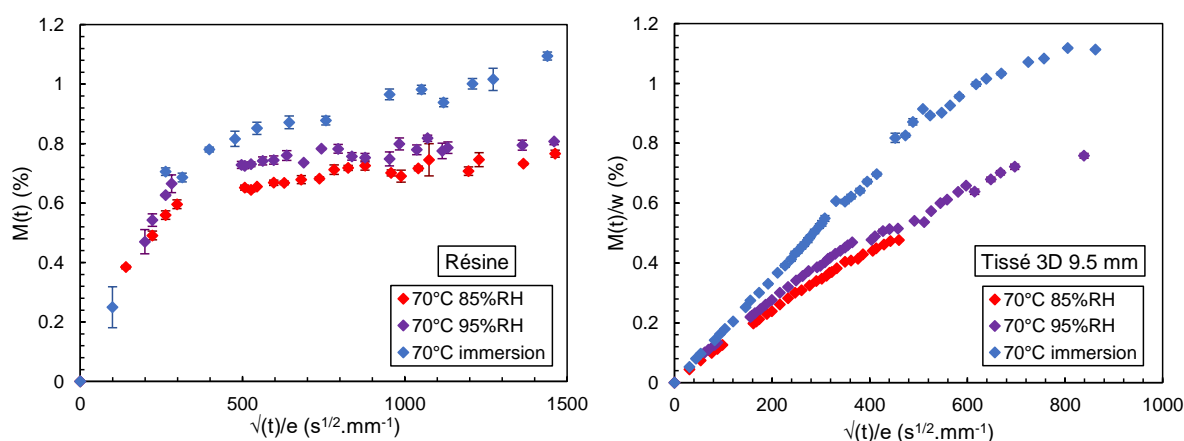


FIGURE 4.20 – Courbes de sorption en fonction du pourcentage d'humidité relative, à gauche la résine, à droite le matériau composite Tissé 3D 9,5 mm ; prises en masse rapportées au taux massique de résine.

TABLEAU 4.5 – Coefficients de diffusion aux temps courts $D_{matrice\ CMO}$ des matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, masses au premier palier de diffusion M_{inter} des résines, coefficients de diffusion aux temps courts $D_{résine}$ des résines, en fonction de l'humidité.

	70 °C 85%RH	70 °C 95%RH	70 °C immersion
$D_{matrice\ CMO}$ (mm ² /s)	$3,5 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$
$M_{inter\ résine}$ (%)	$0,60 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,01$
$D_{résine}$ (mm ² /s)	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$

Après près de 800 jours de vieillissement, la saturation n'est pas atteinte non plus pour les échantillons conditionnés en air chaud et humide. Les courbes présentent deux étapes de diffusion. Les courbes de diffusion des résines montrent des coefficients de diffusion aux temps courts très similaires pour les trois conditionnements. S'en suit un changement de régime de diffusion au 16^{ème} jour en immersion quand M_{inter} vaut $0,74 \pm 0,01$ %, au 9^{ème} jour à 85 %RH

pour $0,60 \pm 0,01\%$, et au 8^{ème} jour à 95 %RH pour $0,67 \pm 0,03\%$. La diffusion de l'humidité au sein de la résine devient alors plus lente. Du côté des matrices des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, les premières pentes de diffusion des échantillons sous air humide présentent des coefficients de diffusion aux temps courts inférieurs à celles des échantillons en immersion. Le temps d'arrivée au premier palier de diffusion pour les échantillons à 95 %RH n'est pas clairement marqué, dans les limites de temps de l'étude, mais semble être similaire à celui des échantillons en immersion. Enfin, les mesures ont dû être arrêtées prématurément pour les échantillons à 85 %RH suite à un dysfonctionnement de l'enceinte climatique. Si la diffusion aux temps courts des résines est similaire pour les trois conditionnements, la deuxième étape de diffusion montre une prise en masse plus importante pour les échantillons plongés en immersion. Pour les matériaux composites, la diffusion aux temps courts est plus importante en immersion dès la première étape de diffusion. Ainsi, l'immersion dans l'eau accélère le phénomène de diffusion et augmente davantage la prise en masse que sous air humide. Ces observations sont en accord avec l'analyse statistique réalisée dans le Chapitre précédent et la littérature. En effet, en l'absence de composés solubles, le polymère se comporte dans l'eau comme dans la vapeur saturante (Fayolle and Verdu, 2005). La prise en eau est alors plus importante qu'en vapeur non saturante (85 et 95 % RH).

Les modifications chimiques surfaciques de ces trois conditions de vieillissement sur les échantillons de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm et de résines sont alors analysées par spectroscopie IRTF. Les spectres sont donnés dans les Figures 4.21 et 4.22. Les modifications de pics sont bien moins marquées sous air humide qu'en immersion. La bande de 3650 à 3050 cm^{-1} , associée aux liaisons O-H, augmente légèrement à 85 et 95 %RH, signe d'absorption d'humidité. Le pic à 1650 cm^{-1} , lié à la formation de liaisons O-H par prise en eau ou de liaisons C=O par oxydation, est moins marqué que pour l'immersion. De son côté, le pic à 1730 cm^{-1} , associé à des liaisons C=O de la « présence élastomère », reste inchangé pour tous les échantillons de matériau composite. En revanche, il augmente pour tout conditionnement pour les résines et atteint son maximum d'intensité avec le vieillissement en immersion, ce qui suggère une mise à nu et un dépôt plus intense en l'absence de fibres. Les pics à 1025 et 1125 cm^{-1} se sont intensifiés mais n'ont pas fusionné comme pour les échantillons en immersion. Par ailleurs, les pics de 3150 à 2850 cm^{-1} , associés aux liaisons C-H et N-H, sont presque inchangés sous air humide alors qu'ils ont été hydrolysés en immersion.

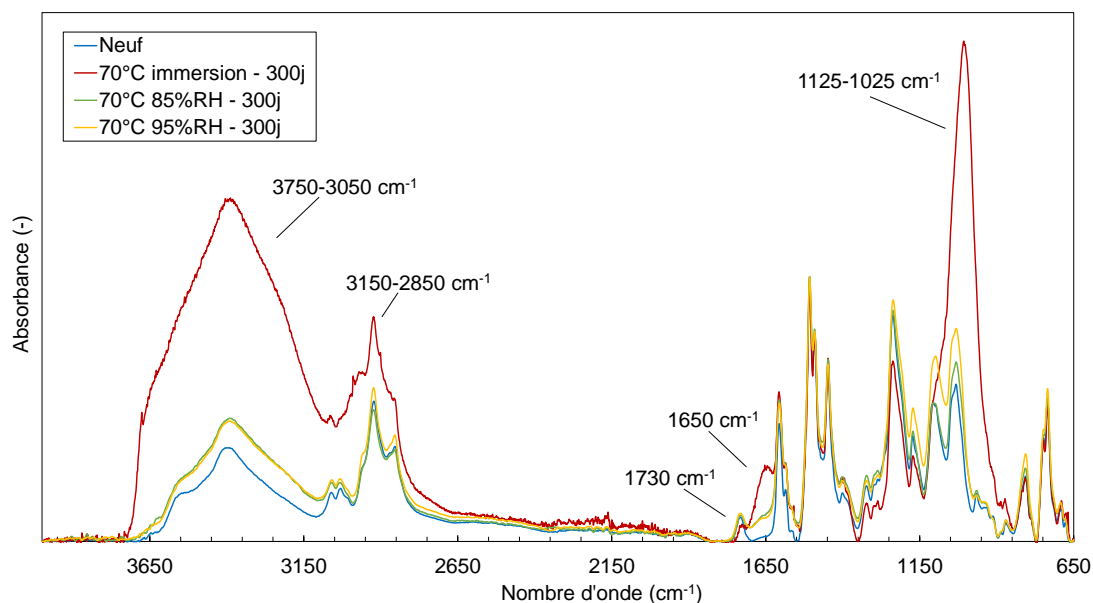


FIGURE 4.21 – Spectres IRTF de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis à 70 °C, à 85 %RH, 95 %RH et en immersion.

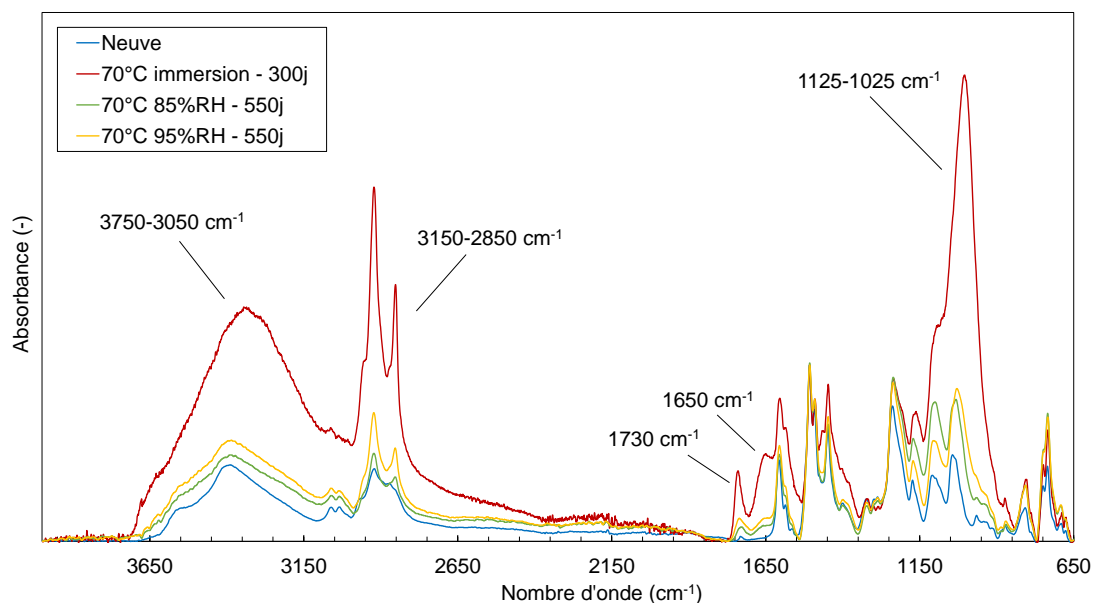


FIGURE 4.22 – Spectres IRTF de résines vieilles à 70 °C, à 85 %RH, 95 %RH et en immersion.

Afin d'affiner l'analyse chimique, nous réalisons des analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) sur les échantillons de composites tissés 3D 9,5 mm neufs, vieillis pendant 650 jours à 70 °C immersion et vieillis pendant 650 jours à 70 °C 95 %RH. Les spectres larges sont donnés dans la Figure 4.23.

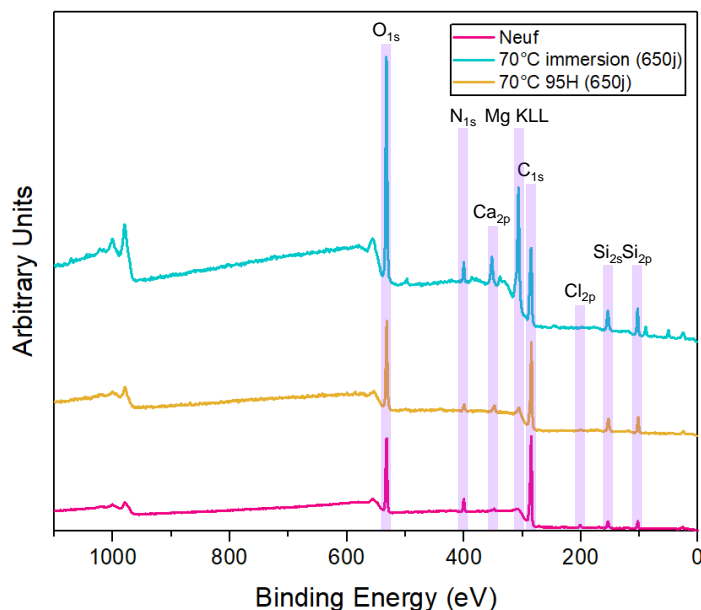


FIGURE 4.23 – Spectres XPS larges des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.

Les spectres larges permettent d'identifier les principaux éléments chimiques présents dans les matériaux composites : oxygène, carbone, azote, chlore, silicium, calcium. Le Tableau 4.6 donne les proportions relatives des différents éléments chimiques, mesurées sur les spectres larges. Le Tableau 4.7 donne certains de leurs ratios : O/C, N/C, Si/C, Cl/C et Ca/C.

TABLEAU 4.6 – Composition des éléments (%) en fonction du vieillissement.

Traces : Mg, Al, Cu, Zn, Fe, Na.

Élément	O _{1s}	N _{1s}	Ca _{2p}	C _{1s}	Cl _{2p}	Si _{2p}	Traces
Position (eV)	533	400	348	285	201	103	-
Neuf	18,2	4,3	0,45	68,9	0,91	1,0	0,2
70 °C immersion	31,3	3,2	3,1	39,2	0,1	12,5	2,0
70 °C 95 %RH	31,2	3,2	3,0	39,1	0,2	12,4	1,9

TABLEAU 4.7 – Ratios des éléments chimiques des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.

Ratio	O/C	N/C	Cl/C	Si/C	Ca/C
Neuf	0,26	0,06	0,013	0,08	0,007
70 °C immersion	0,79	0,08	0,004	0,32	0,04
70 °C 95 %RH	0,80	0,08	0,005	0,32	0,08

Des variations dans les proportions d'éléments sont remarquables suite aux deux types de vieillissement hygrothermique. Nous observons d'une part, une diminution des proportions de carbone, azote et chlore, que nous associons à la dégradation de la matrice. D'autre part, une augmentation des proportions d'oxygène, silicium, calcium et des impuretés est notable. Ceci laisse supposer une absorption de molécules d'eau, une oxydation mais aussi une migration en surface et un dépôt de particules, en immersion et sous air humide. Afin de préciser nos observations, un focus est fait sur les spectres hautes résolutions de C_{1s} , O_{1s} et N_{1s} , dont les groupements fonctionnels et leurs proportions sont donnés dans le Tableau 4.8. Le pic C_{1s} des échantillons neufs est ajusté avec cinq composantes : 1) $\underline{C=C}$ et $\underline{C-Si}$, 2) $\underline{C-C}$, 3) $\underline{C-O}$ et $\underline{C-N}$, 4) $\underline{C-Cl}$, 5) $\underline{COO-C}$ et $\underline{CON-C}$. Le pic O_{1s} est ajusté avec deux composantes : 6) $\underline{-(C=O)-O}$, $\underline{C-O-C}$, $\underline{C-OH}$, $\underline{-(C=O)-N}$, $\underline{Si-O-Si}$, 7) $\underline{-(C=O)-O}$. Le pic N_{1s} est ajusté avec deux composantes : 8) $\underline{C-N}$, 9) $\underline{(C=O)-N}$.

TABLEAU 4.8 – Proportions de groupes fonctionnels (%) des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement (250 jours) et du plasma.

C_{1s} : 1) $\underline{C=C}$ et $\underline{C-Si}$, 2) $\underline{C-C}$, 3) $\underline{C-O}$ et $\underline{C-N}$, 4) $\underline{C-Cl}$, 5) $\underline{COO-C}$.

O_{1s} : 6) $\underline{-(C=O)-O}$, $\underline{C-O-C}$, $\underline{C-OH}$, $\underline{-(C=O)-N}$, $\underline{Si-O-Si}$, 7) $\underline{-(C=O)-O}$.

N_{1s} : 8) $\underline{C-N}$, 9) $\underline{(C=O)-N}$.

Groupes	C_{1s}				
	1	2	3	4	5
Position (eV)	284,5	285,4	286,4	287,7	288,7
Neuf	58,9	19,2	12,6	5,1	4,2
70 °C immersion	37,7	11,1	35,7	11,3	4,3
70 °C 95 %RH	52,6	16,5	20,6	7,0	3,2

Groupes	O_{1s}		N_{1s}	
	6	7	8	9
Position (eV)	532,4	533,4	399,1	400,5
Neuf	72,4	27,6	95,6	4,4
70 °C immersion	58,1	41,9	92,8	7,2
70 °C 95 %RH	54,4	45,6	91,0	9,0

Sur les pics C_{1s} , dont les spectres hautes résolutions sont donnés dans la Figure 4.24, la diminution des proportions de $\underline{C-C}$ ($n^{\circ}2$) et l'augmentation des proportions de $\underline{C-O}$ et $\underline{C-N}$ ($n^{\circ}3$) sont reliées à l'absorption de molécules d'eau (Xiao et al., 1997), plus importante en immersion. Ces variations pourraient également être dues à l'oxydation, principalement sous forme d'hydroxyle ou d'éther. Par ailleurs, l'immersion fait apparaître la bande du satellite shake up $\pi-\pi^*$ à 292,8 eV, visible sur la Figure 4.24. Cette bande, représentative des structures aromatiques ou graphitiques, est peu ou non détectable dans des matrices époxy sans fibres (Mackie et al., 1998; Gravis et al., 2020b; Wang et al., 2005). Puisqu'elle n'est pas présente sur le matériau composite neuf, il est très probable qu'elle soit la signature des fibres. Par conséquent, les hydrolyses provoquent des dégradations de la résine lors du vieillissement en immersion, ce qui mène à la mise à nu de fibres de carbone. Sous air humide, les fibres ne subissent pas de mise à nu. En revanche, l'augmentation des proportions de la structure

n°4, contenant la liaison $\underline{C}-\underline{Cl}$ mais possiblement aussi des liaisons contenant de l'oxygène, signifie que des hydrolyses ont tout de même lieu. Cette augmentation est également visible en immersion. Sur les pics O_{1s} , la décroissance des groupes $-(\underline{C}=\underline{O})-\underline{O}$, $\underline{C}-\underline{O}-\underline{C}$, $\underline{C}-\underline{O}\underline{H}$, $-(\underline{C}=\underline{O})-\underline{N}$ et $\underline{Si}-\underline{O}-\underline{Si}$ (n°6) au profit de $-(\underline{C}=\underline{O})-\underline{O}$ (n°7) est liée à l'oxydation de la surface, plus marquée pour les échantillons en air humide. Sur les pics N_{1s} , bien que le coefficient de sensibilité soit faible et les erreurs plus grandes, une légère augmentation de $(\underline{C}=\underline{O})-\underline{N}$ (n°9) semble se produire, ce qui peut être lié à la formation d'amides.

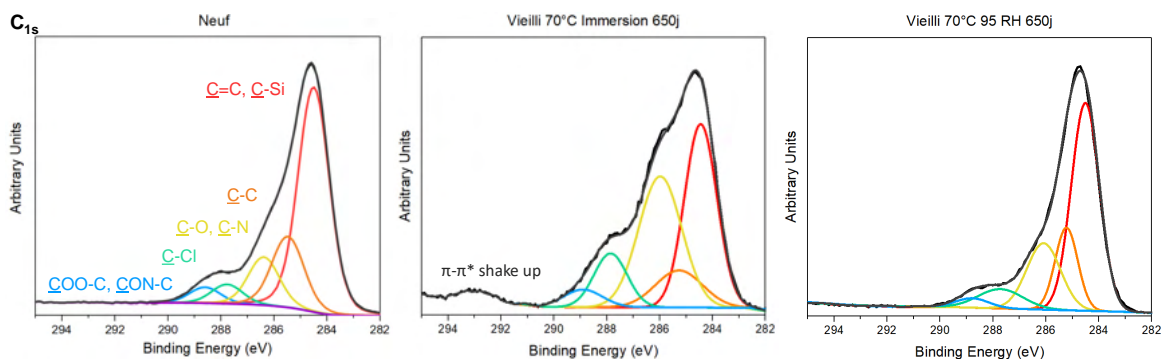


FIGURE 4.24 – Spectres XPS hautes résolutions de C_{1s} des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm en fonction du vieillissement.

Les modifications morphologiques induites par les évolutions chimiques sous air humide à 95%RH sont visualisables sur les images MEB de la Figure 4.25. Les surfaces comportent de nombreuses fissures situées au bord des fibres. Nous observons également des agglomérats fissurés de particules. Les spectres EDS permettent de constater qu'ils sont principalement composés de silicium, oxygène et magnésium.

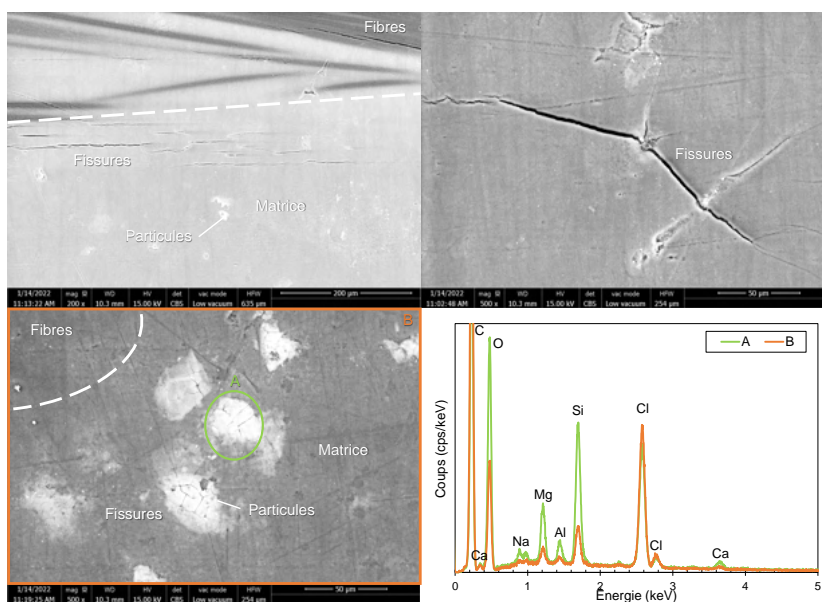


FIGURE 4.25 – Images MEB en électrons rétro-diffusés de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm vieillis à 70 °C 95%RH et spectres EDS associés.

Enfin, la variation de température de transition vitreuse est évaluée sur les échantillons de résines par DSC dans le Tableau 4.9. Comme attendu, la baisse de température de transition vitreuse T_g est d'autant plus importante que le taux d'humidité est haut : $138,0 \pm 0,6$ °C à 85%RH soit une baisse de $-13,6$ °C, $137,1 \pm 0,7$ °C soit une baisse de $-14,5$ °C à 95%RH et $123,2 \pm 0,6$ °C soit une baisse de $-28,4$ °C en immersion (Tableau 4.9).

TABLEAU 4.9 – Évolution de la température de transition vitreuse T_g des résines en fonction du taux d'humidité à 70 °C.

	Neuve	70 °C 85%RH (400j)	70 °C 95%RH (400j)	70 °C immersion (400j)
T_g (°C)	$151,6 \pm 1,2$	$138,0 \pm 0,6$	$137,1 \pm 0,7$	$123,2 \pm 0,6$

4.7 Effet de l'orientation des fibres et comportement thermo-mécanique

Afin de mettre en évidence l'impact de l'orientation des fibres sur l'absorption d'eau par les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, des éprouvettes sont découpées selon trois directions différentes à la scie diamant. Les éprouvettes notées x sont découpées dans le sens des mèches de fibres visibles en surface, sur le plan X-Y. Les éprouvettes notées y sont découpées dans le sens orthogonal, sur le plan X-Y également. Les éprouvettes notées z sont découpées dans l'épaisseur, sur le plan X-Z. Les éprouvettes x et y ont pour dimensions : $50 \times 10 \times 1,5$ mm³, tandis que les éprouvettes z ont pour dimensions : $50 \times 10 \times 3,5$ mm³. Les éprouvettes x et y présentent leurs faces sur le plan X-Y couvertes de la couche de résine, tandis que les faces sur les plans Y-Z et X-Z sont à nu, du fait des découpes. Les éprouvettes z ont toutes une face sur le plan X-Y couverte de résine et à nu de l'autre côté. La diffusion d'humidité ne sera alors pas symétrique. Les faces sur les plans Y-Z et X-Z sont aussi à nu. La Figure 4.26 permet une visualisation des découpes.

Les courbes gravimétriques des trois types d'éprouvettes sont comparées dans la Figure 4.27 avec celles des échantillons du tissé 3D 9,5mm de $50 \times 50 \times 9,5$ mm³ précédemment étudiés. Ces courbes ne sont ici pas rapportées au taux massique de résine w car il n'est pas connu pour les trois types d'éprouvettes. On peut supposer que l'écart de fraction massique est faible. En rapportant la racine du temps à l'épaisseur, une première pente de sorption similaire aussi bien pour les éprouvettes que pour l'échantillon initial est observée. Les éprouvettes atteignent rapidement un premier palier de sorption M_{inter} : $0,32 \pm 0,02$ % en 4 jours pour x , $0,35 \pm 0,02$ % en 2 jours pour y et $0,31 \pm 0,01$ % en 30 jours pour z , qui est plus épaisse. Ces valeurs sont inférieures à celle de l'échantillon de matériau composite tissé 3D 9,5mm. Il est à noter que les masses à saturation pour l'éprouvette y sont supérieures à celles des éprouvettes x et z . Au bout de 100 jours de vieillissement, les prises de masse sont de $0,42 \pm 0,03$ % pour x , $0,48 \pm 0,04$ % pour y et $0,36 \pm 0,004$ % pour z .

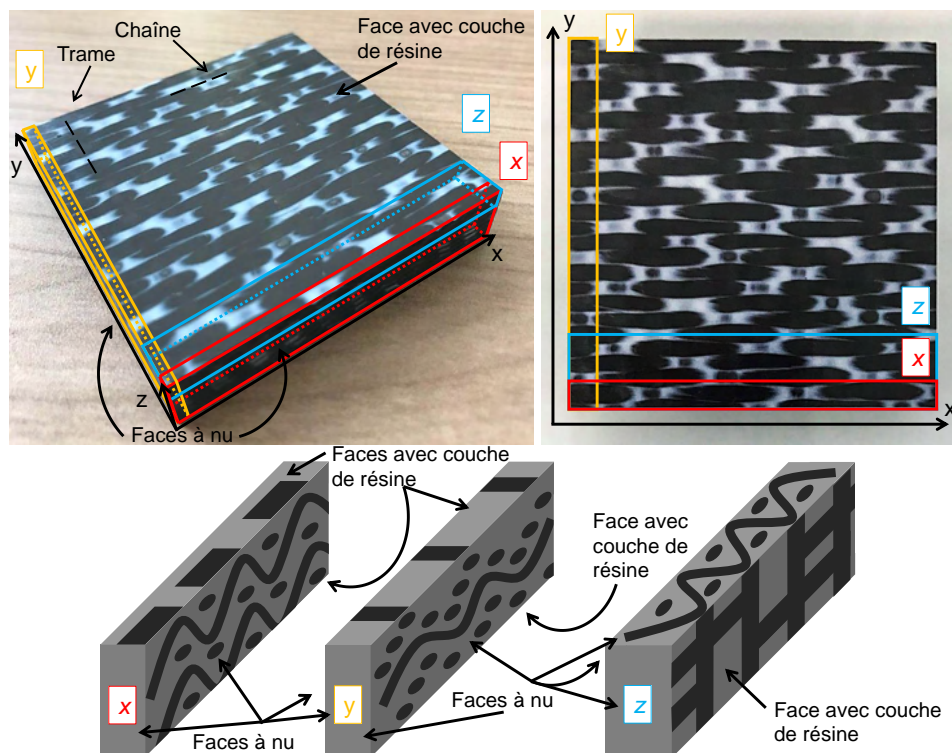


FIGURE 4.26 – Plans des coupes selon les trois directions : x , y et z .

Les surfaces des éprouvettes x et y en contact avec l'eau sont mises à nu suite à la découpe, tandis que pour les éprouvettes z une des surfaces est couverte de résine. A travers l'épaisseur, les mèches de fibres des éprouvettes x sont principalement disposées dans le sens chaîne, c'est-à-dire radialement à la diffusion d'eau. C'est l'inverse qui se produit pour les éprouvettes y où les fibres sont dans le sens trame, c'est-à-dire axiales à la diffusion et peuvent servir de vecteur pour l'eau à travers l'épaisseur. Il est connu que selon leur orientation et leur densité, les fibres peuvent jouer un rôle de barrière ou au contraire de vecteur pour l'humidité. Effectivement, plusieurs auteurs observent que leurs éprouvettes de matériaux composites UD correspondant à la diffusion de l'eau dans la direction axiale des fibres atteignent des niveaux de diffusion plus élevés que ceux où les fibres sont dans la direction radiale (Choi and Ahn, 2001; Rocha et al., 2017a; Grammatikos et al., 2015). Les éprouvettes y ayant été découpées dans le sens orthogonal des mèches de fibres, celles-ci les traversent alors dans le sens de l'épaisseur. Les molécules d'eau pourraient alors diffuser à travers l'épaisseur de l'éprouvette grâce à ces mèches transversales. Pour les éprouvettes x , découpées dans le sens longitudinal, les mèches sont dans le sens de la longueur et favoriseraient moins l'absorption des molécules d'eau dans l'épaisseur. Enfin, les éprouvettes z découpées dans l'épaisseur des échantillons de $50 \times 50 \times 9,5$ mm³ ont une prise en eau plus lente et plus faible, malgré une première pente de diffusion similaire, qui pourrait être due à la position des fibres semblable à une barrière. Les zones de résine en surface sont par ailleurs très peu nombreuses. Certaines éprouvettes sont alors placées en désorption en étuve à 70 °C après 100 jours d'immersion. Les variations de masse des éprouvettes x et y atteignent un plateau en 19 jours, à respectivement $-0,25 \pm 0,03$ %, $-0,27 \pm 0,005$ %, tandis que les éprouvettes z ont besoin de 46 jours pour atteindre un plateau

à $-0,21 \pm 0,01$ %. Comme pour les échantillons de résine, la désorption permet de mettre en lumière des pertes de masse cachées lors du vieillissement en immersion. La désorption des éprouvettes est beaucoup plus rapide que pour l'échantillon de 50×50 mm. La présence de faces à nu facilite le départ des molécules d'eau mais également des produits d'hydrolyse.

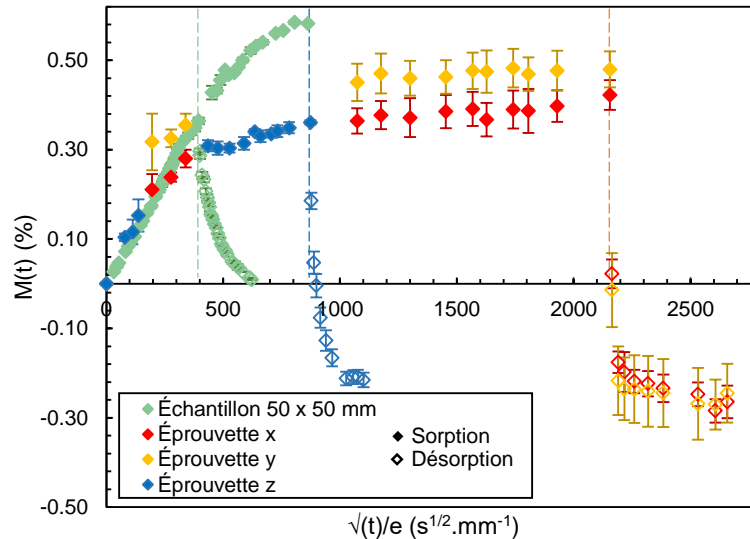


FIGURE 4.27 – Courbes de sorption en immersion à 70 °C du matériau composite tissé 3D 9,5 mm et des éprouvettes qui ont été découpées dedans.

Le comportement thermomécanique des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm avant et après vieillissement en immersion à 70 °C est ensuite suivi, à travers l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' . Les essais sont réalisés en torsion rectangulaire sur un rhéomètre. Les essais de torsion rectangulaire sont effectués de -90 à 200 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/min, une vitesse angulaire de 1 rad/s. La déformation choisie est de 0,2 % pour les éprouvettes x et y ainsi que les éprouvettes de résine, et de 0,03 % pour les éprouvettes z , plus épaisses. Sur l'ensemble de la plage de température, l'essai est effectué dans le domaine linéaire. La Figure 4.28 permet d'observer l'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' des éprouvettes de matériaux composites tissés 3D en fonction du sens des fibres x , y et z , et du vieillissement en immersion. Des échantillons ont aussi été désorbés à 70 °C jusqu'à stabilisation après 100 jours en immersion à 70 °C. Les courbes relatives au module de perte mettent en évidence trois relaxations, la relaxation principale α , la relaxation secondaire β , et une relaxation intermédiaire ω .

A l'état neuf, la température de la relaxation principale α , qui correspond à la signature rhéologique de la température de transition vitreuse T_g , mesurée au maximum de G'' , est située à environ 149 °C pour les trois types d'éprouvettes. Après 100 jours de vieillissement, les pics de relaxations α se décalent à des plus basses températures, se situant à environ 134 °C, soit une chute d'environ 15 °C. Ils s'élargissent et un épaulement apparaît vieillissement au niveau de la relaxation principale. L'épaulement est marqué pour les éprouvettes x et y , par contre il est peu visible pour les éprouvettes z . Les pics des relaxations intermédiaires ω , associées à la présence de contraintes internes, observés entre 10 et 110 °C, se sont atténués

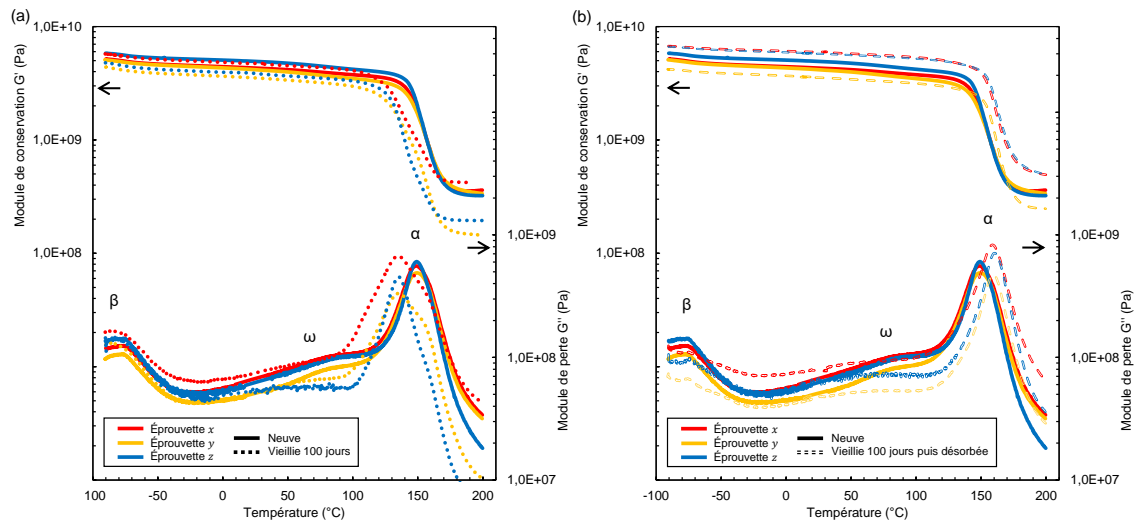


FIGURE 4.28 – Courbes thermomécaniques en torsion rectangulaire des éprouvettes *x*, *y* et *z* de matériaux composites tissés 3D (a) neuves et vieilles en immersion à 70 °C pendant 100 jours, (b) neuves et vieilles en immersion à 70 °C pendant 100 jours puis désorbées à 70 °C.

avec le vieillissement par plastification du composite par l'eau. Les relaxations secondaires β , correspondant à des mouvements moléculaires plus localisés, sont décalées de quelques degrés Celsius selon le type d'éprouvette : $-77,8 \pm 2,7$ °C pour *x*, $-81,1 \pm 0,5$ °C pour *y* et $-82,8 \pm 1,3$ °C pour *z*. Les éprouvettes *z* sont alors légèrement plus rigides. Après 100 jours de vieillissement, l'amplitude des relaxations secondaires β augmente pour les éprouvettes *x* et *y* contrairement aux éprouvettes *z*. Après désorption des éprouvettes à 70 °C (Figure 4.28 (b)), l'analyse rhéologique permet de constater la disparition de l'épaule au niveau des relaxations principales. Un décalage des pics de relaxations α vers 159 °C, soit 10 °C de plus qu'à l'état initial, est aussi remarquable. Les relaxations ω restent semblables par rapport aux échantillons vieillis. Par contre, les relaxations β sont atténuées pour les trois éprouvettes.

Plusieurs temps de vieillissement sont ensuite étudiés sur les éprouvettes de résine de dimensions $50 \times 10 \times 2$ mm³, afin d'observer l'évolution des pics de relaxation avec le temps. La Figure 4.29 permet d'observer l'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' des éprouvettes de résine. Certains échantillons ont également été désorbés à 70 °C jusqu'à stabilisation après 200 jours en immersion à 70 °C. Le module de cisaillement des échantillons de résines G' passe de $1,3 \times 10^9$ Pa à l'état neuf à $6,8 \times 10^8$ Pa après 200 jours de vieillissement. Pour la résine neuve, la température de la relaxation principale α est égale à $153,6 \pm 0,3$ °C. Cette valeur diminue de 18,5 °C après 100 jours de vieillissement puis se stabilise pour atteindre $134,9 \pm 0,5$ °C. Par contre, la largeur du pic de la relaxation α a augmenté au cours du vieillissement avec l'apparition d'un épaule entre 120 et 150 °C à partir de 100 jours de vieillissement. La relaxation ω est également visible, bien que son pic soit difficile à identifier précisément. Elle se décale vers des températures plus faibles au fil du vieillissement. La relaxation β est remarquable à environ -80 °C pour la résine neuve. Son pic s'est amplifié et décalé vers les basses températures pour atteindre $-83,7 \pm 0,8$ °C à partir de 30 jours de vieillissement et ne plus évoluer par la suite. Après désorption à 70

°C, la température de relaxation principale augmente et dépasse la valeur des échantillons neufs, à $156,5 \pm 0,2$ °C. L'épaulement de la relaxation α a également disparu. S'il est difficile d'évaluer l'évolution du pic de relaxation ω , des différences sont remarquables sur le pic de relaxation β . Effectivement, celui-ci se décale à $-84,7 \pm 0,5$ °C et se dote d'un épaulement à environ -50 °C.

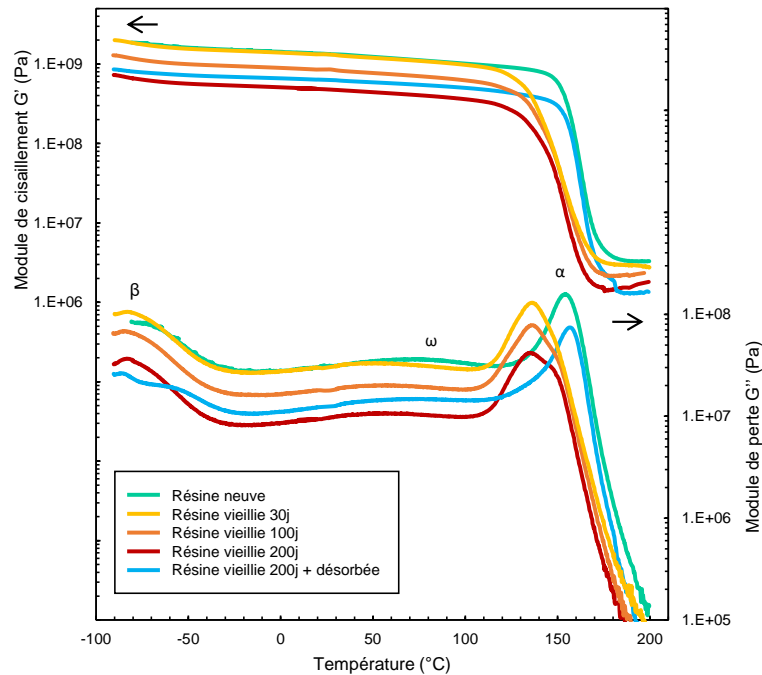


FIGURE 4.29 – Courbes thermomécaniques en torsion rectangulaire des résines neuves et vieilles en immersion à 70 °C durant différentes durées.

Pour De'Nève et Shanahan ainsi que Rocha et al., le décalage du pic de relaxation α suite au vieillissement hygrothermique serait dû à un changement de phase des molécules d'eau non attachées à la structure du polymère. L'existence d'un deuxième pic à des températures similaires à la T_α initiale est liée à la présence de chaînes moléculaires non plastifiées (De'Nève and Shanahan, 1993; Rocha et al., 2017b). Li et al. distinguent trois pics liés à l'absorption d'eau : un épaulement pour la résine époxy sèche aux alentours de la T_α de la résine non vieillie, un épaulement pour la résine plastifiée à l'eau à une température plus basse, et un épaulement d'agrégats d'eau non liée autour de 0 °C (Li et al., 1990). Pour Xiao et Shanahan, ainsi que Wang et al., la chute de la T_α peut également être liée aux coupures de chaînes pouvant se produire lors du vieillissement hygrothermique, et mises en lumière dans cette étude (Xiao and Shanahan, 1998a; Wang et al., 2016). L'élargissement du pic principal montre une distribution hétérogène de la taille des chaînes moléculaires due à l'hydrolyse et à la présence des molécules d'eau dans la structure. Les épaulements observés sont probablement dus à la relaxation de ces petites molécules. Ces épaulements peuvent aussi être attribués à une hétérogénéité du vieillissement des échantillons, avec une partie humide et une partie plus sèche à cœur. Ainsi, ils sont de plus en plus prononcés au fil du vieillissement des éprouvettes de résine. Du côté des éprouvettes de matériaux composites toutes vieilles 100 jours, les

épaulements sont plus accentués pour les éprouvettes x et y , dont les prises en masse, ici non rapportées à la fraction massique de résine, valent $0,48 \pm 0,04$ %. Ils sont atténués pour les éprouvettes z qui ont les prises en masse les plus faibles ($0,36 \pm 0,004$ %).

Lors de la désorption, les molécules d'eau s'évaporent et la partie humide sèche, ce qui provoque la disparition de l'épaulement (Gaussens, 2010). L'augmentation de la température de relaxation α suite à la désorption des éprouvettes a déjà été observée dans la littérature. Elle peut provenir de la post-réticulation de la matrice époxy. Celle-ci peut être provoquée par une réorganisation structurale. Pour Zhou et Lucas, la plastification de la résine provoque une post-réticulation. Les molécules d'eau brisent les liaisons O-H intermoléculaires, ce qui provoque la chute de la rigidité du polymère et l'augmentation de la mobilité des macromolécules. Cette mobilité permet aux sites macromoléculaires n'ayant pas pu réagir, faute de mobilité, de se déplacer et de réticuler (Zhou and Lucas, 1999b). Cette augmentation pourrait aussi être associée à une rigidification par oxydation du matériau. Les relaxations ω correspondent à la présence de contraintes internes dans les échantillons. Elles peuvent s'être formées lors de la réticulation des pièces, en cas de refroidissement rapide. Effectivement, des écarts thermiques peuvent exister entre la surface et le cœur de l'échantillon, les couches supérieures ayant été contractées en premier lors du refroidissement (Nassiet et al., 2006). Les contraintes internes sont réduites par la relaxation de contraintes provoquée par la pénétration des molécules d'eau qui provoquent la rupture des liaisons faibles inter-moléculaires. Enfin, l'augmentation de l'amplitude de la relaxation β pour les éprouvettes x et y avec le vieillissement est le signe d'une plus grande mobilité moléculaire à très faible échelle de la structure chimique due à la plastification du composite par l'eau. Le décalage de la relaxation β à des températures plus basses avec le vieillissement a déjà été observé par Adams et Singh ainsi que Startsev et al. (Adams and Singh, 2001; Startsev et al., 1987). La présence de molécules d'eau dans la structure du polymère diminue sa mobilité. A basse température, les volumes libres se réduisent. Les molécules d'eau laissent moins d'espace aux macromolécules pour se déplacer, ce qui provoque une rigidification du système. Les prises en eau les plus faibles, c'est-à-dire celles des éprouvettes z , sont associées aux chutes de T_β les plus faibles. En revanche, les pics n'ont pas repris leur forme initiale suite à la désorption. Une atténuation de leur amplitude est tout de même notable, et est associée à une perte de mobilité due à la réorganisation moléculaire qui semble correspondre à une rigidification.

4.8 Conclusion

Pour conclure, les cinétiques de diffusion des matériaux composites tissés 3D et de leur résine ont été mesurées par gravimétrie en fonction de divers conditionnements de vieillissement hygrothermique. Le comportement de sorption se présente sous forme d'une diffusion rapide aux temps courts suivi d'une diffusion plus lente. La saturation n'a été atteinte pour aucun conditionnement et aucun type d'échantillon durant la durée de l'expérience. Des différences dans la cinétique de diffusion sont perceptibles selon l'épaisseur et l'architecture des tissages. En effet, les échantillons avec les plus importants nombres de couches de mèches de fibres par millimètre et les mèches les plus fines ont les coefficients de diffusion et les variations de

masse au palier M_{inter} les plus faibles. Ces couches de fibres semblent agir comme barrière à la diffusion des molécules d'eau. Lorsque le nombre de couches par millimètre est plus faible, les coefficients de diffusion et les M_{inter} peuvent néanmoins être plus importants que ceux des échantillons de résine. Les fibres semblent alors jouer le rôle de vecteur de diffusion, jusqu'à un certain seuil. La température de vieillissement en immersion provoque l'augmentation du coefficient de diffusion aux temps courts, comme il a été constaté dans de nombreuses publications. Cependant, les différents coefficients de diffusion en fonction de la température ne suivent pas la loi d'Arrhenius, montrant un changement dans l'énergie d'activation E_a à partir d'une certaine température comprise entre 70 et 80 °C. Au-dessus de 70°C, la cinétique d'absorption d'eau semble plus importante que les pertes de masse liées à l'hydrolyse et la migration de particules.

Le vieillissement en immersion provoque diverses évolutions des matériaux composites tissés 3D et des résines. Ainsi, des fissures et le lessivage de la matrice provoqués par l'endommagement par hydrolyse et oxydation se produisent en surface. Une migration et un dépôt de particules en surface sont aussi observés. L'absorption d'humidité, l'hydrolyse, l'oxydation, et la migration de particules sont confirmées par spectroscopie IRTF, EDS et XPS. La conséquence de ce vieillissement est la chute de la température de transition vitreuse T_g d'environ 14 °C après 400 jours en air humide à 70 °C et d'environ 28 °C après 400 jours en immersion à 70 °C pour les échantillons de résine. La T_g se rapproche alors de la température d'utilisation, égale à 120°C. Il est aussi possible d'observer que la chute de la T_g s'intensifie au-delà du 200^{ème} jour de vieillissement. Par désorption, il apparaît des pertes de masses et la prise en eau diffère donc de la prise en masse mesurée. Les mesures de prise en eau par gravimétrie sont donc imparfaites. La prise en masse liée à l'eau est contrebalancée par des pertes de masses, présentes, bien que masquées sur les courbes gravimétriques. Bien que les matériaux présentent des sorption duales, la modélisation par Dual Fick ou Carter et Kibler serait incorrecte, car ils ne prennent pas en compte les endommagements irréversibles pouvant se produire lors du vieillissement hygrothermique.

Les effets de l'humidité sont ensuite étudiés, avec comme objectifs de comparer les effets du conditionnement en immersion à ceux du conditionnement en air humide. Les coefficients de diffusion aux temps courts en immersion et sous air humide sont similaires pour les résines tandis qu'ils sont plus importants en immersion que sous air humide pour les matériaux composites. Dans tous les cas, l'immersion permet d'atteindre des prises en masse plus élevées. L'analyse chimique par XPS des matériaux permet d'observer des absorptions de molécules d'eau moins marquées sous air humide. De l'hydrolyse est observée bien qu'elle soit inférieure à celle observée en immersion. Les fibres ne subissent d'ailleurs pas de mise à nu. En revanche, l'oxydation est plus importante sous air humide. De plus, la migration de particules à base de silicium semble également se produire comme il est possible de l'observer par MEB/EDS.

Enfin, la dernière étude porte sur le comportement thermomécanique des matériaux composites tissés 3D 9,5 mm, découpés selon trois directions, et des résines en fonction du vieillissement en immersion. Pour tous types d'échantillons, la présence de molécules d'eau dans le système provoque une chute de T_α d'environ 15 °C ainsi que l'apparition d'un épaulement sur le pic de relaxation α après 100 jours en immersion à 70 °C. Cet épaulement est particu-

lièrement marqué chez les éprouvettes x et y . L'atténuation des pics de relaxation ω est liée à la relaxation de contraintes provoqués par la rupture des liaisons faibles par les molécules d'eau. Ces molécules d'eau induisent également une diminution de la mobilité des macromolécules lorsque les températures sont négatives, ce qui se traduit par une chute de T_β de 2 à 8 °C et de l'amplitude de la relaxation β . Le vieillissement hygrothermique provoque ainsi la chute des propriétés mécaniques des matériaux composites tissés 3D et des résines. Enfin, une post-réticulation suite à la désorption semble s'être opérée puisque le pic de relaxation α se décale à des températures supérieures à celles du pré-vieillissement.

Caractérisation de l'état de surface des matériaux composites tissés 3D

Sommaire

I État et traitements de surface : état de l'art	130
5.1 Généralités sur l'adhésion	130
5.1.1 Définition de l'adhésion	130
5.2 Traitements de surface	133
5.2.1 Généralités	133
5.2.2 Traitements de surface par plasma	135
5.2.3 Présentation des plasmas atmosphériques	137
5.2.4 Modification des surfaces	139
II Effets des traitements de surface sur les matériaux composites tissés	
3D : étude expérimentale	143
5.3 Étude comparative des traitements de surface sur échantillons neufs	144
5.3.1 Présentation des traitements de surface	144
5.3.2 Apports et comparaisons des traitements de surface	150
5.3.3 Discussion	160
5.4 Apports du traitement plasma atmosphérique sur échantillons vieillis : comparaison aux échantillons neufs	160
5.4.1 Topologie	161
5.4.2 Chimie de surface	162
5.4.3 Discussion	165
5.5 Conclusion	167

Dans un contexte où il est important de réparer efficacement les structures aéronautiques en matériau composite à matrice organique, le développement de réparations collées durables devient essentiel. Néanmoins, ces réparations collées nécessitent une maîtrise de l'assemblage, de l'interface et de son cycle de fabrication. C'est un fait confirmé dans plusieurs publications qu'un bon collage et un bon état de surface contrôlé sur une structure saine sont les garants d'une durabilité grandement améliorée sous des contraintes environnementales sévères telles que l'humidité et la température (Baker et al., 2004; Baker et al., 2015; Collombet et al., 2015; Wang and Gunnion, 2008; Cognard, 2006). Dans ce travail, la structure n'est plus saine du fait de son vieillissement. Il devient alors primordial d'étudier son état de surface, sa chimie de surface et sa rugosité, mais aussi de l'améliorer pour effectuer un collage efficace (Préau, 2016).

Cette étude passe par la caractérisation de la chimie de surface, de la morphologie de surface, de la topologie et de la mouillabilité. Il est donc important de connaître les phénomènes physiques, chimiques, électriques et mécaniques qui régissent l'adhésion entre la surface du substrat et la colle. La première partie du Chapitre propose ainsi un état de l'art sur les théories de l'adhésion et les traitements de surface.

La deuxième partie porte sur les effets de traitement de surface. Dans un premier temps, trois traitements de surfaces (sablage, ponçage, plasma atmosphérique) sont effectués sur des échantillons neufs, et comparés à un état de réception « neuf, non traité », simplement dégraissé à l'éthanol. Pour cette étude, les échantillons sont des matériaux composites tissés 3D d'une épaisseur de 11 mm. Dans un second temps, l'étude est approfondie sur le plasma atmosphérique afin d'étudier ses effets sur des surfaces neuves et vieilles de matériaux composites tissés 3D d'une épaisseur de 9,5 mm, dans une optique d'amélioration des réparations collées. Cette partie a donc pour objectif d'étudier les apports du plasma atmosphérique sur les surfaces de matériaux composites vieillis dans une perspective de réparation par collage. Leurs morphologies, rugosités et chimies de surface sont comparées. Les altérations du vieillissement, et les effets du plasma sur les matériaux sont couplés.

I État et traitements de surface : état de l'art

5.1 Généralités sur l'adhésion

Dans le domaine du collage, la compréhension des phénomènes d'adhésion et leurs mécanismes est essentiel car une adhésion optimale est requise afin de consolider la structure à réparer.

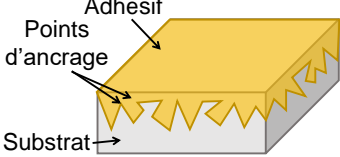
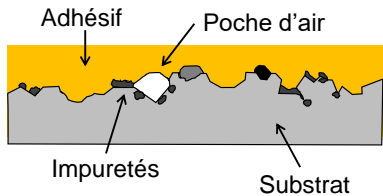
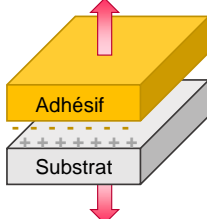
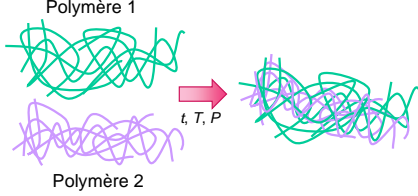
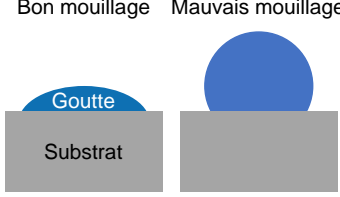
5.1.1 Définition de l'adhésion

L'adhésion découle de l'ensemble des liaisons physico-chimiques (Van der Waals, électriques, électrostatiques, dipolaires, covalentes, ioniques, etc) pouvant s'établir à l'interface de deux corps en contact. L'adhésion est de nature atomique ou moléculaire. Elle est limitée à l'interface entre deux matériaux. Il n'existe pas de définition universelle de l'adhésion mais plusieurs théories permettant d'appréhender l'adhésion de différents points de vue.

5.1.1.1 Théories de l'adhésion

Les principales théories de l'adhésion sont données par ordre chronologique dans le Tableau 5.1. Certaines d'entre-elles sont par la suite détaillées.

TABLEAU 5.1 – Principales théories de l'adhésion

Théorie	Auteurs et dates	Idée principale	
Ancrage mécanique	(McBain and Hopkins, 1925)	L'augmentation de la surface de contact substrat/adhésif liée à la rugosité des substrats conduit à l'augmentation de l'adhérence (Rives, 1999).	
Couche de faible cohésion	(Bikerman, 1968)	Postulat de l'existence d'une interphase à cause de la présence d'une couche de faible cohésion formée par des poches d'air ou la présence d'impuretés dans l'adhésif. La résistance à la rupture de l'assemblage collé dépend de cette interphase.	
Électrostatique	(Deryaguin and Krotova, 1948)	Existence de charges de signe opposé à l'interface. Assimilation du système à un condensateur plan.	
Diffusion et interdiffusion	(Voyutskii, 1963)	Postulat de l'existence d'une interphase. L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules de chacun des matériaux.	
Adsorption et mouillabilité	(Sharpe and Schonhorn, 1963)	L'adhésion ne pourra être obtenue que si un contact intime entre adhérent et adhérent est établi. Les forces intermoléculaires et interatomiques sont responsables de l'adhésion.	
Rhéologique	(Gent and Schultz, 1972)	L'énergie de séparation ou adhérence est la somme de différentes énergies dissipées au cours du test de rhéologie (déformations viscoélastique, dissipation moléculaire).	
Moléculaire	(Ahagon and Gent, 1975; Vallet, 1988)	L'adhésion est due à l'existence de liaisons chimiques à l'interface.	

Ancrage mécanique. D'un point de vue mécanique, pour McBain et Hopkins, l'interconnexion entre le substrat et l'adhésif est assurée par des ancrages mécaniques qui se forment lors de la réticulation. Une bonne pénétration par capillarité de l'adhésif dans les microcavités, les porosités et les irrégularités du substrat augmentent l'ancrage mécanique. Une surface rugueuse favorise une bonne adhésion en présence d'un bon mouillage (McBain and Hopkins, 1925). En revanche, une trop grande rugosité peut entraîner la formation de bulles d'air entre la colle et le substrat et ainsi provoquer un mauvais mouillage comme schématisé sur la Figure 5.1. De surcroît, ces bosses et creux peuvent créer des zones d'amorçage de fissures. C'est pourquoi on met en place des traitements de surface afin d'augmenter les surfaces de contact.

Théorie moléculaire. Vallet explique l'adhésion d'un aspect chimique par les liaisons intermoléculaires et interatomiques entre l'adhésif et les substrats (liaisons de Van der Waals à 90% mais aussi liaisons hydrogènes, liaisons covalentes et liaisons ioniques). L'énergie de ces liaisons de Van der Waals sont faibles mais leur nombre explique l'adhésion (Vallet, 1988). Cette théorie suggère que la distance nécessaire pour que l'adhésion existe entre le substrat et l'adhésif ne peut pas dépasser la distance d'interaction. En cas de rugosité, inévitable pour tout type de surface, cette condition induirait que la surface de collage effective soit faible si l'adhésif ne peut pénétrer dans ces irrégularités. Ceci introduit la notion de mouillage de l'adhésif liquide sur la surface. D'où la théorie de l'adsorption qui introduit cette notion de mouillage (Gros, 2006).

Mouillabilité et adhésion. La théorie la plus acceptée est celle de Sharp et Schonhorn (Sharpe and Schonhorn, 1963), portant sur l'adsorption thermodynamique et la mouillabilité. Le critère d'adhésion est un critère de mouillabilité de l'adhésif sur la surface du substrat. Il s'agit de la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface, qui peut être caractérisé par l'angle de contact entre le liquide et le substrat (Figure 5.1).

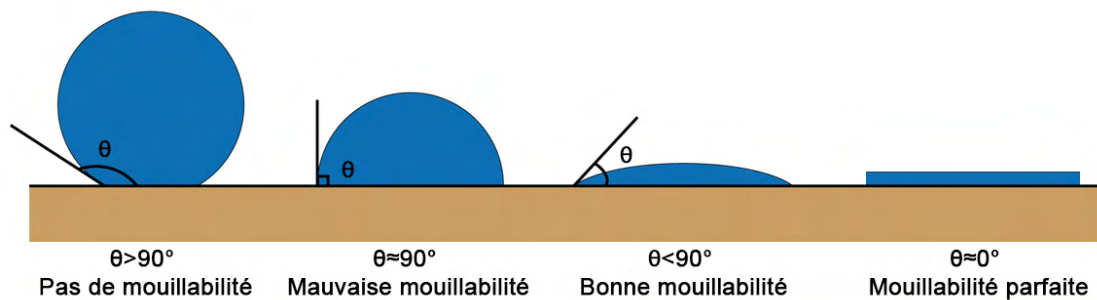


FIGURE 5.1 – Notion de mouillabilité.

Des interactions intermoléculaires et interatomiques de faible énergie et de courte portée se créent entre l'adhésif et le substrat favorisant l'adhésion : liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, autres. Une goutte en contact avec une surface plane et lisse adopte une conformation qui minimise l'énergie du système et fait intervenir les forces décrites sur la Figure 5.2.

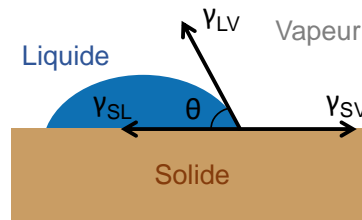


FIGURE 5.2 – Goutte en contact d’une surface plane.

L’équilibre thermodynamique du système est décrit par l’équation de Young suivante (Baldan, 2012) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos\theta \quad (5.1)$$

Avec θ l’angle de contact, γ_{SV} l’énergie libre de l’interface solide-vapeur, γ_{SL} l’énergie libre de l’interface solide-liquide, γ_{LV} et l’énergie libre de l’interface liquide-vapeur.

Plus l’angle de contact est faible, plus la mouillabilité est grande. Le travail thermodynamique réversible d’adhésion – ou travail de Dupré – s’écrit (Baldan, 2012) :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.2)$$

Avec W_a le travail nécessaire pour séparer d’une unité de surface les deux phases en contact.

On peut déduire l’équation de Young-Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV} \times (1 + \cos\theta) \quad (5.3)$$

Plus l’énergie d’adhésion est élevée, plus le mouillage est important (Awaja et al., 2009).

5.2 Traitements de surface

5.2.1 Généralités

Pour toute problématique de réparation ou d’assemblage collé, l’adhésif est choisi en fonction des substrats et des patches, mais également selon le procédé de collage. En dépendent les traitements de surface à réaliser avant collage, les proportions de colle, les temps et températures de réticulation, etc. Par définition, un traitement de surface est une modification structurale superficielle des surfaces qui n’est pas, en général, homogène suivant l’épaisseur (norme *NF A91-010 : Revêtements métalliques et traitements de surface des métaux - Terminologie - Classification - Symbolisation*). L’objectif est de modifier superficiellement les caractéristiques d’un matériau pour lui transmettre des propriétés supplémentaires sans modifier les propriétés de volume. Dans le cas du collage, son rôle est d’améliorer l’état de surface du substrat avant collage en retirant les contaminants et en augmentant

l'énergie de surface, afin d'accroître le mouillage des surfaces pour ainsi optimiser l'adhésion de l'assemblage et ses propriétés (Préau, 2016).

Il existe de nombreux traitements de surfaces différents, avec différents avantages et inconvénients, différents coûts, différentes propriétés et différentes applications. Leurs objectifs principaux sont de retirer les contaminants et d'augmenter l'énergie de surface. Ils sont répartis en trois principaux groupes (Bréthous, 2013; Nečasová et al., 2019) :

- **Traitements mécaniques** : Ils permettent de modifier la surface et favoriser l'ancrage mécanique de la colle par augmentation de la surface de contact. On combine un durcissement superficiel, une modification structurale et l'introduction de contraintes résiduelles de compression grâce à une déformation plastique hétérogène à la surface des composants mécaniques. Le sablage, le grenailage, le polissage, le ponçage abrasif ou encore la texturation jet d'eau abrasif sont des traitements de surface mécaniques qui modifient l'ancrage mécanique en abradant la surface (Kumosa et al., 2002; Dhanawade and Kumar, 2019).
- **Traitements chimiques** : Ils permettent, pour certains d'éliminer les couches d'oxydes qui se forment à la surface, pour d'autres de greffer des groupes polaires en surface. Si le traitement a lieu sur des polymères ou des composites à matrice organique, il faut choisir un solvant qui ne les dégradera pas. Parmi les solvants utilisables pour le traitement des polymères, on retrouve : les solutions à base d'eau oxygénée, de dichlorométhane, d'acide sulfurique, de chlorure de calcium, de permanganate de potassium (Elsaka, 2013; Miyazaki et al., 2017; Siau et al., 2004). Sur les métaux, l'objectif est de créer une couche d'oxyde à la surface par application d'un courant électrique. Par exemple, les anodisations phosphorique ou sulfurique sur l'aluminium sont des traitements chimiques (Bréthous, 2013; Kang et al., 2017). L'adhésion augmente grâce à la formation de pores en surface. Le dégraissage par solvants fait également partie des traitements chimiques. Il est envisageable sur les polymères et composites s'il n'est pas soluble avec ces derniers.
- **Traitements physiques** : Ces types de traitements connaissent un essor grâce à leur faible utilisation de solvants. Le plasma notamment, est un traitement de surface physique qui consiste en un bombardement de la surface par des espèces ou des faisceaux de haute énergie. Ce procédé – de plus en plus utilisé en aéronautique car respectueux de l'environnement et non toxique pour les opérateurs – est décrit plus précisément par la suite (Schutze et al., 1998). Le traitement laser et le traitement à la flamme font également partie des traitements physiques (Li et al., 2018; Kim et al., 2011a).

Pour cette thèse, nous étudions les apports de traitements plasma sur des matériaux composites. En effet, ces traitements de surface connaissent un essor dans l'industrie, depuis la mise en place de normes environnementales de plus en plus strictes. On peut par exemple citer la réglementation REACH (*Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals*), entrée en vigueur le 1er juin 2007 (Bres, 2017).

5.2.2 Traitements de surface par plasma

Les plasmas sont des traitements physiques utilisés dans de nombreux procédés de modification des matériaux : traitements de surface, destruction des déchets, traitements de gaz, synthèse chimique, usinage, etc (Schutze et al., 1998).

5.2.2.1 Définitions

Introduit en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir, le terme « plasma » désigne un gaz ionisé, composé de particules : électrons, ions et atomes neutres, dans des états fondamentaux et excités (Langmuir, 1928). Cet état a déjà été décrit dans le passé, en 1879, par le physicien britannique William Crookes, comme « un monde où la matière peut exister dans un quatrième état », aux côtés des états solide, liquide et gazeux.

D'un point de vue macroscopique, le plasma est électriquement neutre, mais il contient des porteurs de charges libres et est conducteur électrique. On génère un plasma en appliquant de l'énergie à un gaz pour réorganiser la structure électronique des particules, ce qui a comme conséquence de les exciter. Cette énergie peut être amenée par une source de chaleur, un courant électrique ou des radiations électromagnétiques (Tendero et al., 2006; Bres, 2017). Le champ électrique transmet l'énergie aux électrons du gaz, qui sont les particules chargées les plus mobiles. L'énergie électronique est transmise aux particules neutres par collisions. Il existe deux types de collisions qui suivent des lois probabilistes (Gravis, 2019) :

- Collisions élastiques : Elles ne changent pas l'énergie interne de la particule neutre mais elles augmentent légèrement son énergie cinétique ;
- Collisions inélastiques : Quand l'énergie électronique est suffisamment haute, elles modifient la structure électronique des charges neutres. Elles résultent en la création de particules excitées ou d'ions si les collisions sont suffisamment énergétiques ;

Les principales réactions entre particules pouvant intervenir dans le plasma sont résumées dans le Tableau 5.3.

TABLEAU 5.2 – Principales réactions entre particules pouvant intervenir dans le plasma.

<u>Excitation :</u> Création d'un atome excité dans un état instable qui se désexcite en émettant un photon.	$A + e^- \rightarrow A_i + e^-$ $A_i \rightarrow A_j + h\nu_{ij}$
<u>Atomes métastables :</u> Création d'un atome excité dans un état d'énergie métastable.	$A_m + e^- \rightarrow A^* + e^-$
<u>Ionisation par collision électronique :</u> Création d'un cation ; cette réaction entretient l'état plasmique du gaz.	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$ $A_m + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
<u>Réaction de recombinaison :</u> Création d'un atome neutre ; l'excédent d'énergie est évacué par l'émission d'un photon.	$A^+ + e^- \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$
<u>Dissociation par impact électronique :</u> Dissociation d'une molécule par collision ; dissociation ionisante ; recombinaison dissociative.	$AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ $AB + e^- \rightarrow A + B^+ + 2e^-$ $AB^+ + e^- \rightarrow A + B^*$

5.2.2.2 Catégories de plasmas

Les plasmas peuvent être classés en trois grandes catégories, selon leur température, leur énergie électronique kT_e , leur densité électronique n_e , leur degré d'ionisation α . Nous distinguons les plasmas chauds, les plasmas thermiques et les plasmas froids.

- Les **plasmas chauds** sont des plasmas fortement ionisés, avec une température très importante de l'ordre de 10^8 °C et une pression élevée augmentant les collisions entre les différentes particules. Le degré d'ionisation est proche de $\alpha \approx 1$. Les ITER et les processus de fusion sont des plasmas chauds.
- Les **plasmas thermiques**, aussi appelés plasmas à l'équilibre thermodynamique ou « plasmas LTE » (*local thermodynamic equilibrium*), atteignent des températures frôlant les 3000 °C avec un degré d'ionisation élevé $\alpha > 10^{-4}$. On citera comme illustration les arcs et les torches, utilisés en métallurgie.
- Enfin les **plasmas froids**, ou plasmas hors équilibre thermodynamique « plasma non-LTE », sont caractérisés par une température proche de la température ambiante (25-400 °C). Ils sont peu ionisés, avec un degré d'ionisation $\alpha < 10^{-4}$. Les décharges Corona, les barrières diélectriques ou les jets de plasmas sont des exemples de plasmas froids (Schutze et al., 1998).

Selon la pression et la tension d'amorçage du plasma froid, on distingue les plasmas froids à basse pression et les plasmas froids à pression atmosphérique. Le traitement à basse pression permet d'améliorer de façon significative l'adhésion de surface des collages. Mais il est plus compliqué à mettre en œuvre, notamment sur de grandes surfaces. A contrario, les plasmas atmosphériques ne nécessitent pas d'enceinte à vide. Ils sont alors faciles à mettre en œuvre

pour des réparations collées « in-situ », sur de grandes surfaces ou sur des pièces complexes (Katnam et al., 2013).

Les matériaux de l'étude apportent deux verrous. De par leur matrice organique, ils sont sensibles à la chaleur. Par ailleurs, ils composent les aubes et carters fan, des pièces de grande taille ne pouvant pas être décrochées et nécessitant des réparations in-situ. De ce fait, nous approfondissons par la suite sur les plasmas atmosphériques.

5.2.3 Présentation des plasmas atmosphériques

Il existe plusieurs critères pour classer les équipements de plasmas atmosphériques. Selon le mode d'excitation de leur source, nous distinguons les décharges continues et basses fréquences, les radio-fréquences, ainsi que les micro-ondes. Il est aussi possible de les classer selon le montage de leurs électrodes. En effet, lorsque le plasma entre les électrodes est directement en contact avec la surface des matériaux, il s'agit de plasmas directs. C'est le cas des décharges Corona ou des décharges à barrière diélectrique (DBD). Avec les plasmas indirects ou de post-décharge, le plasma généré dans le réacteur est soufflé sur le substrat à l'aide d'un flux gazeux. Ils permettent de traiter des pièces aux formes complexes. Bien qu'il en existe plusieurs types, le principe reste le même : un arc électrique est généré entre deux électrodes métalliques, généralement concentriques, entre lesquelles circule un gaz vecteur qui va « souffler » le plasma en dehors du réacteur. Typiquement, les torches et les jets de plasma sont des plasmas indirects.

Voici une liste des principaux montages de plasmas atmosphériques, donc quelques-uns sont schématisés dans la Figure 5.3 :

- La **décharge Corona** est un moyen de traitement classique, très utilisé en industrie. C'est un plasma non-LTE à courant continu pulsé, avec une densité de courant faible. Le dispositif consiste en un fil de cathode et du matériau à traiter en guise d'anode. Les ions positifs sont accélérés vers le fil où les électrons secondaires sont émis et accélérés dans le plasma : ce front mobile d'électrons de haute énergie (environ 10 eV) suivi d'une queue d'électrons de plus basse énergie (environ 1 eV) est appelé micro-arc ou streamer. Des collisions inélastiques se produisent entre ces électrons de haute énergie et des particules lourdes et induisent la formation d'espèces chimiquement réactives. Le volume de plasma est très faible, ce qui induit une faible surface traitée. Pour augmenter cette taille, on peut remplacer le fil de cathode par une électrode plane parallèle à la surface à traiter. Les micro-arcs s'initient toujours au même endroit ce qui provoque un traitement non homogène. La température de la décharge Corona est comprise entre 50 et 400 °C (Tendero et al., 2006; Podgorski et al., 2000).
- La **décharge à barrière électrique (DBD)** permet de régler ce problème d'homogénéité. Le dispositif est composé de deux électrodes métalliques parallèles au plan et séparées de quelques millimètres, dont une est couverte d'une couche diélectrique. La décharge est provoquée par une source sinusoïdale ou pulsée. Le gaz plasma s'écoule alors dans l'espace entre les deux électrodes. La température de la DBD est comprise entre 50 et 400 °C (Kogelschatz, 2003; Schutze et al., 1998).

- Le **jet de plasma à pression atmosphérique** est une torche plasma indirecte froide basse puissance pouvant être basse fréquence ou en radiofréquence. Ce montage est composé d'une cathode concentrique interne reliée à un générateur RF et d'une anode externe en forme de tube reliée à la masse et refroidie à l'eau. Le gaz plasmagène circule entre les deux électrodes. La décharge s'initie entre les électrodes et un jet de plasma est obtenu en sortie de buse. La faible puissance permet de générer une décharge stable tout en évitant la transition vers un régime d'arc. La température du jet est comprise entre 25 et 200 °C (Schutze et al., 1998).
- La **torche plasma froid**, ou plasma d'arc entravé est un dispositif intermédiaire entre la DBD et le jet de plasma, alimenté en courant alternatif, en basse fréquence ou en radiofréquence. La cathode est une aiguille en acier inoxydable placée à l'intérieur d'un cylindre métallique relié à la masse (anode). Un tube isolant est inséré entre la cathode et l'anode afin d'assurer la stabilité et l'homogénéité du plasma. Le gaz plasmagène circule dans le gap entre la cathode et le tube diélectrique. Ce dispositif est alimenté par un courant alternatif où l'arc est constamment allumé puis éteint, ce qui permet d'obtenir un plasma avec une température inférieure à 150 °C, contrairement aux plasmas d'arc soufflé qui fonctionnent en continu et où la température dépasse les 5000 °C.
- Le **stylo plasma** basse fréquence ou radiofréquence est très proche de la torche plasma froid. Il comprend une cathode creuse polarisée insérée dans un tube de quartz. On souffle à l'intérieur de celle-ci non pas un arc électrique mais une décharge à barrière diélectrique (Tendero, 2005).

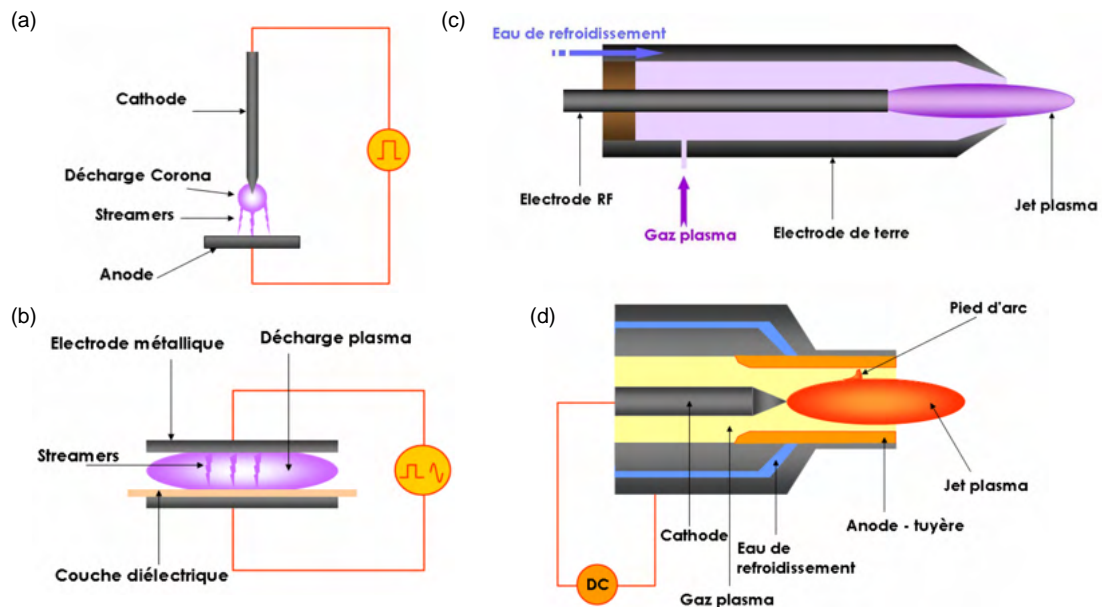


FIGURE 5.3 – Schéma de différents plasmas atmosphériques : (a) Décharge Corona, (b) DBD, (c) Jet de plasma froid, (d) Torche plasma froid (Tendero, 2005).

5.2.4 Modification des surfaces

Les apports des plasmas sur les surfaces polymères sont variés et peuvent se faire à différentes échelles.

5.2.4.1 Nettoyage

Auparavant, on nettoyait les surfaces avec des solvants mais ces derniers posent des problèmes de normes environnementales. Des plasmas ont été développés pour retirer les contaminants, tels que des poussières, de l'huile, des oxydes, ou des agents chimiques et biologiques. Tous les mécanismes de nettoyage ne sont pas identifiés mais ils dépendent de la source plasma. Les espèces métastables (N_2 , He) jouent un rôle déterminant dans la destruction de contaminants, tandis que la température a moins d'influence (Tendero et al., 2006).

5.2.4.2 Modification de la topographie

Certains plasmas atmosphériques permettent la modification de la topographie des polymères et composites. On texture la surface afin d'augmenter la rugosité et l'ancrage mécanique. Au microscope électronique à balayage (MEB), cette augmentation de rugosité se traduit par l'apparition de crevasses, d'agglomérats en surface et de bourrelets (Chen et al., 2008; Luo et al., 2014; Kim et al., 2011a). Les variations de rugosité entre différents échantillons et différents traitements sont mesurables par microscope à force atomique (AFM) ou par profilomètre optique, selon la dimension de la modification topographique provoquée. On constate que la surface non traitée et initialement lisse, se vallonne suite au traitement de surface (Gravis, 2019; Terpilowski et al., 2018).

En effet lors du traitement plasma, il se crée des coupures des chaînes macromoléculaires en surface du matériau polymère. Les atomes et molécules de faible masse moléculaire se retrouvent soit éjectés dans l'air (augmentation de la profondeur des vallées), soit regroupés en agglomérats (augmentation de la hauteur des pics). Sur des polymères thermoplastiques comme le polyéthylène (PE) ou le polyétheréthercétone (PEEK), la décharge de plasma attaque préférentiellement les zones amorphes. Sur une surface non traitée, les cristallites pourraient être cachés par les régions amorphes les plus externes. Après le plasma, ils deviennent visibles et les contaminants sont retirés (Bres, 2017; Luo et al., 2014). Les mêmes augmentations de rugosité suite au traitement plasma sont constatées avec des composites à matrice thermodurcissable comme les époxy (Kim et al., 2011a; Pizzorni et al., 2019; Li et al., 2009; Shao et al., 2017; Kim et al., 2003a).

Le type de plasma employé a un impact plus ou moins important sur la rugosité. Sur du PEEK, le plasma à l'azote est responsable de l'apparition de nanorugosités, absentes sur les échantillons non traités ou traités au plasma à l'air (mélange d'azote et d'oxygène) (Bres, 2017). Sur des matériaux composites carbone/époxy, Pizzorni et al. observent des évolutions de la rugosité quadratique R_q en fonction du type de traitement plasma atmosphérique et des

paramètres de puissance et de durée choisis. Ainsi lorsque ces paramètres sont optimisés, les plasma à l'air et à l'oxygène provoquent une augmentation de R_q , le plasma à l'argon n'induit pas de variation de R_q et le plasma à l'azote mène à sa diminution. Néanmoins, avec tous ces types de plasmas, les surfaces se dotent néanmoins de cratères de taille microscopique (Pizzorni et al., 2019). Leahy et al. constatent que les surfaces de PPS ou de PEEK traitées avec le plasma à l'argon sont moins rugueuse qu'avec le plasma à l'oxygène. En effet, le plasma à l'argon ablate la matrice, tandis que le plasma à l'oxygène micro-grave la surface, laissant cette dernière couverte de cratères uniformes (Leahy et al., 2001).

La variation des paramètres de distance, de puissance et de durée d'exposition ont leur importance dans la mise en place du traitement de surface. Il a été observé que la rugosité augmente avec la durée jusqu'à une valeur saturante. Par ailleurs, une grande puissance, une faible distance et/ou une longue durée vont intensifier le traitement et augmenter la rugosité de l'échantillon (Bres, 2017; Li et al., 2009; Kim et al., 2003a; Williams et al., 2014). En revanche, il existe une limite puisque s'ils provoquent une chaleur trop importante, ils conduisent à des pertes de rugosité liées à des dégradations (Kim et al., 2011a; Shao et al., 2017). Ces endommagements se traduisent par des cratères, des fissurations, des couches supérieures de faible cohésion, la migration et l'agglomération d'oligomères, etc (Görrn and Wagner, 2010). Lorsque la texturation induite par le plasma est contrôlée, elle peut être transformée en motifs réguliers sans dégradation (Lam et al., 2008; Bowden et al., 1999).

5.2.4.3 Activation de surface

Certains plasmas atmosphériques permettent la fonctionnalisation de la surface par une modification de la chimie. La modification de la surface la plus commune chez les polymères est l'oxydation. Les traitements à la flamme, à la décharge Corona et au jet de plasma sont les procédés les plus communément utilisés. Le traitement à la flamme est peu profond, tandis que la décharge Corona et le jet de plasma pénètrent plus, d'après les travaux de Strobel et al. sur du PP et du PET (Strobel et al., 1995).

Un transfert d'énergie de la phase plasma à la surface permet l'activation. Les espèces gazeuses ainsi excitées produisent une relaxation émettant un rayonnement UV. Des liaisons covalentes du squelette carboné des chaînes polymères se rompent (rupture homolytique). Des réactions de recombinaison ont alors lieu en surface. Le gaz utilisé dans le plasma a une influence sur l'activation de surface du matériau. Avec un plasma à oxygène, il se produit un greffage de fonctions polaires : C=O (cétones), -COC- (éthers), ou -COO (acides/esters), etc, ou de fonctions oxydées : époxydes, alcools, etc. Avec un plasma à azote, des fonctions azotées se greffent et des liaisons hydrogènes sont formées. Elles réagissent en tant que bases de Lewis avec les colles époxy et les atomes métalliques. Les plasmas d'air, mélanges d'azote et d'oxygène, sont souvent utilisés. Ils oxydent la surface en permettant le greffage de fonctions oxydées d'azotes comme les amides (Egitto and Matienzo, 1994; Choi et al., 1997; Klemberg-Sapieha et al., 1991; Gravis, 2019).

Il existe également des plasmas à base de gaz nobles, comme l'argon ou l'hélium. Ils créent des radicaux en surface, qui s'oxydent ensuite lors du contact entre la surface activée et l'air ambiant. L'oxydation ainsi provoquée est moins sévère qu'avec les plasmas à oxygène ou d'air (de Geyter et al., 2007; Van Deynse et al., 2015). Le plasma à l'argon est néanmoins inerte et les surfaces traitées restent stables sans être affectés par la température le premier mois, contrairement aux surfaces traitées à l'oxygène (Leahy et al., 2001).

Pour Luo et al., deux processus ont lieu lorsqu'un polymère (PA 6, PE, PTFE, PEEK) est exposé au plasma : la formation de groupes fonctionnels d'oxygène à la surface (O-C=O, -COOH), ainsi que la gravure par réaction de l'oxygène atomique avec la surface des atomes de carbone, ce qui coupe les liaisons C-C, C-O et C=O en surface, créant des réactions volatiles (Luo et al., 2014). La rupture des liaisons en surface provoque la formation d'une couche d'espèces à faible poids moléculaire, appelée *low molecular weight oxidized materials* (LMWOM). La durée du traitement doit donc être optimisée pour garantir son efficacité et ne pas détruire la surface du matériau.

La formation de groupes fonctionnels et l'augmentation de la rugosité contribuent à l'augmentation de l'énergie de surface, et à la hausse de la mouillabilité. Le calcul de l'énergie de surface à partir de la mouillabilité est facilement réalisable à l'aide de la méthode d'Owens-Wendt : on mesure l'angle de contact entre la surface du matériau – traité ou non – et différents liquides polaires comme l'eau (polaire) et apolaires comme le diiodométhane. Les traitements de surface par plasma font diminuer l'angle de contact, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la mouillabilité et de l'énergie de surface. Différents auteurs ont comparé plusieurs types de plasma (flamme, décharge Corona et plasma d'air, d'azote, d'oxygène, d'ozone ou d'argon) et ont discerné des variations de l'angle de contact entre le polymère et l'eau et de la tension de surface. Leurs mesures d'angles de contact sont répertoriées dans le Tableau 5.3 (Kim et al., 2011a; Strobel et al., 1995; Alves et al., 2011; Su et al., 2006; Pizzorni et al., 2019).

TABLEAU 5.3 – Angles de contact entre l'eau et diverses surfaces polymères, traitées avec plusieurs types de plasmas (Kim et al., 2011a; Strobel et al., 1995; Alves et al., 2011; Su et al., 2006; Pizzorni et al., 2019).

	Angle de contact avec l'eau (°)							
	Réception	Flamme	Corona	Plasma Air	Plasma N ₂	Plasma O ₂	Plasma O ₃	Plasma Ar
PP	117	73	71	83	-	-	85	-
PET	70	29	42	44	-	-	51	-
PU	82,7	-	-	-	-	37,8	-	23,9
PU	78	-	-	-	54	50	-	57
Carbone époxy	82,5	-	-	25,6	25,7	34,8	-	22,4

Le choix des autres paramètres est également très impactant sur la mouillabilité de la surface. Par exemple, en augmentant la puissance, on augmente le taux d'ionisation, ce qui augmente la concentration d'espèces actives et favorise les réactions chimiques. La mouillabilité est alors augmentée. Cette hausse de la puissance amène à la hausse de la température du gaz qui augmente de façon linéaire la densité électronique mais peut dégrader thermiquement la matière si elle est trop importante. En augmentant la distance plasma/surface, on diminue la température mais on diminue également la densité électronique, ce qui réduit le taux d'ionisation. La mouillabilité est donc plus faible. L'optimisation de la distance plasma/surface est importante pour limiter les dégradations tout en obtenant un traitement efficace. La pression du plasma définit la densité et l'énergie des électrons. Cependant, une réaction excessive liée à une exposition trop longue peut mener à la dégradation de la matière. L'apparition de fragments de chaînes polymères oxydés est observées, les plus légers se désorbent, les plus lourds forment une couche non solidaire, non liée à la surface, de faible cohésion. Ce phénomène peut être recherché pour dégrader des zones amorphes (Gravis, 2019).

II Effets des traitements de surface sur les matériaux composites tissés 3D : étude expérimentale

Dans une optique d'amélioration des collages, il est donc primordial d'étudier et optimiser l'activation de surface des matériaux. Un collage efficace nécessite un bon état de surface, une surface de substrat exempte de contaminants et une rugosité contrôlée, pouvant être obtenues à l'aide de traitements de surface. A ce jour, deux préparations de surface sont utilisées sur les matériaux composites à Safran Aircraft Engines : le sablage et le ponçage. Leur objectif est de provoquer un ancrage mécanique par la modification de la rugosité de surface. Comme nous avons pu le constater, d'autres aspects sont à prendre en compte pour obtenir un bon collage, comme les apports physico-chimiques. Le traitement par plasma atmosphérique a prouvé à maintes reprises son intérêt pour le collage des matériaux composites. De plus il est éco-compatible comparativement à des traitements chimiques qui pour majorité utilisent des produits toxiques. Par ailleurs, le traitement plasma atmosphérique est utilisable *in-situ* et automatisable, ce qui le rendrait déployable par un industriel comme Safran.

En revanche, la réalité de la vie en service signifie que lorsqu'elles doivent être réparées, les pièces composites ne sont plus dans un état neuf après fabrication. Les conséquences du vieillissement hygrothermique ont été étudiées dans le Chapitre 4. Ces changements sont problématiques pour l'obtention d'un bon collage. Peu d'études ont observé les conséquences du vieillissement des substrats avant collage sur le comportement de collage interfacial. Il apparaît, dans ces études, une diminution de la résistance en essai de cisaillement ou de *double cantilever beam* (Parker, 1983; Markatos et al., 2013; Budhe et al., 2014; Blackman et al., 2008; Moutsompegka et al., 2017). Cependant, l'étude de l'influence de ce vieillissement avant collage sur un protocole de collage impliquant des traitements de surface est très limitée. Les modifications physico-chimiques induites par le vieillissement sur les surfaces des substrats avant collage n'ont pas été étudiées.

Dans un premier temps, une comparaison des effets du sablage, du ponçage et du traitement au plasma atmosphérique sur les surfaces de matériaux composites tissés 3D est effectuée. Le Tableau 5.4 résume les principes des différents traitements de surface utilisés. Dans un second temps, l'étude se focalise sur les effets du plasma atmosphérique sur des surfaces de matériaux composites tissés 3D ayant subi au préalable un vieillissement hygrothermique.

TABLEAU 5.4 – Différents traitements de surface utilisés dans l'étude.

Technologie	Moyens	Apports
Sablage	Non toxique pour l'environnement et l'opérateur. Manuel ou automatisable. Consommables : Corindons.	Ancrage mécanique. Toutes formes de pièces possibles. Rupture de fibres possible. Durée de vie : Définitif. Profondeur de traitement : 10-20 μm (matrice), jusqu'à 100 μm (fibres).
Ponçage	Poussières toxiques pour l'opérateur. Masques nécessaires. Manuel ou automatisable. Consommables : Papier abrasif.	Ancrage mécanique. Durée de vie : Définitif. Profondeur de traitement : dizaines à centaines de μm .
Dégraissage à l'éthanol	Toxique pour l'environnement et l'opérateur. Hotte, bras d'aspiration, masques nécessaires. Manuel. Consommables : éthanol, chiffons/papiers non pelucheux.	Nettoyage, élimination des contaminants. Toutes formes de pièces possibles. Durée de vie : qq min. Profondeur de traitement : négligeable.
Plasma atmosphérique	Non toxique pour l'environnement et l'opérateur. Possible émission d'ozone. Automatisable. Consommables : Gaz (nobles principalement). Faible consommation énergétique.	Activation de surface, nettoyage. Toutes formes de pièces possibles. Dégradation possible, T pouvant $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durée de vie : qq h - qq centaines h. Profondeur de traitement $< 10\text{ nm}$.

5.3 Étude comparative des traitements de surface sur échantillons neufs

L'étude comparative des traitements sablage, ponçage et plasma atmosphérique est effectuée sur des matériaux composites tissés 3D bruts de démoulage. Leurs surfaces présentent une fine couche de résine couvrant les mèches de fibres de carbone en surface. Elles sont alors dotées naturellement d'une ondulation visible à l'œil nu et qui modifie la rugosité de surface. Effectivement, les analyses par profilométrie des surfaces non traitées permettent de distinguer les mèches de fibres couvertes de résines, en relief, des zones de résine sans mèche en surface, plus basses, comme le montre la Figure 5.4.

5.3.1 Présentation des traitements de surface

Les différents traitements de surface utilisés dans l'étude comparative sont détaillés par la suite. Avant leur réalisation, les surfaces des matériaux composites tissés 3D, qu'ils soient neufs ou vieillis, sont dégraissés dans un bain d'ultrasons à l'éthanol.

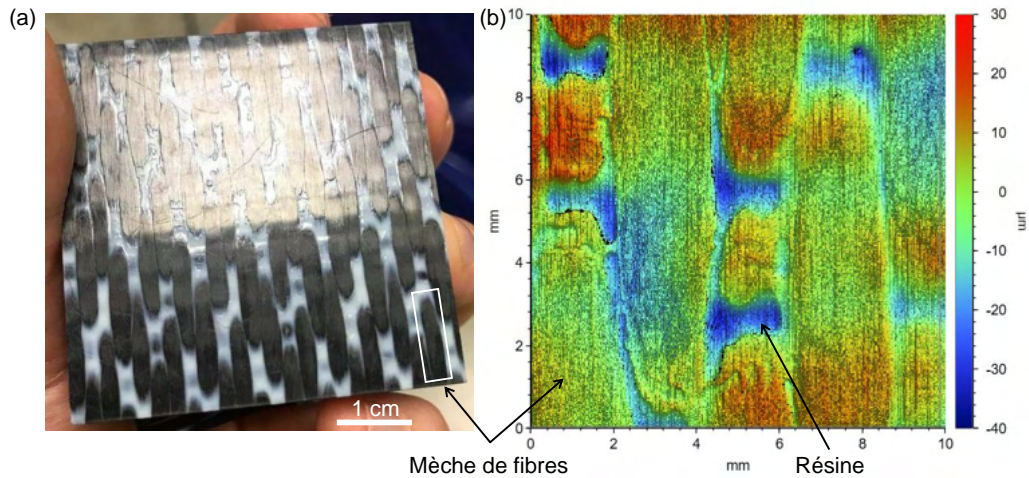


FIGURE 5.4 – Ondulation de surface sur le matériau composite tissé 3D non traité (a) Photographie du relief visible à l’œil nu, (b) topographie de surface.

5.3.1.1 Sablage

Le sablage est un traitement visant à améliorer de l’adhésion par ancrage mécanique. Il consiste en une pulvérisation d’abrasifs à grande vitesse à l’aide d’air comprimé. Le sablage augmente la rugosité mais homogénéise aussi les surfaces en diminuant les écarts entre pics et vallées pouvant provoquer des mauvaises répartitions des adhésifs. Dans le cas des composites, il peut provoquer la rupture de fibres, fragiles et sensibles aux impacts (Kumosa et al., 2002; Njuhovic et al., 2013; Machado et al., 2014).

Dans l’étude, le sablage est utilisé sur des surfaces de matériaux composites tissés 3D neufs. L’abrasif utilisé est le corindon (Al_2O_3). Les paramètres choisis sont confidentiels. La profondeur de ce traitement est d’environ 10-20 μm pour la matrice mais peut augmenter jusqu’à 100 μm pour les fibres, plus fragiles (d’après un rapport interne de Safran).

Les surfaces des échantillons sablés sont observées par MEB/EDS dans la Figure 5.5. Tout comme les échantillons non traités, observés dans les Chapitres précédents, le carbone, l’oxygène et le chlore de la matrice époxy/amine, le carbone des fibres, les particules de silicium et de chlore sont observés. Sur les surfaces sablées, des agglomérats d’aluminium et d’oxygène apparaissent et peuvent correspondre à la composition des corindons. Cette présence suggère une incrustation des corindons en surface pouvant créer des micro-cavités d’air, apporter des hétérogénéités, et ainsi modifier l’hydrophilie, la chimie de surface et la rugosité de surface. Par ailleurs, des fibres cassées sont également visibles.

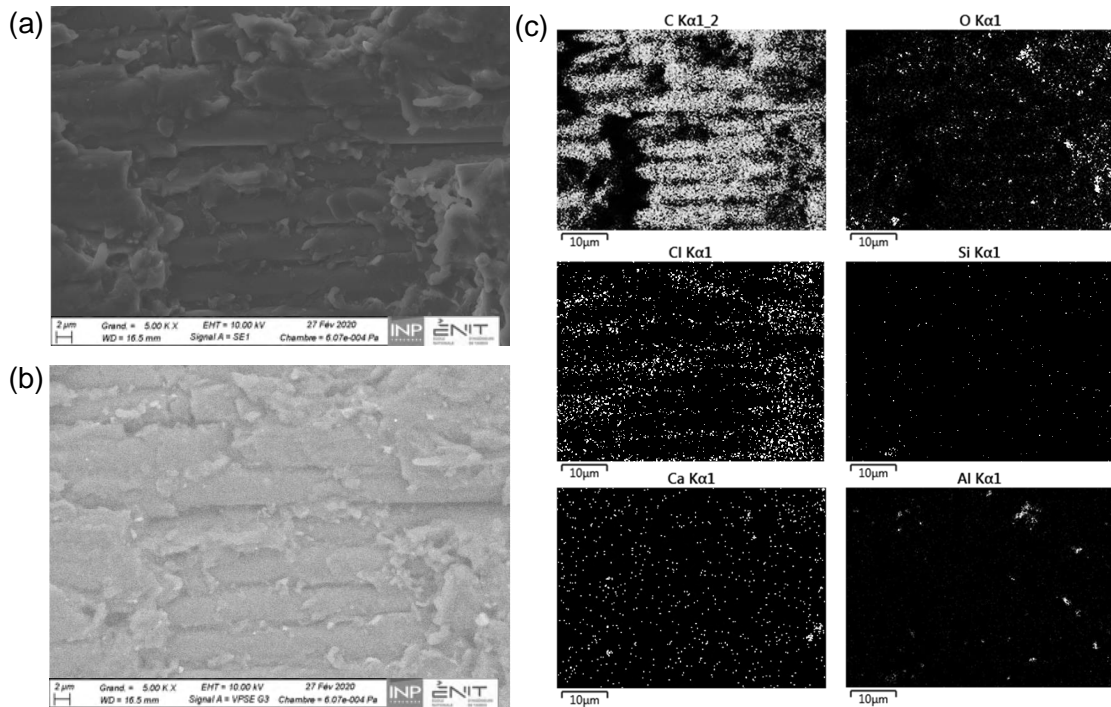


FIGURE 5.5 – Surface du matériau composite neuf sablé : (a) image MEB en électrons secondaires, (b) image MEB en électrons rétro-diffusés, (c) Cartographies EDS de différents éléments chimiques.

5.3.1.2 Ponçage

Tout comme le sablage, le ponçage est un traitement de surface dont l'objectif est d'améliorer l'adhésion par ancrage mécanique. Son action est plus légère que le sablage, les impacts de particules abrasives étant remplacés par un décapage au papier abrasif en mouvement (Belaud, 2014).

Dans l'étude, le ponçage est réalisé d'après une procédure de Safran manuellement à l'aide de papiers abrasifs de grades 240 et 600 en mouvement de rotation pendant 30 secondes chacun, jusqu'à obtention d'une surface d'aspect lisse et apparition d'une poussière noire, signe que les fibres de carbone sont atteintes.

Les surfaces des échantillons poncés sont également observées par MEB/EDS dans la Figure 5.6. Sur les surfaces poncées, du potassium apparait et pourrait correspondre à des particules amenées par le papier abrasif.

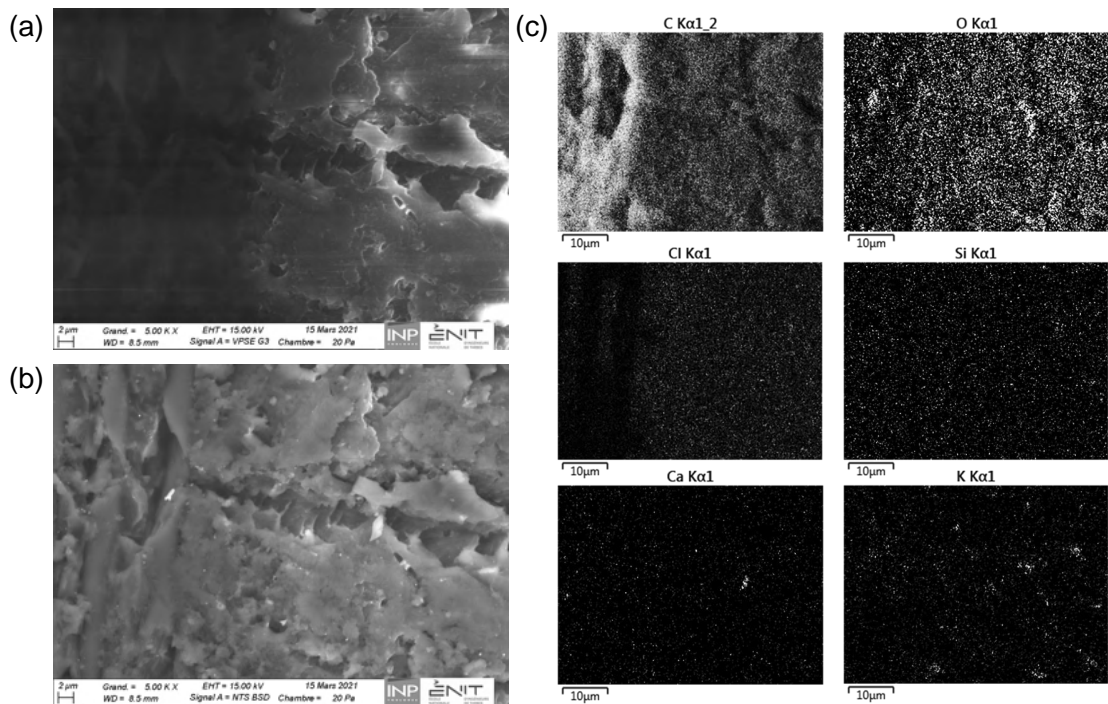


FIGURE 5.6 – Surface du matériau composite neuf poncé : (a) image MEB en électrons secondaires, (b) image MEB en électrons rétro-diffusés, (c) Cartographies EDS de différents éléments chimiques.

5.3.1.3 Plasma atmosphérique

Pour rappel, le plasma atmosphérique est un traitement de surface physique consistant en un bombardement de la surface par des espèces ou des faisceaux de haute énergie. Il provoque le greffage d'espèces chimiques, notamment d'oxygène, ce qui va activer la surface et ainsi augmenter son adhésion. Dans ce travail, un système plasma atmosphérique Plasmatreteat OpenAir FG5001+RD1004 équipé d'une table de translation Plasmatreteat OpenAir PT60 a été utilisé. Il s'agit d'un jet de plasma atmosphérique fonctionnant en mode hors-équilibre thermodynamique local (non-LTE) basse fréquence. La buse projette de l'air sec comprimé avec une pression de 1-1,5 bar et une vitesse de rotation de de 2400 tours/min. La tension de décharge est appliquée par un générateur de 2 kV à une fréquence radio de 15-25 kHz. La puissance du générateur est de 1 kW. Le fonctionnement et les apports du traitement au plasma atmosphérique sont détaillés plus tardivement dans ce manuscrit.

Selon les paramètres employés, une dégradation thermique de la surface des matériaux composites tissés 3D est possible. Pour pallier à ce problème, une optimisation est effectuée. Nous avons ainsi fait varier la distance buse-échantillon, la vitesse de la buse et le nombre de passes dans l'objectif d'obtenir le plus petit angle de contact entre l'eau et la surface traitée, en évitant la dégradation du matériau (Figure 5.7).

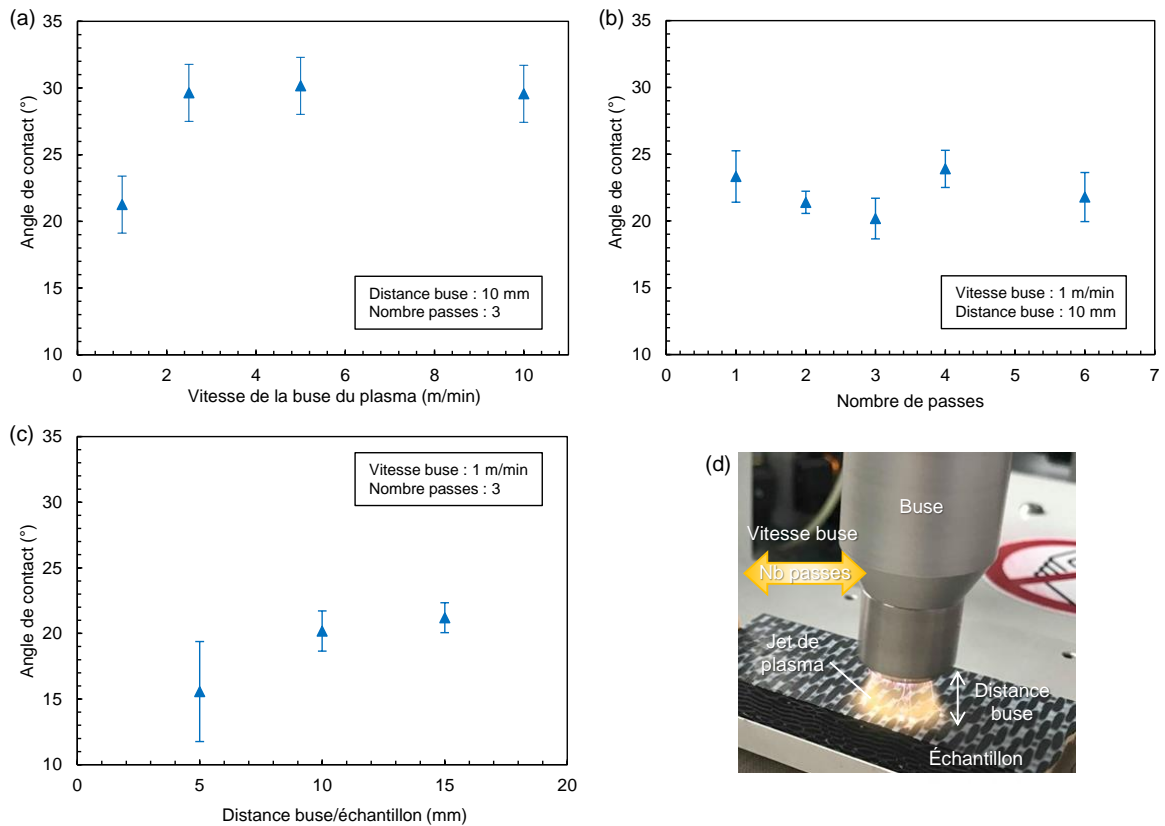


FIGURE 5.7 – Optimisation des paramètres du plasma atmosphérique : (a) vitesse de la buse, (b) nombre de passes, (c) distance buse/échantillon, (d) Photographie du système.

Ainsi, une augmentation puis une stabilisation de l'angle de contact avec l'augmentation de la vitesse de la buse du plasma sont constatées. Réduire la vitesse augmente l'exposition de l'échantillon au plasma et diminue l'angle de contact, signe d'une meilleure énergie de surface. Nous fixons alors la vitesse à $v = 1$ m/min. Ensuite, plus la distance de la buse est faible, plus l'angle est petit. En revanche à 5 mm de distance, des dégradations sont visibles à l'œil nu. Ces dégradations sont visibles au MEB sur la Figure 5.8, où des cratères d'impacts sont présents sur la surface des échantillons traités à 5 mm de distance.

Les dégradations ne sont pas perceptibles au MEB à des distances de buse de 10 et 15 mm. Les angles de contact sont légèrement plus faibles à 10 mm de distance. De plus, l'oxydation induite par le plasma est observable en spectroscopie IRTF (Figure 5.9). Une bande à 1650 cm^{-1} apparaît et son amplitude est stable pour toute distance de buse. Elle peut être associée à la formation de liaisons C=O par oxydation de la surface lors du traitement plasma. De son côté, le pic à 1730 cm^{-1} , associé aux liaisons C=O d'une « présence élastomère » déjà identifiée à l'état de réception du matériau, augmente pour des distances de buse de 10 et 15 mm. L'augmentation de ce pic pourrait être associée à la mise à nu de la « présence élastomère » en surface.

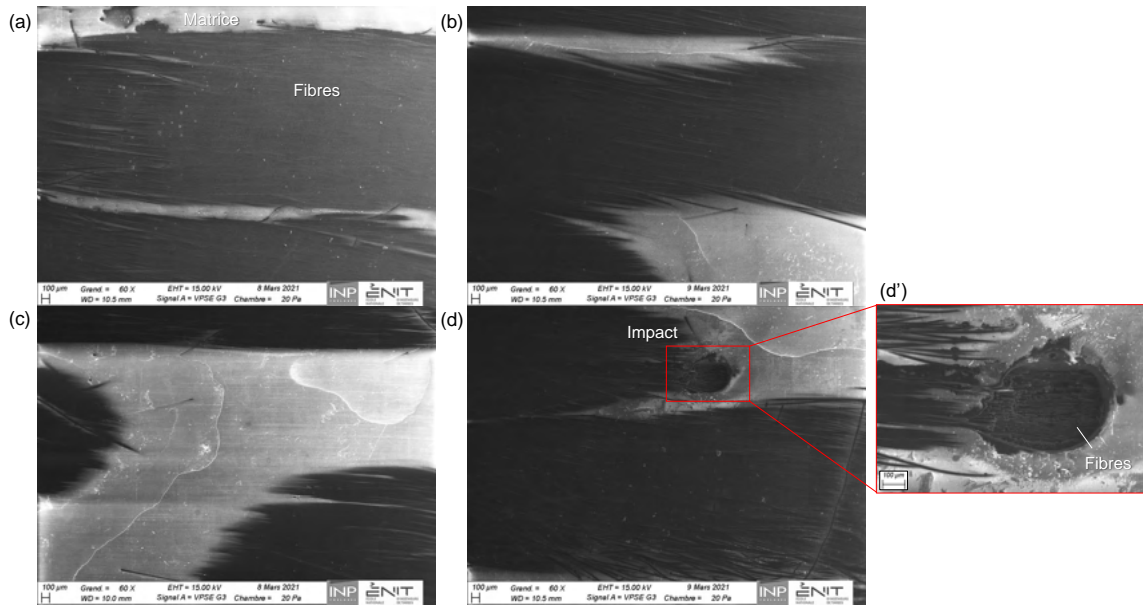


FIGURE 5.8 – Microscopies optiques de surfaces de matériau composite tissé 3D traités plasma à différentes distances buse/échantillon d : (a) Sans traitement, (b) $d = 15$ mm, (c) $d = 10$ mm, (d) $d = 5$ mm et (d') Zoom sur l'impact.

Enfin, l'impact du nombre de passes est moins important, bien qu'une légère diminution soit remarquée de 1 à 3 passes. Nous choisissons alors de réaliser 3 passes.

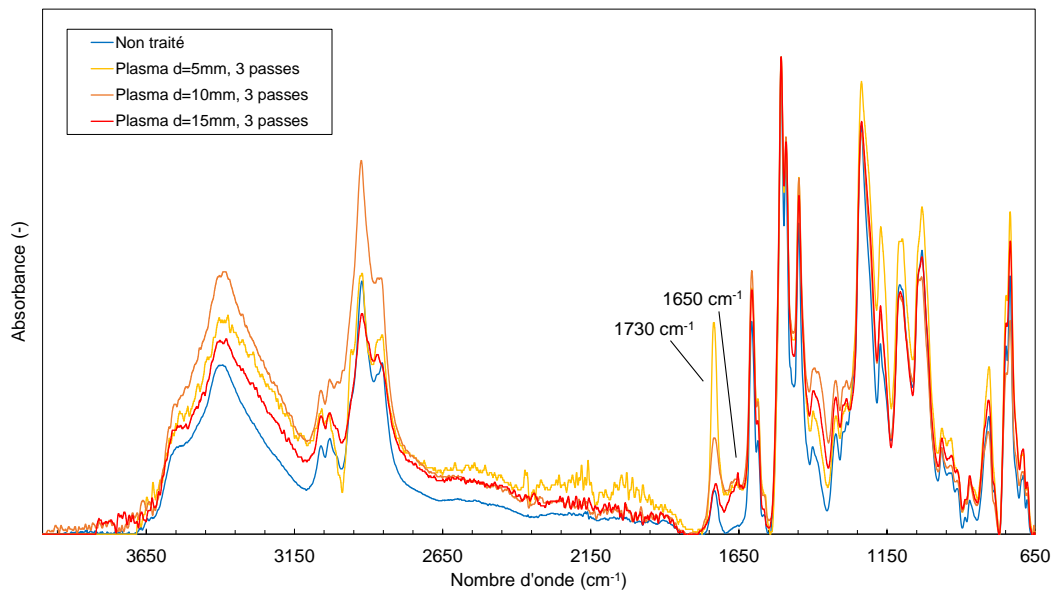


FIGURE 5.9 – Spectres IRTF-ATR des surfaces des échantillons de matériaux composites tissés 3D neufs traités plasma avec différentes distances de buses.

Le jeu de paramètres choisi est alors le suivant :

- Vitesse de la buse $v = 1\text{m/min}$;
- Distance buse/échantillon $d = 10\text{ mm}$;
- Nombre de passes $n_P = 3$;

5.3.2 Apports et comparaisons des traitements de surface

5.3.2.1 Topologie

Des mesures de rugosité sont effectuées sur les surfaces des échantillons non traités sablés, poncés et traités au plasma. Deux combinaisons sont ajoutées : sablés + plasma et ponçage + plasma, où un sablage ou un ponçage sont succédés par un traitement plasma atmosphérique, aux paramètres donnés précédemment. Les paramètres sont donnés dans le Tableau 5.5. À l'état de réception (échantillons neufs, non traités), les valeurs de rugosité sont égales à $R_a = 8,95 \pm 0,86\ \mu\text{m}$ et $R_q = 11,67 \pm 0,75\ \mu\text{m}$. L'asymétrie R_{sk} est inférieure à 0. Selon la norme *NF EN ISO 4287*, le profil présente plus de pics, écrêtés, que de vallées. Ce type de surface résiste mieux à l'usure et permet une bonne adhérence en cas de collage. Le Kurtosis R_{ku} est supérieur à 3, c'est-à-dire que le profil présente des pics ou des vallées très serrés, ce que l'on retrouve également avec les hauteurs et profondeurs maximales $R_p = 43,77 \pm 6,85\ \mu\text{m}$ et $R_v = -58,13 \pm 5,90\ \mu\text{m}$.

Suite au ponçage ou au sablage, une petite diminution des rugosités arithmétique R_a et quadratique R_q est observée. Dans les deux cas, la hauteur maximale des pics R_p diminue. En revanche, la profondeur maximale des vallées R_v est sensiblement la même qu'à l'état de réception pour le ponçage et diminue pour le sablage. Ces deux traitements de surface viennent « casser » les pics, d'où la diminution de R_p et par conséquent de R_a et R_q . La diminution de la hauteur maximale des pics lors de ces deux traitements est liée à la mise à nu des fibres (Figures 5.5 et 5.6), et des mèches de fibres correspondant aux zones en relief (Figure 5.4). Le sablage est un traitement plus agressif que le ponçage du fait du bombardement d'abrasifs. Le sablage atténue davantage les différences entre R_p et R_v . Les vallées les plus profondes le sont moins que sur les surfaces non traitées. Le Kurtosis est dans le cas de l'échantillon sablé $R_{ku} < 3$, signe de pics et vallées plus larges. Le ponçage qui est moins pénétrant ne permettrait pas d'harmoniser de fortes variations de la topologie où une vallée profonde est distinguable.

De son côté, le traitement au plasma ne modifie pas la rugosité R_a et R_q des échantillons. Par contre, les profondeurs maximales R_v diminuent, ce qui suggère une érosion de la matrice. L'augmentation des hauteurs maximales R_p pourrait être associée aux amas de silicium, révélés dans la Figure 5.10. Le traitement au plasma attaque la matrice polymère plus rapidement que les particules à base de silicium. Par conséquent, après le traitement plasma atmosphérique et la dégradation superficielle de la résine, davantage de particules sont exposées et agglomérées à la surface. La présence de ces agglomérats de particules en surface pourraient expliquer la non-diminution de R_p . La modification des paramètres de rugosité par le plasma

TABLEAU 5.5 – Paramètres de rugosité des échantillons neufs selon le type de traitement de surface (scans de $5 \times 5 \text{ mm}^2$) : rugosité moyenne arithmétique R_a , rugosité moyenne quadratique R_q , facteur d’asymétrie R_{sk} , facteur d’aplatissement (ou Kurtosis) R_{ku} , hauteur de pic maximale R_p , profondeur de vallée maximale R_v et distance pic-vallée maximale R_z .

	Non traité	Poncé	Sablé
R_a (μm)	$8,95 \pm 0,86$	$7,98 \pm 0,03$	$7,55 \pm 0,48$
R_q (μm)	$11,67 \pm 0,75$	$10,24 \pm 0,26$	$9,43 \pm 0,63$
R_{sk}	$-0,34 \pm 0,18$	$-0,83 \pm 0,26$	$-0,20 \pm 0,03$
R_{ku}	$3,59 \pm 0,99$	$4,47 \pm 0,96$	$2,86 \pm 0,02$
R_p (μm)	$43,77 \pm 6,85$	$33,33 \pm 3,20$	$34,57 \pm 0,98$
R_v (μm)	$-58,13 \pm 5,90$	$-59,16 \pm 1,67$	$-46,50 \pm 3,52$
R_z (μm)	$101,9 \pm 12,75$	$92,49 \pm 4,87$	$81,07 \pm 4,50$
	Traité plasma	Poncé + Plasma	Sablé + Plasma
R_a (μm)	$8,36 \pm 0,66$	$7,55 \pm 0,33$	$7,77 \pm 0,88$
R_q (μm)	$10,68 \pm 0,94$	$9,51 \pm 0,41$	$9,32 \pm 0,75$
R_{sk}	$-0,69 \pm 0,42$	$-0,63 \pm 0,01$	$-0,14 \pm 0,06$
R_{ku}	$3,96 \pm 1,73$	$3,84 \pm 0,23$	$2,45 \pm 0,28$
R_p (μm)	$51,41 \pm 3,88$	$31,84 \pm 2,48$	$22,72 \pm 0,05$
R_v (μm)	$-64,70 \pm 0,74$	$-53,70 \pm 7,04$	$-34,14 \pm 3,01$
R_z (μm)	$116,11 \pm 4,6$	$85,54 \pm 4,55$	$56,86 \pm 2,96$

sur les surfaces poncées et sablées sont infimes. En effet, leurs homologues non traités, R_a et R_q sont semblables. Les profondeurs maximales R_v et les hauteurs maximales R_p sont légèrement plus faibles, ce qui peut être lié à la dégradation de la matrice par le traitement plasma. Néanmoins, les modifications induites par le plasma est réduite par rapport aux modifications de l’ancrage mécanique provoqué par le sablage ou le ponçage, comme attendu.

5.3.2.2 Énergie libre de surface

Les angles de contact entre des gouttes de liquide test et la surface des échantillons de matériau composite tissé 3D en fonction des différents traitements réalisés sont mesurés. Ils sont exposés dans la Figure 5.11. Sur des surfaces non traitées, simplement dégraissées à l’éthanol, l’angle de contact est égal à $73,1 \pm 6,2^\circ$. Suite au ponçage et au sablage, les angles de contact augmentent respectivement jusqu’à $86,4 \pm 3,7^\circ$ et $95,3 \pm 5,1^\circ$.

Lorsque les surfaces contiennent une certaine rugosité microscopique, la direction tangentielle au niveau de la ligne de contact triphasé de la goutte n’est pas parallèle à la surface solide apparente (de taille macroscopique). En effet, Wenzel a remarqué que la présence de textures de surface augmente l’hydrophobie du matériau. Ce comportement est associé à l’augmentation de la surface effective. Dès lors quand une goutte d’eau a un angle de contact supérieur à 90° sur une surface plane, cet angle peut augmenter davantage sur une surface

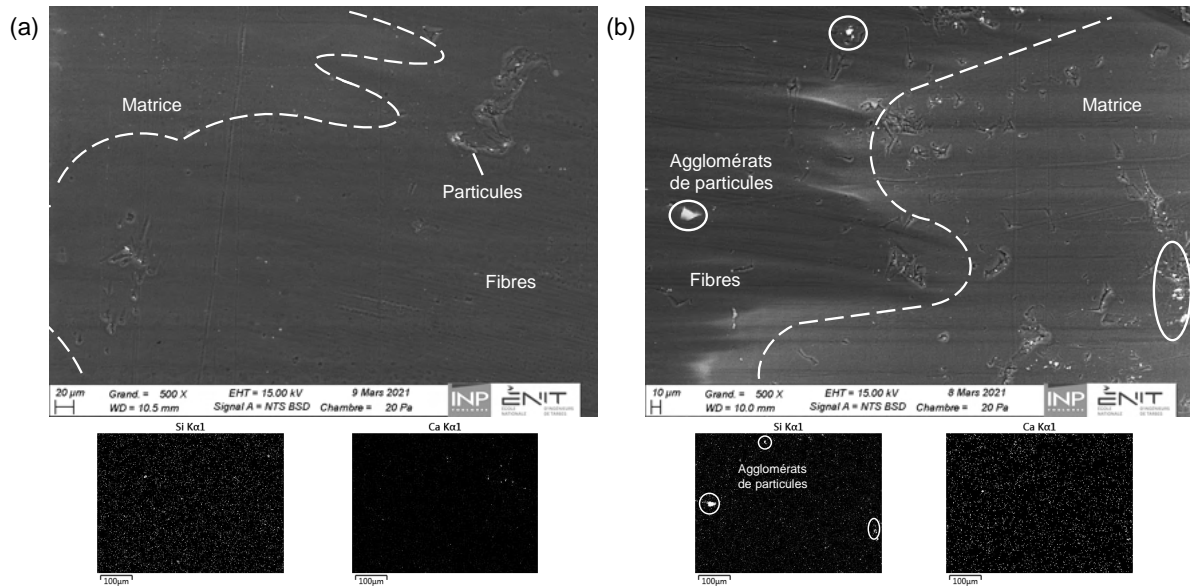


FIGURE 5.10 – Images MEB en électrons rétro-diffusés avec cartographie EDS du silicium et spectre EDS (a) échantillon neuf non traité, (b) échantillon neuf + plasma.

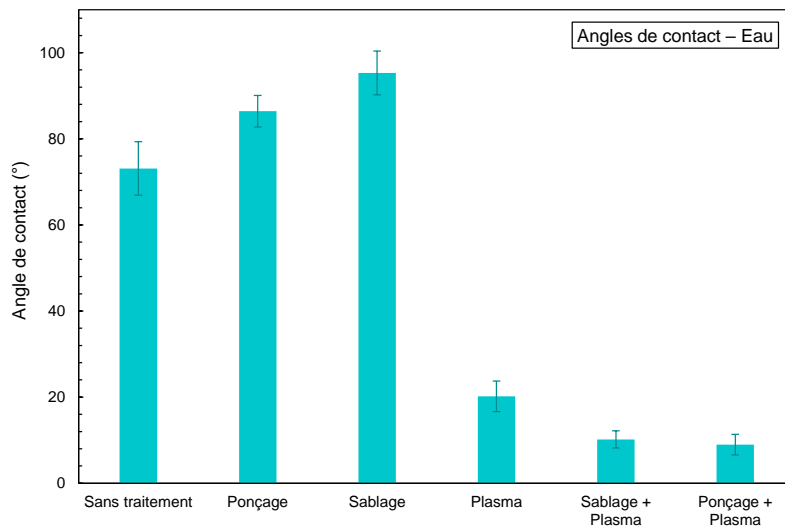


FIGURE 5.11 – Angles de contact entre l'eau et les matériaux composites tissés 3D neufs en fonction du traitement de surface.

rugueuse (Wenzel, 1936). Pour Cassie et Baxter, de l'air peut se retrouver à l'intérieur de surfaces fortement texturées. La goutte d'eau est alors considérée comme posée sur une surface composite composée d'un solide et d'air (Cassie and Baxter, 1944). C'est dans cette situation de dépôt de gouttes sur une surface rugueuse contenant des poches d'air que nous nous trouvons avec les surfaces ponçées et sablées (Kim, 2008; Escalé et al., 2011). Ces surfaces, dont l'ancrage mécanique a été modifié, présentent des porosités, visibles au MEB à

fort grossissement ($\times 5000$) sur la Figure 5.12. La présence de bulles d'air dans les porosités et de particules peuvent avoir une action hydrophobe sur les surfaces sablées et poncées. Les surfaces non traitées ou traitées au plasma sont, quant à elles, plutôt lisses malgré la présence de quelques particules. Les surfaces où ponçage et sablage ont été combinés au plasma présentent des fibres à nu, signe d'une dégradation de la matrice plus prononcée que pour les surfaces simplement traitées au plasma.

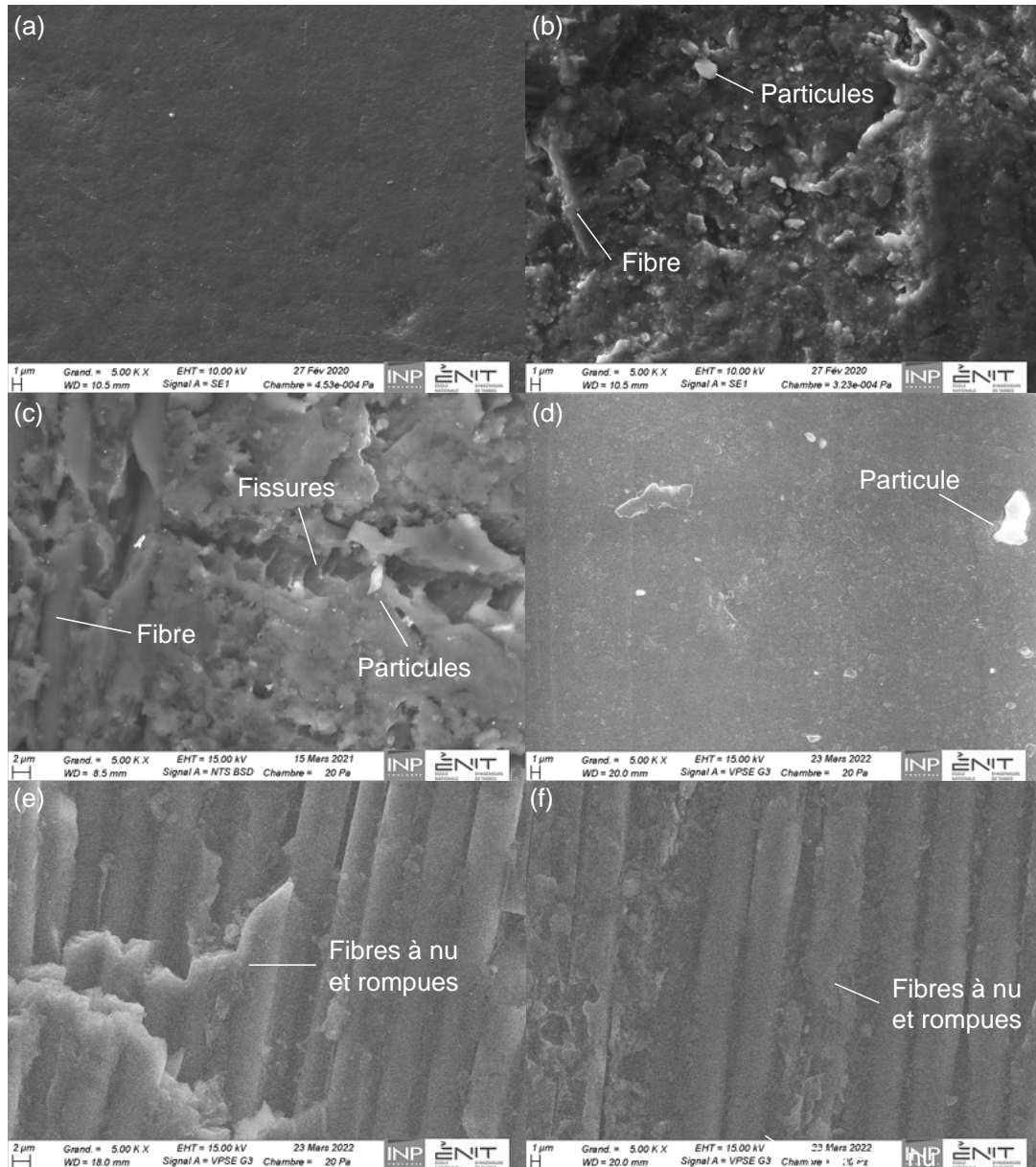


FIGURE 5.12 – Images MEB des surfaces de matériaux composites tissés 3D neufs (a) non traité, (b) sablé, (c) poncé, (d) traité plasma, (e) poncé + plasma, (f) sablé + plasma.

Les gouttes d'eau déposées sur les surfaces traitées au plasma atmosphérique ont des angles de contact bien plus faibles : $20,2 \pm 3,6^\circ$, comme développé dans la littérature. Le plasma apportant des groupements polaires, la surface est plus hydrophile. Les combinaisons sablé + plasma et poncé + plasma permettent aussi d'obtenir des angles de contact faibles, respectivement de $9,0 \pm 2,4^\circ$ et $10,2 \pm 2,0^\circ$. De par la modification de l'ancrage mécanique, le plasma atmosphérique bénéficie de plus grandes surfaces où greffer des liaisons oxygènes par rapport à des surfaces plus planes. La différence $\theta_{non\ traité} - \theta_{plasma}$ est égale à 53° et augmente fortement pour $\theta_{poncé} - \theta_{poncé+plasma} = 77^\circ$ et $\theta_{sablé} - \theta_{sablé+plasma} = 85^\circ$.

Par la suite, des calculs d'énergie libres de surface sont effectués sur les échantillons de matériaux composites tissés 3D non traités, sablés, poncés, traités plasma, sablés + plasma et poncé + plasma. Les énergies libres de surface sont calculées à partir des angles de contact entre la surface et une goutte de liquide, par la méthode d'Owens-Wendt (Owens and Wendt, 1969). Elles sont données dans la Figure 5.13. Les droites d'Owens-Wendt tracées et permettant de calculer ces énergies de surface sont données en Annexe 2.

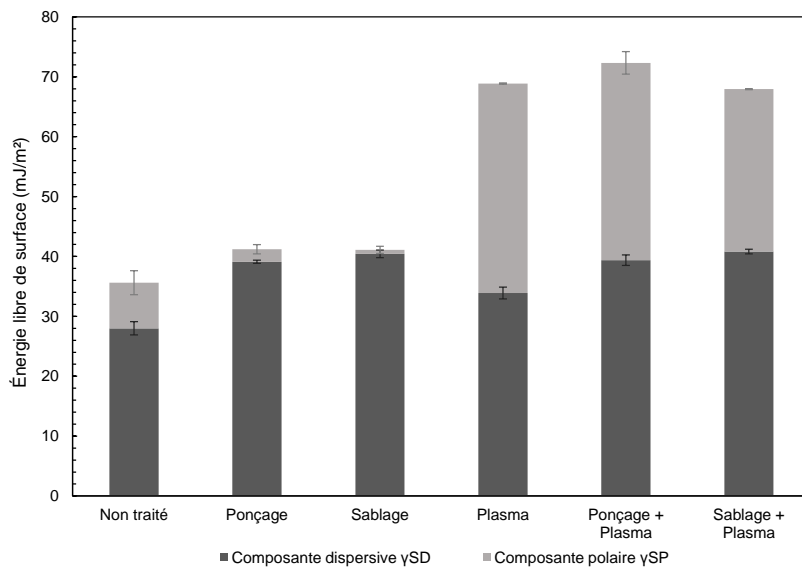


FIGURE 5.13 – Énergies libres de surface de matériaux composites tissés 3D neufs en fonction du traitement de surface, calculées par la méthode d'Owens-Wendt.

Le ponçage et le sablage permettent une augmentation de l'énergie de surface du matériau composite : de $35,6 \pm 3,1 \text{ mJ/m}^2$ à respectivement $41,2 \pm 1,0$ et $41,1 \pm 1,2 \text{ mJ/m}^2$. Cette augmentation est due à l'augmentation de la composante dispersives, qui passent de $28,0 \pm 1,1 \text{ mJ/m}^2$ sans traitement à $39,1 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$ avec le ponçage et $40,4 \pm 0,6 \text{ mJ/m}^2$ suite au sablage. Les composantes polaires ont diminué suite à ces deux traitements. Elles valent respectivement $2,1 \pm 0,8$ et $0,7 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$. Comme énoncé précédemment, ces surfaces sont hydrophobes de par leur texturation de surface. Les angles de contact entre elles et les liquides polaires eau et glycérol sont élevés. Les composantes polaires et donc les énergies libres de surface en sont impactées, comme en témoignent la diminution des coefficients de régression liée au calcul des droites d'Owens-Wendt (Annexe 2). Cela démontre la sensibilité

des approches de détermination des énergies de surface en cas d'hétérogénéités mécaniques.

En revanche, l'augmentation de l'énergie libre de surface est particulièrement flagrante avec les traitements au plasma atmosphérique de par l'augmentation essentiellement de la composante polaire. Nous notons en effet une hausse de l'énergie de surface jusqu'à $68,9 \pm 1,1$ mJ/m² avec le plasma, jusqu'à $72,3 \pm 2,8$ mJ/m² avec le ponçage combiné au plasma et jusqu'à $67,9 \pm 0,5$ mJ/m² avec le sablage combiné au plasma. Ce phénomène est lié au greffage de groupes polaires, ayant pour effet d'activer chimiquement la surface (Strobel et al., 1995; Alves et al., 2011; Su et al., 2006; Pizzorni et al., 2019).

5.3.2.3 Hystérèse de l'angle de contact

Des mesures d'hystérèse sont effectuées sur les échantillons neufs non traités, ponçés, sablés et traités plasma. Les combinaisons ponçage + plasma et sablage + plasma sont écartés de l'étude du fait de la difficulté de relever les angles de reculée dans ces deux cas. Les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r sont relevés à partir d'un angle statique ou initial θ_i dont on fait augmenter ou diminuer le volume. Ils sont mesurés pour contrôler la mouillabilité et la rugosité des surfaces. L'hystérèse de l'angle de contact H est ensuite la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Les résultats sont exposés dans la Figure 5.14.

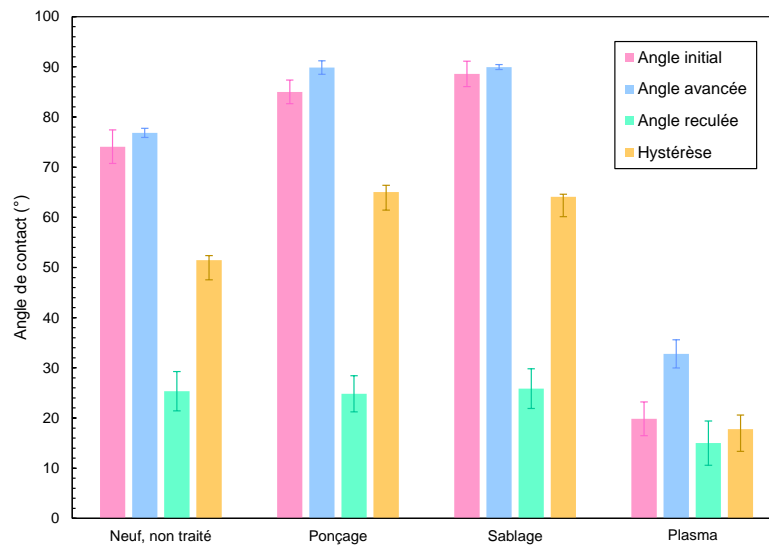


FIGURE 5.14 – Angles initiaux, angles d'avancée, angles de reculée et hystérèses en fonction du traitement de surface.

Les hystérèses augmentent suite au sablage et au ponçage, de $51,5^\circ$ à respectivement $65,0$ et $64,1^\circ$. De même, l'hystérèse chute suite au plasma, jusqu'à $17,8^\circ$. Les hystérèses d'angle de contact semblent amplifiées par la texturation des surfaces, observées dans la Figure 5.12. Cependant, l'origine de l'hystérèse de l'angle de contact est débattue car sa compréhension est encore incomplète et aucun consensus scientifique se dégage. Il a été montré que l'angle d'avancée est sensible à l'hydrophilie de la surface alors que l'angle de reculée est plus affecté

par la rugosité et l'hétérogénéité de la surface. Ainsi, la diminution de la rugosité, la diminution de l'hétérogénéité chimique, la diminution de la présence de composés hydrophobes ou l'adsorption de liquide peuvent mener à des hystérèses plus faibles. La présence d'hétérogénéités chimiques, l'augmentation de la rugosité, des déformations volumiques de surface peuvent provoquer des hystérèses plus importants (Eral et al., 2013; Bouteau, 2007; Extrand, 2003; Robbins and Joanny, 1987).

En revanche, il faut noter que les hystérèses sont aussi fortement affectées par la valeur des angles initiaux, dont sont dépendants les angles d'avancée et de reculée. Dans notre cas, l'angle initial des échantillons traités plasma est beaucoup plus faible que les autres. Pour des mêmes rapports entre l'angle initial et l'angle d'avancée ou entre l'angle initial et l'angle de reculée, l'hystérèse est toujours plus petit quand l'angle initial est petit. Cette réalité calculatoire a un impact dans l'interprétation de résultats comme dans notre cas où nous comparons des traitements de surfaces mécaniques et physiques où les états de surface physico-chimique et mécanique des matériaux composites diffèrent. Le choix est fait de prendre en compte la valeur de ces angles initiaux lors de nos analyses. Ainsi, deux nouvelles variables sont calculées : $\theta_a - \theta_i$, différence entre l'angle d'avancée et l'angle initial, et $\theta_i - \theta_r$, différence entre l'angle initial et l'angle de reculée. L'évolution de ces nouvelles variables est donnée dans la Figure 5.15.

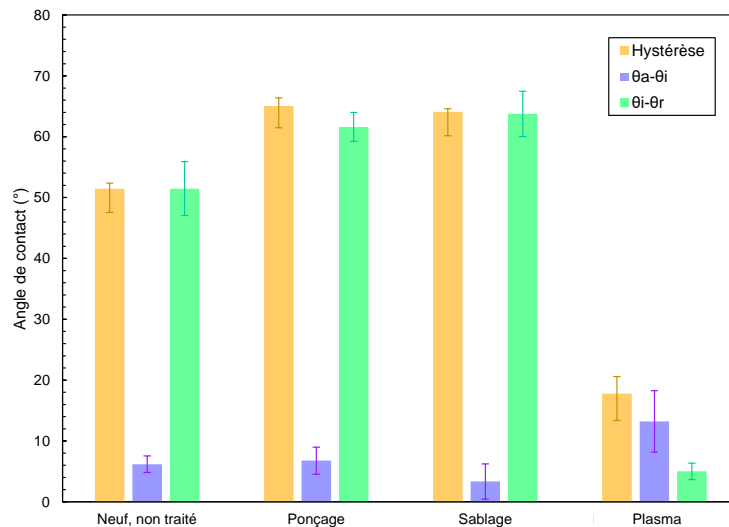


FIGURE 5.15 – Hystérèses, angles initiaux θ_i soustraits aux angles d'avancée θ_a et angles de reculée θ_r soustraits aux angles initiaux θ_i en fonction du traitement de surface.

$\theta_a - \theta_i$ est petit pour les échantillons non traités, poncé et sablés, ce qui traduit une faible variation de l'angle d'avancée par rapport à l'angle initial. Nous pouvons alors supposer que la faible variation de ce paramètre traduit une faible hydrophilie. $\theta_a - \theta_i$ est particulièrement faible suite au traitement par sablage, ce qui pourrait être dû à la présence de corindons ou de bulles d'air hydrophobes. Au contraire, $\theta_a - \theta_i$ est grand suite au traitement plasma qui augmente l'hydrophilie de la surface. Parallèlement, le paramètre $\theta_i - \theta_r$ est grand pour les échantillons poncés et sablés. Ce paramètre est donc plus sensible à des modifications surfaces

mécaniques comme la modification de la rugosité et de l'hétérogénéité de surface. $\theta_i - \theta_r$ est très petit suite au traitement plasma, probablement parce que celui-ci n'apporte que peu ou pas de rugosité mécanique.

Ainsi, nous pouvons observer que :

- $\theta_a - \theta_i$ est grand quand θ_a a fortement augmenté par rapport à θ_i , ce qui traduit une certaine hydrophilie de la surface qui a maintenu la goutte d'eau dans son aire initiale lors de son augmentation ;
- $\theta_a - \theta_i$ est petit quand θ_a a peu varié par rapport à θ_i , la surface semble alors peu hydrophile et la goutte d'eau n'a pas été maintenue dans son aire initiale lors de son augmentation ;
- $\theta_i - \theta_r$ est grand quand θ_r a fortement diminué par rapport à θ_i , cela suggère une rugosité importante qui a retenu la goutte d'eau lors de son aspiration ;
- $\theta_i - \theta_r$ est petit quand θ_r n'a pas beaucoup diminué par rapport à θ_i , la surface est peu rugueuse et la goutte n'a pas été retenue lors de son aspiration ;

5.3.2.4 Modifications des interactions acido-basiques par le plasma

L'acido-basicité d'un milieu influe sur son adhésion. Pour une meilleure adhésion fibre/matrice dans un composite à matrice polyester, basique, Mills et al. préconisent l'utilisation de fibres de carbone très acides, naturellement ou traitées (Mills et al., 2008). Gravis et al. observent l'augmentation de l'énergie libre de surface avec l'augmentation de la composante acide des fibres de carbone, suite au traitement plasma basse pression à l'oxygène (Gravis et al., 2020a). Plusieurs auteurs ont observé que la morphologie de surface pouvait changer avec la variation du pH . Bousquet et al. observent par exemple des modifications nanométriques de la surface de copolymères, qui a gonflé à $pH = 7$ et se dotant de porosités lorsque $pH = 3$. Ce comportement peut être attribué à la protonation des unités monomères d'acide acrylique qui favorise la contraction des chaînes de PAA contenu dans le copolymère lorsque le pH diminue (Bousquet et al., 2010). Hüttinger a proposé d'observer les interactions acido-basiques en mesurant l'évolution des angles de contact en fonction du pH variant de 1 à 14. Si la surface développe majoritairement des sites acides, l'angle de contact de goutte chutera si liquide est basique et vice-versa (Hüttinger et al., 1991b; Hüttinger et al., 1991a). La variation d'angle de contact avec de l'eau en fonction de son pH est alors observé sur le matériau composite tissé 3D et sur la résine qui compose sa matrice, avec ou sans traitement plasma dans la Figure 5.16.

Au regard des incertitudes, le pH provoque de faibles variations de l'angle de contact avec les échantillons de matériau composité tissé 3D. Les échantillons neufs non traités présentent des oscillations des angles de contact en fonction du pH entre $62,5 \pm 7,1^\circ$ et $73,1 \pm 6,3^\circ$. Il ne semble pas y avoir d'influence du pH sur les angles de contact. Cette insensibilité peut signifier que ces matériaux composites tissés en 3D pourraient être amphotères, donc constitués de composés acides et de composés basiques. Les oscillations relevées peuvent être liées à l'effet de la rugosité de la surface sur les angles de contact, dont l'hystérèse est important sans

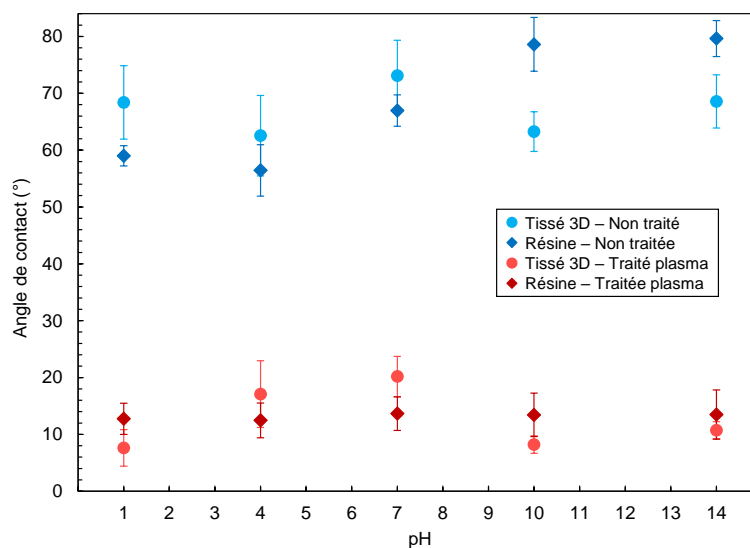


FIGURE 5.16 – Angles de contact entre l'eau et les surfaces des matériaux composites tissés 3D 9,5mm et des résines, traités plasma ou non, en fonction du pH .

traitement plasma. Avec le traitement plasma sur les composites tissés 3D, les oscillations sont moins présentes. L'angle de contact vaut $7,6 \pm 3,2^\circ$ à $pH = 1$ et augmente à $20,2 \pm 3,6^\circ$ à $pH = 7$. L'angle diminue à nouveau à $8,2 \pm 1,5^\circ$ à $pH = 10$ et se stabilise. Le traitement plasma provoque des coupures de chaînes macromoléculaires en surface, ce qui augmente la mobilité des macromolécules. Un turn-over des groupes fonctionnels est alors plausible. Ces groupes s'orientent en fonction du milieu dans lequel ils se retrouvent, ce qui modifie les interactions et les affinités de la résine.

Afin de déterminer l'origine de ces modifications, des dépôts de gouttes sont aussi réalisés sur des échantillons de résine, sans mèches de fibres. Les angles de contact passent de $59,0 \pm 1,8^\circ$ à $pH = 1$ à $79,6 \pm 3,2^\circ$ à $pH = 14$. Le comportement est alors basique au sens de Brønsted, et la résine se fait attaquer par les acides. Suite au traitement plasma sur la résine, la courbe s'aplatit à $13,4 \pm 4,4^\circ$, et il n'y a que très peu de variations avec le pH . Le comportement devient amphotère, mais contrairement à la surface des matériaux composites tissés 3D, il n'y a pas d'oscillations de l'angle de contact, avec un temps de stabilisation de la goutte supérieur au temps de turn-over des molécules. Le traitement plasma provoque une oxydation acide, et apporte des composés acides en surface, ce qui pourrait être également responsable de la baisse de l'angle de contact lorsque le pH est basique (10 et 14) (Helt, 1998; Shahidzadeh-Ahmadi et al., 1995). Le plasma provoque aussi des dégradations de la matrice, dont l'amine est basique de par les doublets non liants des atomes d'azote. La rupture des liaisons N-H des amines primaires et secondaires réacidifie légèrement l'ensemble (Smith, 1968; Hall Jr, 1957; Smith and March, 2007). Par ailleurs, la mise à nu de particules, qui réagissent alors avec les gouttes d'eau acides ou basique, pourrait être associées à ces modifications.

Le comportement des particules extraites lors du vieillissement des matériaux composites tissés 3D non traités est alors étudié. Pour rappel, il s'agit des particules récupérées dans

les béciers d'immersion. A base de silicium et de calcium, elles comportent également des produits de lessivage et des résidus de fibres de carbone. Elles ont été séchées à 105 °C en étuve et compactées sous forme de pastilles KBr afin de pouvoir déposer des gouttes à leur surface. Les angles de contact sont mesurés aux pH 1, 7 et 14 en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans la Figure 5.17. A $pH = 7$, la goutte se stabilise en 20 secondes à $46,9 \pm 3,0^\circ$. A $pH = 1$ et 14, les angles de contact chutent de façon semblable avec le temps. Les gouttes disparaissent dans la surface des pastilles de particules. La rapide stabilisation à $pH = 7$ montre qu'il n'y a pas de phénomène d'absorption qui serait dû à un compactage non optimal des particules. Des pastilles de particules semblent alors réagir avec les liquides très acides et très basiques. Les particules extraites contiennent de la silice, minéral acide (Casamassima et al., 1991; Helt, 1998).

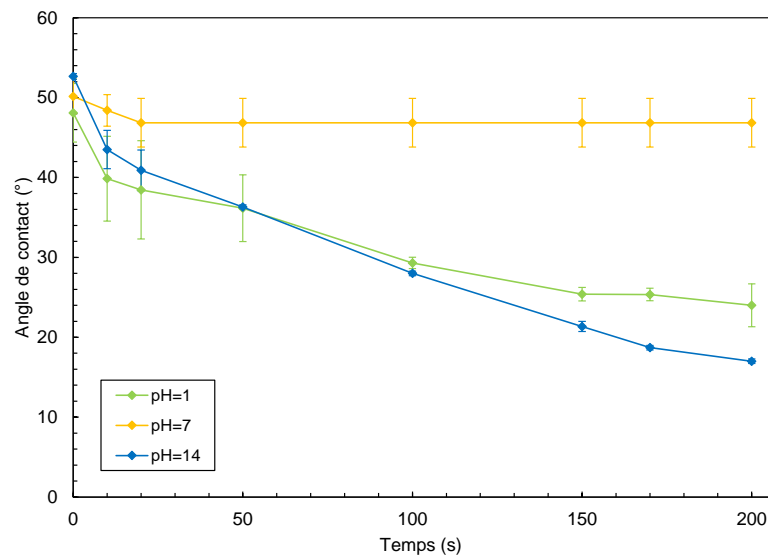


FIGURE 5.17 – Évolution en fonction du temps et du pH des angles de contact entre l'eau et les surfaces des particules extraites lors du vieillissement, compactées.

Les interactions acido-basiques influant l'adhésion des surfaces de matériaux composites tissés 3D sont alors associés à une compétition de différents phénomènes. L'étude de la résine sans fibres démontre un comportement basique. La présence de fibres serait alors responsable de la différence de comportement entre le matériau composite et sa résine. La rugosité du matériau composite pourrait aussi expliquer les oscillations de la valeur d'angle de contact. Avec le traitement au plasma atmosphérique, la résine se caractérise par un comportement amphotère. Le turn-over des macromolécules coupées qui se tournent en fonction du milieu favorise cette stabilité. De plus, les particules qui se retrouvent en surface apporte de nouveau sites de réaction acides et basiques. Elles pourraient également modifier l'acido-basicité des tissés 3D et des résines lors de leur extraction pendant le vieillissement hygrothermique. Le matériau composite, de son côté, voit encore ses angles de contact osciller. Le matériau avec ses fibres est alors plus victime de réactions chimiques concurrentielles et d'hétérogénéités de surface que sa résine sans fibres.

5.3.3 Discussion

Le sablage et le ponçage sont deux traitements ayant une action principalement mécanique sur les matériaux composites tissés 3D. Ils modifient la rugosité de ces derniers en abradant leur surface. Le sablage, plus agressif, provoque également la rupture des fibres et l'incrustation de corindons. Bien qu'ayant une action hydrophobe par l'apport de micro-cavités d'air, ils augmentent légèrement l'énergie de surface des échantillons. L'apport du plasma atmosphérique sur les surfaces est nettement supérieur puisque l'énergie de surface double. La composante polaire est très fortement augmentée grâce au greffage de fonctions chimiques qui modifient le comportement des macromolécules et des interactions acido-basiques de la surface. Les combinaisons ponçage + plasma et sablage + plasma montrent des énergies de surface encore plus importantes. Ancrage mécanique et activation chimique sont associés dans ces combinaisons.

Dans la suite du Chapitre, nous étudions les évolutions provoquées par le vieillissement hygrothermique sur des échantillons de matériau composite tissé 3D dans une optique de réparation collée. Le traitement plasma atmosphérique est sélectionné. Bien que les combinaisons ponçage + plasma et sablage + plasma aient apporté de hautes énergies libres de surfaces, nous souhaitons nous concentrer sur les apports d'un seul traitement, afin de ne pas multiplier les phénomènes.

5.4 Apports du traitement plasma atmosphérique sur échantillons vieillis : comparaison aux échantillons neufs

Dans cette deuxième partie de l'étude des surfaces, nous comparons les apports du traitement plasma atmosphérique sur des échantillons de Tissés 3D 9,5 mm à l'état de réception et des échantillons vieillis en immersion dans de l'eau distillée à 70 °C. Les altérations induites par l'absorption d'humidité ont été étudiées par différentes méthodes de caractérisation dans le Chapitre 4. Pour rappel, l'immersion intègre des molécules d'eau libres ou liées au sein du matériau, induisant une variation de sa masse. De l'hydrolyse provoquant des coupures de chaînes sur l'amine et une oxydation sont notables en IRTF et XPS. Elles entraînent la formation de micro-fissures visibles au MEB. Ce vieillissement provoque également une migration de particules à base de silice et de calcium qui s'agglomèrent en surface, comme l'ont montré le MEB couplé à l'EDS.

Quatre types d'échantillons de matériaux composites tissés 3D sont étudiés :

- « Neuf non traité » fait référence à un échantillon à l'état de réception, c'est à dire vierge de tout traitement plasma. Il a simplement été dégraissé à l'éthanol.
- « Neuf + Plasma » correspond à un échantillon vierge qui a été dégraissé à l'éthanol puis traité au plasma atmosphérique.
- « Vieilli non traité » est un échantillon vieilli en immersion à 70°C, qui n'a pas reçu de traitement plasma. Il a juste été dégraissé avec de l'éthanol.

— « Vieilli + Plasma » est un échantillon vieilli par immersion à 70°C qui a reçu un traitement au plasma atmosphérique après avoir été dégraissé à l'éthanol.

5.4.1 Topologie

TABLEAU 5.6 – Paramètres de rugosité des échantillons neufs et vieillis (400 jours), non traités et traités plasma.

	Neuf non traité	Neuf + Plasma	Vieilli non traité	Vieilli + Plasma
R_a (μm)	$10,20 \pm 0,26$	$9,07 \pm 0,64$	$9,84 \pm 0,06$	$8,33 \pm 1,59$
R_q (μm)	$12,88 \pm 0,22$	$10,98 \pm 0,78$	$12,39 \pm 0,06$	$11,04 \pm 1,93$
R_{sk}	$-0,37 \pm 0,24$	$-0,36 \pm 0,39$	$-0,26 \pm 0,17$	$0,025 \pm 0,75$
R_{ku}	$3,45 \pm 0,36$	$3,09 \pm 0,11$	$3,24 \pm 0,04$	$4,00 \pm 0,36$
R_p (μm)	$50,26 \pm 7,36$	$51,47 \pm 10,32$	$57,53 \pm 9,10$	$61,31 \pm 25,69$
R_v (μm)	$-74,34 \pm 13,17$	$-55,52 \pm 4,44$	$-64,53 \pm 6,75$	$-55,74 \pm 5,14$
R_z (μm)	$124,60 \pm 20,54$	$106,98 \pm 14,76$	$122,06 \pm 15,84$	$117,04 \pm 30,82$

Des mesures sont réalisées et répertoriées dans le Tableau 5.6. Les scans mesurent 5×5 mm. Les valeurs de rugosité des échantillons neuf sans traitement sont ici de $R_a = 10,20 \pm 0,26 \mu\text{m}$ et $R_q = 12,88 \pm 0,22 \mu\text{m}$. Le traitement au plasma réduit légèrement la rugosité R_a et R_q des échantillons, de par l'érosion superficielle de la matrice. Comme expliqué précédemment, les particules présentes dans les matériaux ne se dégradent pas sous l'effet de la chaleur et s'agglomèrent en surface.

Dans le Chapitre 4, nous avons constaté qu'une migration et un dépôt de particules en surface, visibles sur la Figure 5.18, se produisent lors de l'immersion. Après 400 jours de vieillissement, les compositions en silicium et en calcium de la surface augmentent. Il est possible de les observer sur les cartes EDS où la présence de silicium (en jaune) a fortement augmenté par rapport aux cartes EDS des échantillons non vieillis. En revenant sur le Tableau 5.6, nous notons une augmentation de la hauteur des pics R_p et une réduction de la profondeur des vallées R_v . Cela peut être dû à la migration et au dépôt de particules sur les pics et les vallées. Cela conduit à une très légère réduction des paramètres de rugosité R_a et R_q .

En ce qui concerne les échantillons vieillis traités au plasma, les paramètres de rugosité R_a et R_q sont encore plus réduits. Les vallées sont encore moins profondes. La variabilité de la valeur R_p est très élevée, et il est difficile de confirmer son augmentation. Alors que la résine époxy semble être sensible à la chaleur du plasma, les particules à base de silice supportent des températures beaucoup plus élevées. Par EDS (Figure 5.18), le dépôt de particules lié au vieillissement et les agglomérats de particules (taches blanches entourées) liées à la dégradation induite par le plasma sont visibles. Le dépôt de particules suite au vieillissement ainsi que la dégradation de la matrice et l'agglomération de particules suite au plasma pourrait expliquer cette importante irrégularité des valeurs de hauteur maximale des pics R_p .

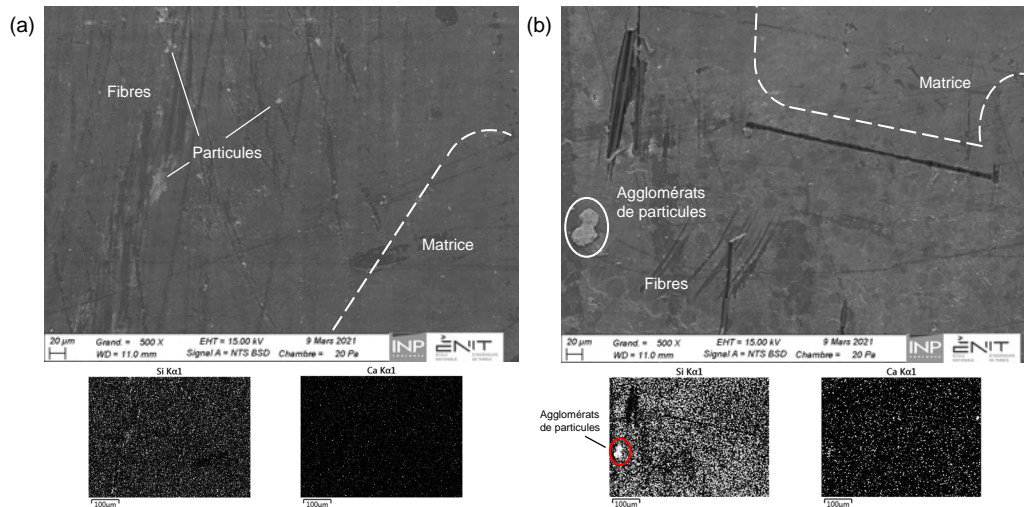


FIGURE 5.18 – Images MEB en électrons rétro-diffusés avec cartographie EDS du silicium et spectre EDS : (a) échantillon vieilli non traité (b) échantillon vieilli (400 jours) + plasma.

Pour les quatre types de spécimens, le paramètre R_{ku} est toujours respectivement supérieur à 3. Malgré le traitement et le conditionnement, les vallées et les pics restent étroits. Alors que les échantillons neufs non traités, neufs traités plasma et vieillis non traités montrent tous un R_{sk} négatif, il est supérieur à 0 pour les échantillons vieillis traités plasma. Cependant, un écart-type significatif est perceptible, ce qui peut suggérer que les surfaces sont assez irrégulières. Certaines zones sont probablement plus pourvues en particules qui vont diminuer l'action de la chaleur du plasma et donc impacter la taille et la forme des pics. L'extraction des particules pendant le vieillissement semble donc augmenter les hauteurs maximales et diminuer les profondeurs maximales en couvrant la surface. En revanche, le traitement au plasma réduit les hauteurs et les profondeurs maximales en érodant la surface.

5.4.2 Chimie de surface

Pour obtenir des informations sur la chimie de surface, des mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) sont effectuées. Le Tableau 5.7 donne les proportions relatives des différents éléments chimiques, mesurées sur les spectres larges.

TABLEAU 5.7 – Composition des éléments (%) en fonction du vieillissement (250 jours) et du plasma.

Traces : Mg, Al, Cu, Zn, Fe, Na.

Élément Position (eV)	O _{1s} 533	N _{1s} 400	Ca _{2p} 348	C _{1s} 285	Cl _{2p} 201	Si _{2p} 103	Traces -
Neuf non traité	18,2 ± 0,9	4,3 ± 0,2	0,5 ± 0,02	68,9 ± 3,9	0,9 ± 0,05	5,9 ± 0,3	0,2 ± 0,01
Neuf + Plasma	29,4 ± 1,5	2,9 ± 0,1	0,5 ± 0,02	55,3 ± 2,8	0,65 ± 0,03	9,5 ± 0,5	0,3 ± 0,01
Vieilli non traité	26,2 ± 1,3	2,1 ± 0,1	2,20 ± 0,11	58,2 ± 2,90	0,1 ± 0,01	9,0 ± 0,04	0,8 ± 0,1
Vieilli + Plasma	23,9 ± 1,2	1,3 ± 0,06	4,9 ± 0,2	41,2 ± 2,0	0,10 ± 0,05	23,2 ± 1,2	4,0 ± 0,2

5.4. Apports du traitement plasma atmosphérique sur échantillons vieillis : comparaison aux échantillons neufs

Comme dans le chapitre précédent, six principaux éléments chimiques sont identifiés : oxygène, azote, carbone, chlore, silicium et calcium. D'autres éléments sont perceptibles sous formes de traces : sodium, fer, zinc, magnésium, aluminium, etc. Le Tableau 5.8 donne certains de leurs ratios : O/C, N/C, Si/C, Cl/C et Ca/C.

TABLEAU 5.8 – Ratios des éléments chimiques en fonction du vieillissement (250 jours) et du plasma.

Ratio	O/C	N/C	Si/C	Cl/C	Ca/C
Neuf non traité	0,26	0,06	0,10	0,013	0,007
Neuf + Plasma	0,53	0,05	0,19	0,16	0,009
Vieilli non traité	0,45	0,04	0,18	0,16	0,04
Vieilli + Plasma	0,58	0,03	0,60	0,56	0,12

Un focus est fait sur les spectres hautes résolutions C_{1s} , O_{1s} et N_{1s} , les différents groupements fonctionnels sont déjà identifié. Pour rappel, le pic C_{1s} des échantillons neufs non traités est ajusté avec cinq composantes : 1) $\underline{C=C}$ et $\underline{C-Si}$, 2) $\underline{C-C}$, 3) $\underline{C-O}$ et $\underline{C-N}$, 4) $\underline{C-Cl}$, 5) $\underline{COO-C}$ et $\underline{CON-C}$. Le pic O_{1s} est ajusté avec trois composantes : 6) $-(C=O)-O$, $C-O-C$, $C-OH$, $-(C=O)-N$, $Si-O-Si$, 7) $-(C=O)-O$, 8) $-(C=O)-O-(C=O)$ et $O-(C=O)-O$. Le pic N_{1s} est ajusté avec deux composantes : 9) $C-N$, 10) $(C=O)-N$. La Figure 5.19 donne les spectres hautes résolutions C_{1s} pour les quatre types d'échantillons.

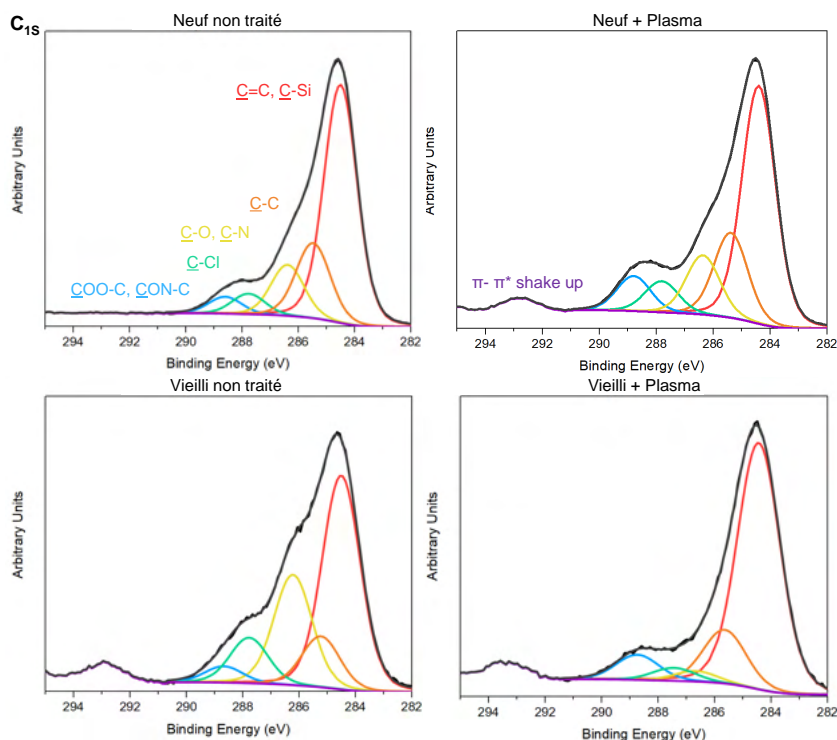


FIGURE 5.19 – Spectres XPS de C_{1s} des matériaux composites tissés 3D en fonction du vieillissement (250 jours) et du traitement plasma.

TABLEAU 5.9 – Proportions de groupes fonctionnels (%) en fonction du vieillissement (250 jours) et du plasma.

C_{1s} : 1) $\underline{C=C}$ et $\underline{C-Si}$, 2) $\underline{C-C}$, 3) $\underline{C-O}$ et $\underline{C-N}$, 4) $\underline{C-Cl}$, 5) $\underline{COO-C}$.

O_{1s} : 6) $-(\underline{C=O})-O$, $C-\underline{O}-C$, $C-\underline{OH}$, $-(\underline{C=O})-N$, $Si-\underline{O}-Si$, 7) $-(\underline{C=O})-\underline{O}$, 8) $-(\underline{C=O})-\underline{O}-(\underline{C=O})$ et $\underline{O}-(\underline{C=O})-\underline{O}$.

N_{1s} : 9) $C-\underline{N}$, 10) $(\underline{C=O})-\underline{N}$.

Groupes	C_{1s}				
	1	2	3	4	5
Position (eV)	284,5	285,4	286,4	287,7	288,7
Neuf non traité	58,9	19,2	12,6	5,1	4,2
Neuf + Plasma	53,0	19,0	25,3	7,0	7,8
Vieilli non traité	48,9	11,7	13,2	10,4	3,7
Vieilli + Plasma	70,7	15,4	3,0	3,7	7,2

Groupes	O_{1s}			N_{1s}	
	6	7	8	9	10
Position (eV)	532,4	533,4	534,0	399,1	400,5
Neuf non traité	72,4	27,6	-	95,6	4,4
Neuf + Plasma	21,7	68,4	9,9	88,1	11,9
Vieilli non traité	58,2	41,8	-	95,0	5,0
Vieilli + Plasma	64,9	35,1	-	24,2	75,8

Le Tableau 5.9 donne les proportions des groupes fonctionnels des spectres C_{1s} , O_{1s} et N_{1s} . Le plasma atmosphérique provoque une forte oxydation de la surface (Choi et al., 1997; Luo et al., 2014), illustrée par l'augmentation du rapport O/C et des proportions des liaisons $-(\underline{C=O})-\underline{O}$ (n°7), ainsi que par la diminution des liaisons : $-(\underline{C=O})-O$, $C-\underline{OH}$, $C-\underline{O}-C$, $-(\underline{C=O})-N$ et $Si-\underline{O}-Si$ (n°6) (Li et al., 1997). Une dégradation de la surface de la matrice et des fibres est également suspectée. En effet, les proportions de carbone, d'azote et de chlore diminuent alors que celles d'oxygène et de silicium augmentent. De plus, la bande du satellite shape-up $\pi - \pi^*$ apparaît sur le spectre haute résolution C_{1s} après traitement plasma et implique donc la mise à nu des fibres de carbone (Gravis et al., 2020b; Wang et al., 2005). La proportion de C_{sp2} est également accentuée par le traitement. Ces différentes variations confirment l'érosion de la matrice époxy induite par le plasma. Le traitement de surface provoque la formation d'amides, de par l'augmentation des proportions de liaisons $(\underline{C=O})-\underline{N}$ (n°10).

Bien que moins marquées, les variations en proportions des groupes fonctionnels des échantillons vieillis en immersion pendant 250 jours sont similaires à celles des échantillons vieillis en immersion pendant 650 jours. Nous retrouvons l'absorption d'humidité, observée par la diminution des liaisons $\underline{C-C}$ (n°2) au profit de l'augmentation des liaisons $\underline{C-O}$ (n°3) (Xiao et al., 1997). Bien que plus faible que lors du traitement plasma, l'oxydation est perceptible, illustrée par l'augmentation du rapport O/C. Comme précédemment, la bande shake-up $\pi - \pi^*$ apparaît, signe de la mise à nu des fibres de carbone. La diminution des rapports N/C et Cl/C est remarquable, traduisant une disparition des liaisons époxy $(-COH-CH_x-NH-)$, qui pourrait

être due à l'hydrolyse (Xiao et al., 1997). Ces différentes variations suggèrent la dégradation de la matrice au cours du vieillissement. De plus, une augmentation du silicium et du rapport Si/C est observée après l'absorption d'humidité, ce qui semble être lié à l'extraction des particules à base de silice. En revanche, l'augmentation des liaisons (C=O)-N ($n^{\circ}10$), signe de formation d'amides, n'est pas aussi marquée que pour les échantillons vieillis pendant 650 jours.

Le traitement plasma sur des échantillons vieillis conduit aux observations suivantes. Les liaisons C-O et C-N qui avaient augmenté avec la présence d'eau ont fortement diminué avec le plasma ce qui induit un effet désorbant du plasma. De plus, d'après les rapports O/C, l'oxydation induite est similaire à celle d'un échantillon non vieilli traité au plasma. Enfin, le ratio Si/C connaît les plus fortes augmentations, du fait des hydrolyses liées au vieillissement et aux dégradations thermiques surfaciques de la matrice dues au plasma atmosphérique.

5.4.3 Discussion

La Figure 5.20 illustre l'association de tous ces phénomènes. À l'état non vieilli et non traité, les échantillons de matériaux composites tissés 3D sont constitués d'une matrice époxy-amine renforcée par des fibres de carbone. De petites particules composées de silicium et de calcium sont observables par MEB, EDS et XPS (Figure 5.20 (a)).

Certains échantillons non vieillis ont été traités au plasma (Figure 5.20 (b)). Les effets du traitement au plasma atmosphérique sur les surfaces non vieilles sont connus : oxydation par greffage d'oxygène, augmentation de l'énergie libre de surface par polarisation, mouillabilité plus élevée, légers changements topologiques. Quelques scissions de chaînes dues à l'action thermique du plasma sont néanmoins observées comme cela s'est produit dans plusieurs articles (Strobel et al., 1995; Alves et al., 2011; Pizzorni et al., 2019; Luo et al., 2014; Ren et al., 2007; Borcia et al., 2005; Vandencastele and Reniers, 2004).

Concernant les échantillons vieillis (Figure 5.20 (c)), l'absorption d'eau provoque une oxydation et une hydrolyse de la matrice, ce qui entraîne quelques scissions des chaînes époxy/durcisseur et des microfissures, comme observé dans d'autres études (Simar et al., 2018; Piasecki, 2013; Tcharkhtchi et al., 2000; Xiao and Shanahan, 1998b). Cette absorption d'eau est contrebalancée par des pertes de masse observées lors de la désorption pendant la gravimétrie. Ces pertes de masse sont liées à l'hydrolyse mais aussi à l'extraction de particules et à leur dépôt en surface (Abdessalem et al., 2020; Deroiné, 2014; Berthé et al., 2010; El Yagoubi et al., 2012; Poussines, 2012). Ces phénomènes sont confirmés par différentes analyses. Le MEB couplé à l'EDS permet d'observer une modification des surfaces, notamment des fissures sur la résine vieillie et une augmentation du nombre d'atomes de silicium et de calcium. Les analyses XPS démontrent l'augmentation des pourcentages d'oxygène et de silicium, mettant en évidence, d'une part, l'oxydation et l'absorption d'humidité et, d'autre part, la migration des particules vers la surface. En comparant les échantillons traités au plasma, les mêmes phénomènes d'oxydation sont observés par XPS que les échantillons soient non vieillis ou vieillis. La diminution des liaisons associées au pourcentage d'amine montre l'hydrolyse de

celle-ci comme rapporté dans la littérature (Xiao et al., 1997). Les analyses FTIR montrent l'apparition de pics associés à l'absorption des particules de silicium et des molécules d'eau en surface et de bandes liées à l'atténuation des liaisons amine.

Différentes actions du plasma atmosphérique sur des échantillons vieillis par voie hydrothermique sont rapportées (Figure 5.20 (d)). En utilisant le traitement plasma sur des échantillons vieillis, des effets irréversibles du vieillissement subsistent, tels que la rupture des liaisons époxy/durcisseur par hydrolyse mais également l'extraction et l'accumulation de particules à la surface, ce qui peut fragiliser la matrice de surface. Néanmoins, le XPS a révélé un effet de désorption en surface par rapport aux échantillons vieillis non traités. Bien qu'ayant une action thermique légèrement dégradante, le plasma atmosphérique sur des échantillons vieillis permet de récupérer des surfaces sèches avant la réparation par collage in-situ. La comparaison des topologies de surface permet de constater que les échantillons traités vieillis ont des valeurs R_p similaires aux échantillons non traités vieillis et des valeurs R_v similaires aux échantillons traités non vieillis. Une certaine variabilité est encore observée. Elle est due à la migration des particules et à l'exposition aux fibres de carbone, augmentant la taille des pics, et à l'érosion thermique de la matrice par le plasma, diminuant les différences entre la taille maximale et minimale des pics.

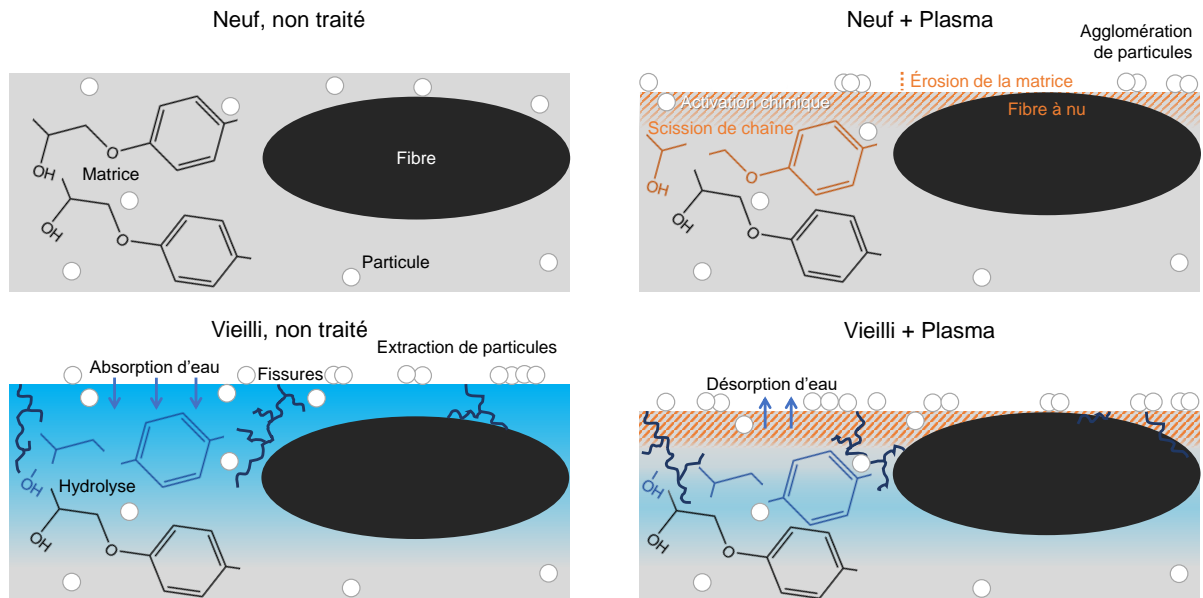


FIGURE 5.20 – Schématisation des effets du vieillissement hydrothermique et du traitement plasma sur les surfaces des matériaux composites tissés 3D.

5.5 Conclusion

Dans ce Chapitre, les états de surface de matériaux composites tissés 3D suite à différents traitements de surface, à savoir le sablage, le ponçage et le traitement plasma atmosphérique sont comparés.

Pour commencer, les surfaces initiales brutes, c'est-à-dire sans traitement de surface, sont pourvues d'une ondulation naturelle provoquée par la fine couche de résine recouvrant les fibres de carbone en surface. Le sablage comme le ponçage apportent des modifications mécaniques à la surface brute. L'ondulation de la couche de résine surface est attaquée, de même pour les fibres en surface. La rugosité et le profil en sont modifiés. La surface se dote d'un nouvel état de surface, avec ancrage mécanique. Ces deux traitements sont caractérisés par une augmentation de la composante dispersive de l'énergie libre de surface. La composante polaire est très faible, car les surfaces deviennent hydrophobes de par la formation de porosités et l'apport de particules de corindons. L'étude de l'angle de contact par l'hystérèse confirme une modification de la rugosité et des hétérogénéités mécaniques au détriment de l'hydrophilie. Néanmoins des différences subsistent puisque dans le cas du sablage, nous constatons que les fibres ont été davantage attaquées que par le ponçage.

Le plasma atmosphérique n'a pas autant d'impact sur la rugosité que le ponçage et le sablage. Il agit différemment sur les surfaces, en apportant une fonctionnalisation chimique par greffage d'oxygène. Cette activation de surface est quantifiable par la forte augmentation de l'hydrophilie et donc de la composante polaire de l'énergie libre de surface. Cette énergie de surface est bien supérieure à celles des surfaces sablées et poncées, en plus de ne pas apporter des particules contaminantes. Pour cette raison, nous avons sélectionné ce type de traitement pour la suite de l'étude comprenant les surfaces vieilles. Les quatre types d'échantillons sont les suivants : neuf non traité, neuf traité, vieilli non traité, vieilli traité. Cette deuxième partie de manuscrit a fait l'objet d'une publication (Gillet et al., 2022a).

Suite au vieillissement hygrothermique, l'évolution chimique, topologique et morphologique des surfaces est étudiée. Le vieillissement hygrothermique apporte de l'absorption d'eau, de l'hydrolyse, de l'oxydation, la migration de particules en surface. De son côté, le traitement par plasma atmosphérique permet, malgré une légère dégradation thermique, de polariser les surfaces non vieilles et donc d'augmenter l'énergie de surface par oxydation. Les surfaces vieilles et traitées au plasma présentent aussi une désorption en raison de l'action thermique du plasma. Le plasma permet donc, malgré une légère dégradation de la matrice en surface, d'oxyder à des niveaux similaires les surfaces des composites non vieillis et vieillis à l'eau. Néanmoins, la migration des particules et la formation de fissures sur la surface ont provoqué des dégradations et des contaminations irréversibles et irrégulières. Compte tenu de ces constatations, l'adhérence de la réparation pourrait être affectée. En conséquence, la force interfaciale mesurée par des tests d'adhérence sur les quatre types de surfaces composites tissés 3D recouvertes d'une couche adhésive sera analysée en relation avec les multiples phénomènes exposés précédemment.

Caractérisation de l'interface matériau composite tissé 3D/colle

Sommaire

I Évaluation mécanique de la qualité de la réparation collée : état de l'art	170
6.1 Réparation de la structure	170
6.1.1 Endommagement et contrôle de la structure	170
6.1.2 Réparations collées	172
6.2 Adhérence des assemblages	175
6.2.1 Définition de l'adhérence	175
6.2.2 Essais d'adhérence	177
6.2.3 Apport du plasma atmosphérique sur l'adhérence	186
6.2.4 Influence d'un vieillissement pré-collage	187
6.3 Durabilité des assemblages collés	188
II Caractérisation de la tenue mécanique des assemblages : étude expérimentale	190
6.4 Caractérisation de la colle vieillie	190
6.4.1 Cinétique de diffusion	190
6.4.2 Analyses thermomécaniques avant et après vieillissement	191
6.4.3 Analyses chimiques avant et après vieillissement	193
6.5 Essai de plot collé	194
6.5.1 Influence du vieillissement et du traitement pré-collage des assemblages collés	194
6.5.2 Durabilité des assemblages collés	197
6.5.3 Discussion	198
6.6 Essai d'adhérence par micro-rayage	200
6.6.1 Rayures sur les substrats de matériaux composites	201
6.6.2 Rayures sur les échantillons massifs de colle	205
6.6.3 Rayures sur les matériaux composites revêtus	207
6.6.4 Durabilité des composites revêtus	218
6.6.5 Discussion	222
6.7 Conclusion	226

Dans ce Chapitre, la tenue des interfaces de réparations par assemblages collés composés du matériau composite tissé 3D et de la colle en fonction du vieillissement et du plasma atmosphérique est évaluée. Les Chapitres précédents ont permis de voir comment évoluaient les surfaces des matériaux composites tissés 3D avec le vieillissement hygrothermique d'un point de vue physico-chimique et topologique. Les apports du traitement au plasma atmosphérique ont également pu être observés. Nous souhaitons à présent étudier l'adhérence des réparations collées. Pour cela, la première partie de ce Chapitre permet d'avoir connaissance des réalisations des les réparations collées de matériaux composites mais également de connaître les principes de l'adhérence et les différents tests qui peuvent être déployés. Dans la deuxième partie, trois tests d'adhérence sont ensuite utilisés en fonction du vieillissement et du plasma atmosphérique du matériau composite tissé 3D : le test d'arrachage par plot collé et l'essai de micro-rayage.

I Évaluation mécanique de la qualité de la réparation collée : état de l'art

6.1 Réparation de la structure

6.1.1 Endommagement et contrôle de la structure

Les structures aéronautiques requièrent des inspections régulières afin de garantir leur intégrité. Ces inspections doivent suivre des procédures établies par les fabricants aéronautiques et des organismes traitant de la sécurité aérienne comme l'agence européenne de la sécurité aérienne (Katnam et al., 2013).

Différents mécanismes d'endommagement peuvent se produire au sein d'un matériau (Figure 6.1). Ils peuvent apparaître dès la fabrication de la pièce, notamment par la formation de défauts comme des porosités, mais aussi tout au long de la vie de service. Effectivement, les pièces aéronautiques peuvent être sujettes à des impacts en vol avec des oiseaux, mais aussi au sol avec des véhicules présents sur le tarmac ou des outils. En effet, la chute d'outils est le type d'impact le plus rencontré par les avionneurs (Thévenin, 2006; Fawcett and Oakes, 2006). D'un point de vue environnemental, la grêle et la foudre peuvent également être à l'origine d'impacts sur les structures. Les impacts provoquent des endommagements mécaniques à différentes échelles : au niveau d'un pli avec des ruptures de fibre, des fissurations de matrice et des décohésions fibre/matrice, au niveau du stratifié comme le délaminage, au niveau de la structure avec des entailles, des rayures ou des écaillages. L'endommagement physique et chimique est lié au vieillissement et a été détaillé précédemment (Cerisier, 2017).

Par rapport aux structures métalliques, les structures composites sont plus fragiles ; les fibres sont fragiles, de même pour la matrice si on la compare à des métaux ductiles. Elles peuvent uniquement absorber de l'énergie en déformation élastique et par des mécanismes

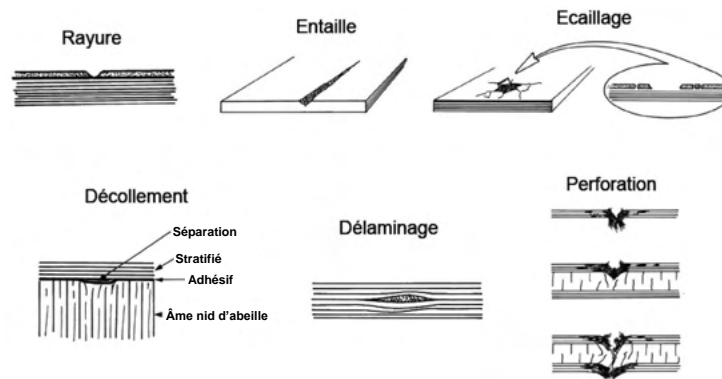


FIGURE 6.1 – Différents types d’endommagements rencontrés sur des structures composites (Torres and Plissonneau, 1986).

d’endommagement, ce qui les rend sensibles aux dommages d’impact. Les impacts chez les matériaux composites se font surtout dans la direction transverse (normale au plan des fibres), qui en l’absence de renfort de type âme a relativement une basse résistance à l’endommagement. Avec des impacts à haute vitesse, la réponse du matériau est dominée par la vague de propagation de la contrainte, et n’a pas le temps de déclencher de mécanismes de dommage quasi-statique. Avec des impacts à faible vitesse, étant donné que la durée du contact est suffisamment longue pour permettre à la structure entière de répondre à la force de l’impact, davantage d’énergie est absorbée de façon élastique. Les impacts réduisent de façon considérable les résistances en compression, traction et cisaillement. Ils peuvent provoquer de la délamination, des bosses, des fissures, des ruptures de fibres internes, des rayures, des perforations, etc. Certains impacts peuvent provoquer des dommages internes avec aucune trace visible en surface, ce qui les rend plus difficiles à identifier. Les ruptures de fibres peuvent être plus critiques que les fissures dans la matrice car les fibres sont la clé des propriétés mécaniques du matériau. Comme les ruptures de fibres sont localisées autour de l’impact, elles dépendent de la taille de l’impacteur et de l’énergie d’impact (Katnam et al., 2013; Cerisier, 2017; Torres and Plissonneau, 1986).

Les dommages dans les composants en matériaux composites nécessitent d’être évalués en utilisant des contrôles non destructifs (CND) pour déterminer l’ampleur et la localisation du dommage. Il s’agit d’une première étape pour décider s’il faut réparer ou remplacer le composant endommagé. Les contrôles non destructifs souvent utilisés en aéronautique sont l’inspection visuelle et le tap test – rapides et peu coûteux – les ultrasons, la thermographie et l’interférométrie différentielle – qui sont plus chers mais plus fiables (Baker et al., 2015). Selon l’étendue des dégâts et l’importance de la structure, une réparation est envisageable, car remplacer entièrement le composant a un impact d’un point de vue économique. La deuxième étape, si l’on choisit de réparer, est donc d’ablater la zone endommagée de la structure, par usinage mécanique (Nguyen-Dinh et al., 2018) ou par jet d’eau abrasif (Cénac et al., 2011; Sourd et al., 2020; Sourd, 2022) par exemple. La troisième grande étape est ensuite de réaliser la réparation. Dans cette étude, l’accent est mis sur les réparations collées (Figure 6.2 à droite), et les réparations rivetées (Figure 6.2 à gauche) sont mises de côté pour les raisons évoquées au début de ce manuscrit.

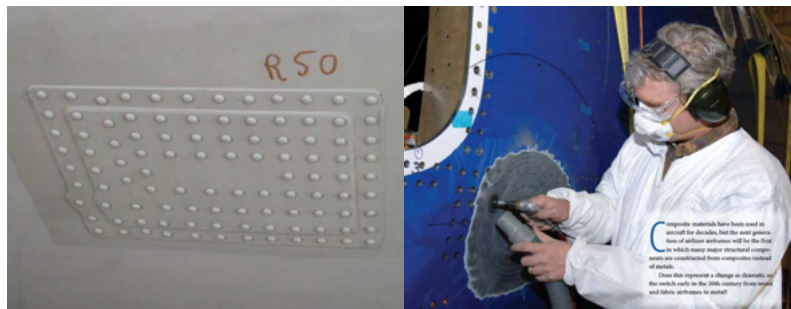


FIGURE 6.2 – Réparation sur des avions Boeing, par patch riveté à gauche et par patch collé à droite (Hautier, 2010).

6.1.2 Réparations collées

Le principal objectif de la réparation de composites est de restaurer leur résistance et leur rigidité, et de les ramener à leurs conditions initiales de service. Différentes méthodes de réparations collées ont été mises en place au fil des années. Selon le degré d'importance et d'urgence, sont différenciées les réparations structurales et les réparations cosmétiques. Les réparations structurales doivent être mises en place en cas d'endommagement majeur sur une pièce structurelle diminuant ses propriétés mécaniques, empêchant le bon fonctionnement de la structure et mettant en danger les utilisateurs. Des réparations par patch collé ou patch riveté-collé sont mis en place. Les réparations cosmétiques sont choisies pour un endommagement mineur, comme par exemple une rayure, une porosité superficielle ou une indentation faible. Elles permettent de rétablir l'aérodynamisme ainsi que l'esthétique de la pièce : par exemple le rebouchage de résine de densification par injection, l'application d'une nouvelle couche de peinture ou d'un pli de tissé, le saignement, etc. Dans cette étude, seules les réparations par patch et par rebouchage sont détaillées.

6.1.2.1 Collage de patch

Forme des patches. Il existe différentes formes de patches de réparation, listées dans la Figure 6.3. Les plus classiques sont les patches externes, à simple recouvrement (*single-lap*) ou à double recouvrement (*double-lap*). Ils sont très étudiés dans la littérature, et ils sont aussi utilisés pour réparer des structures métalliques. Simple de réalisation, ils permettent d'améliorer la tenue en fatigue de la pièce. En revanche, ils présentent aussi des inconvénients comme le fait de provoquer des surépaisseurs sur les pièces, ce qui ne respecte pas l'aérodynamisme initial de la pièce. Effectivement, la tenue mécanique dépend des épaisseurs du film adhésif et du patch. C'est pour répondre à cette problématique d'aérodynamisme que de nouveaux patches à fleur (*flush*) ont été créés : les patches en pente ou en biseau (*scarf*) ou en escaliers (*step*). L'idée est d'enlever le moins de matière possible, et d'obtenir des contraintes en pelage négligeables, tout en bénéficiant d'une surface lisse (Katnam et al., 2013; Banea and da Silva, 2009).

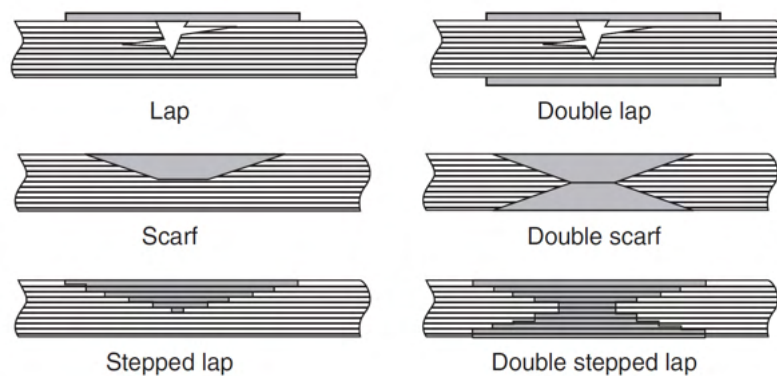


FIGURE 6.3 – Différentes formes de patchs (Fischer et al., 2012).

Procédé de fabrication des patchs. Si l'on se penche sur leur fabrication, on distingue les *hard patches* des *soft patches*. L'objectif est que ces réparations collées se rapprochent le plus possible d'un idéal :

- Les extrémités des plis doivent être alignées et intacts ;
- L'épaisseur de la ligne de colle doit être uniforme et constante ;
- Il doit y avoir une continuité dans l'orientation des plis entre la structure parent et le patch ;
- La ligne de colle doit être dépourvue de vides ;
- Les fibres de la structure parent et du patch doivent être bien consolidées ;

Les *hard patches* sont préparés et polymérisés avant la réparation, puis collés à la structure parent à une température de réticulation relativement basse. On bénéficie d'un bon contrôle de la porosité et de l'écoulement de l'adhésif. Cependant, cette méthode est assez onéreuse et prend du temps. De l'autre côté, les *soft patches* sont drapés directement sur la structure puis cuits *in-situ*. Si on peut désassembler la structure, la réticulation peut avoir lieu en autoclave. Mais si la pièce ne peut pas être désassemblée, il faut mettre en place un dispositif adapté pour augmenter la température et la pression, comme par exemple d'une poche à vide avec couverture chauffante. Cependant, il est compliqué d'obtenir une bonne qualité de collage avec ce type de procédé (Feng et al., 2019).

6.1.2.2 Rebouchage

Dans certaines applications, notamment sur les matériaux composites tissés 3D, la réparation par patch de composite est en cours de développement. Des réparations par rebouchage sont néanmoins mises en place. Elles consistent en un retrait de la zone composite endommagée et un dépôt de colle en résine époxy chargée de particules aptes à être détectées magnétiquement (Figure 6.4). La colle réticule ensuite *in-situ* (Charlas, 2020).

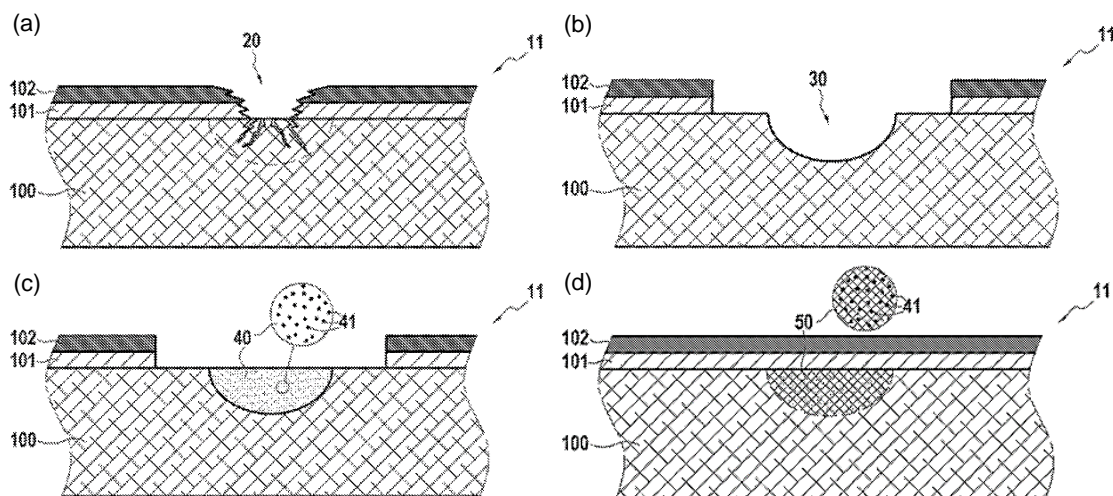


FIGURE 6.4 – Schématisation de la réparation par rebouchage : (a) vue partielle en coupe d'une zone endommagée, (b) préparation de la zone endommagée, (c) après dépôt d'une résine de réparation, (d) réticulation de la colle de réparation et réfection des couches de primaire et de peinture (Charlas, 2020).

(11) Pièce, (20) zone endommagée, (100) matériau composite, (101) couche de primaire, (102) couche de peinture, (30) évidement, (40) colle de réparation, (41) particules de la colle de réparation, et (50) portion de réparation.

Une autre technique de réparation par rebouchage est l'injection qui permet de reboucher des zones endommagées en infiltrant de la résine. Si les fissures sont internes, comme lors d'un délaminage, il faut percer un petit trou pour créer un tunnel jusqu'à celles-ci. Ensuite, une seringue est utilisée pour injecter la résine. Cette technique est efficace en cas de fissures de matrice. En revanche, elle ne permet pas de restaurer les propriétés en cas de ruptures de fibres, et des plis de recouvrement sont nécessaires (Liu et al., 2019).

Plusieurs travaux visent l'amélioration de la réparation par injection. Un brevet fait part d'une réparation de moteur de turbine à gaz par perçage de trou dans une zone de plis délamés. On pique ensuite des fils à travers les trous puis on les tend et on introduit de la résine que l'on fait réticuler (Stadtlander, 2013). Hautier et al. ont de leur côté basé leurs études sur une méthode d'infiltration de résine, mise en place par Russel (Hautier et al., 2010; Russell and Bowers, 1992). L'objectif de cette réparation est de répandre la résine dans le réseau de fissures à partir de la face impactée de la pièce jusqu'à sa face opposée. La connaissance des propriétés d'écoulement – et donc de viscosité – est primordiale pour maîtriser l'injection de résine. De ce fait, la température d'injection est un paramètre important lors de ce type de réparation. En effet, Thunga et al. ont étudié l'effet de cette température sur la réparation d'un matériau composite. Avec une température permettant d'obtenir une viscosité suffisamment basse pouvant atteindre les délaminations (Figure 6.5), ils sont parvenus à restaurer ses propriétés en compression (Thunga, 2013). Pour Russel et al. qui ont travaillé sur des structures en matériau composite d'avion CF-18, la qualité du collage, la tenue à l'humidité et à la température de la colle sont également très importantes à prendre en compte (Russell and Ferguson, 1994).

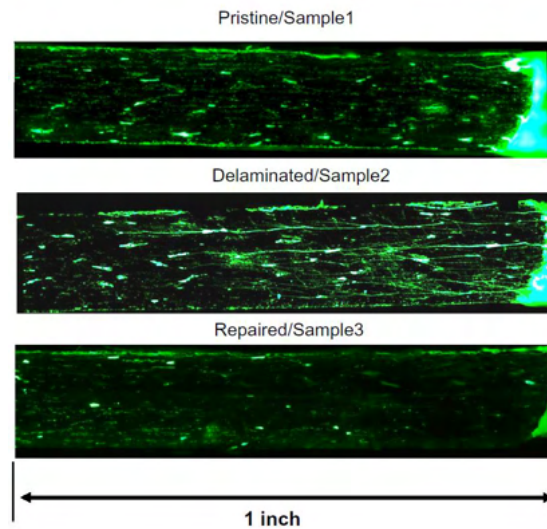


FIGURE 6.5 – Microscopie par pénétration de colorants fluorescents faisant apparaître les fissures à l’intérieur d’échantillons de matériaux composites carbone/bismaléimide à l’état de réception, après délaminage et après réparation par injection. Les fissures présentes sur l’échantillon à l’état de réception sont des microvides formés lors de la fabrication (Thunga, 2013).

Les réparations collées sont des méthodes efficaces pour réparer les matériaux composites en préservant l’aérodynamisme. Les procédés de fabrication et d’assemblage, ainsi que les paramètres de mise en œuvre ont leur importance dans la qualité de la réparation, qu’elle soit réalisée par patch ou par rebouchage. Cette qualité du collage dépend également beaucoup du type d’adhésif choisi et de l’adhésion entre ce dernier et le substrat. Les questions d’adhésion et d’adhérences substrat/adhésif sont dès lors fondamentales lorsque des assemblages collés sont étudiés.

6.2 Adhérence des assemblages

6.2.1 Définition de l’adhérence

D’après les principes de l’adhésion définis dans le Chapitre précédent, il est possible d’écrire que le travail ou énergie réversible de l’adhésion W_0 représente l’énergie nécessaire pour séparer de manière réversible deux matériaux composant l’assemblage. Elle est associée à l’ensemble des interactions interfaciales qui se forment entre les deux matériaux. De son côté, l’adhérence est l’énergie nécessaire à la séparation des deux matériaux en contact intime, notée G . Il s’agit donc de l’énergie mécanique nécessaire pour former une unité de surface de fracture, c’est-à-dire la résistance à la séparation de l’assemblage, et peut être mesurée par test d’adhérence mécanique. Elle tient compte des propriétés mécaniques et physico-chimiques des deux matériaux, du travail nécessaire pour rompre les liaisons d’interactions qui se créent entre eux et de l’énergie calorifique dissipée au cours de l’essai.

G peut alors être reliée à W_0 , qu'il est impossible de mesurer directement (Gravis, 2019) :

$$G = W_0(1 + \Psi(K, \nu, T)) \quad (6.1)$$

avec Ψ un paramètre correctif fonction de plusieurs paramètres : T la température, ν la vitesse de sollicitation, K les propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'interface, souvent fonction de T , sachant que $\Psi \gg W_0$.

Pour déterminer l'adhérence par rupture de l'assemblage, celle-ci doit être localisée à l'interface substrat/adhésif. Si l'assemblage rompt dans le substrat ou l'adhésif, il s'agit d'une rupture cohésive. On mesure alors la cohésion du substrat ou de l'adhésif. La rupture dans l'un des matériaux renseigne sur le niveau d'adhérence. La rupture cohésive dans le substrat est un cas de figure idéal. Cela signifie que le substrat est plus fragile que l'adhésif, et que l'interface substrat/adhésif est forte. Une rupture cohésive dans l'adhésif reste néanmoins un bon collage si l'adhésif est la zone de faiblesse mais que l'interface reste forte. Mais l'énergie mesurée ne dérive pas forcément des propriétés intrinsèques de l'adhésif. La rupture adhésive ou interfaciale est un autre type de rupture existant. Elle subvient lorsque l'interface substrat/adhésif est la zone vulnérable de l'assemblage collé. C'est la seule configuration qui permet de mesurer directement l'adhérence (Wake, 1978). La rupture mixte a lieu lorsque la rupture se propage au travers de l'interface, impliquant donc souvent une combinaison des différents modes de ruptures dans les matériaux de l'assemblage. Ces types de ruptures sont schématisés dans la Figure 6.21.

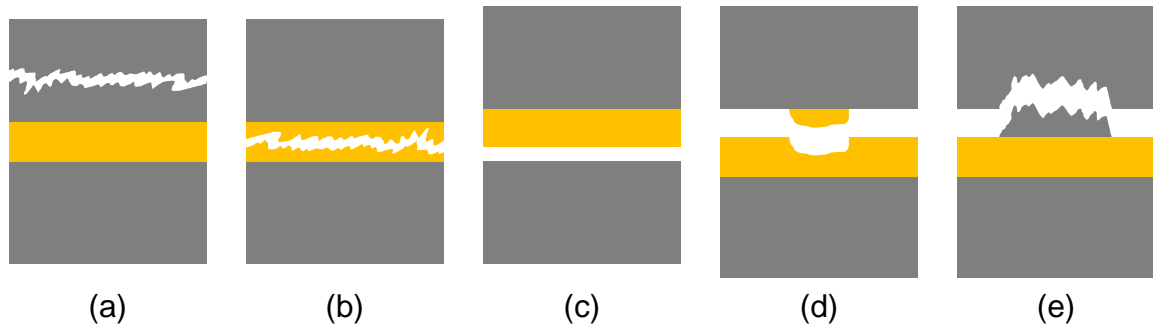


FIGURE 6.6 – Zones de rupture d'un assemblage collé : (a) Rupture cohésive du substrat, (b) rupture cohésive de l'adhésif, (c) rupture adhésive interfaciale, (d) rupture mixte cohésive dans l'adhésif/adhésive, (e) rupture mixte cohésive dans le substrat/adhésive.

Plusieurs facteurs affectent l'adhérence : la nature chimique des matériaux, la présence d'une couche générée à la surface suite à des traitements, la rugosité des substrats, les conditions de mise en œuvre, le vieillissement des structures, etc (Barthès-Labrousse, 1996; Montois et al., 2006). Le type et la résistance de la rupture peuvent aussi être modifiés par la vitesse de sollicitation.

6.2.2 Essais d'adhérence

Il existe de nombreux tests mécaniques pour étudier la rupture d'un assemblage. Ils sont répartis dans trois grandes classes, selon le mode de sollicitation (Cognard, 2000; Kinloch, 1987) :

- Mode I : mode d'ouverture, les contraintes sont perpendiculaires au front de fissure et à l'interface ;
- Mode II : mode de glissement droit, cisaillement, les contraintes restent perpendiculaires au front de fissure mais deviennent parallèles à l'interface ;
- Mode III : mode de glissement vis, les contraintes sont parallèles au front de fissure et à l'interface ;

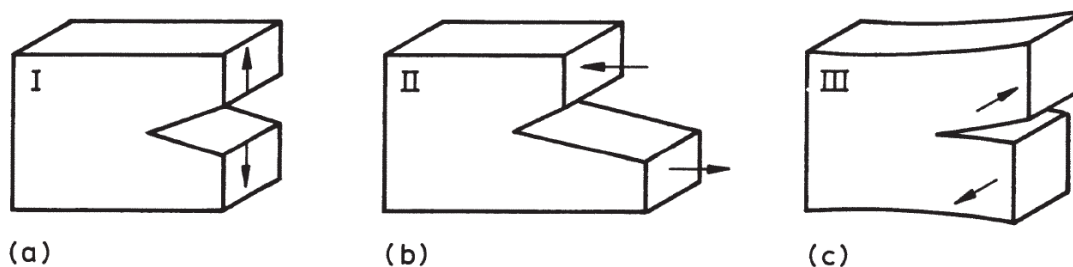


FIGURE 6.7 – Modes de sollicitation, (a) mode I, (b) mode II, (c) mode III (Kinloch, 1987).

Parmi les tests d'adhérence les plus fréquents, nous pouvons citer :

- Test en traction : sur matériaux rigides, par exemple essai de traction bout à bout, de mode I (Kinloch, 1987), aussi adapté pour l'étude de revêtements, par exemple essai de plot collé (Benayoun and Hantzpergue, 2004) ;
- Test en cisaillement : sur matériaux rigides, représentatif des conditions réelles d'utilisation, de mode II majoritairement mais aussi de mode III et un peu de mode I (Kinloch, 1987) ;
- Test en flexion : sur matériaux rigides, peut être de mode II avec la flexion 3 ou 4 points, avec l'*end notched flexure* ou de mode I+II avec la *mixed mode flexure*, aussi adapté à l'étude de revêtements (Benayoun and Hantzpergue, 2004) ;
- Test en torsion : sur matériaux rigides, par exemple *edge crack torsion* de mode III (Kinloch, 1987) ;
- Essai de pelage : arrache une fine couche d'adhésif sur un substrat flexible, mesure directe de l'énergie de rupture, qui varie selon l'angle de pelage, évalue l'adhérence de matériaux, de mode I principalement (Kendall, 1971), aussi adapté à l'étude de revêtements (Creton and Ciccotti, 2016) ;
- Essai de clivage : consiste à propager une fissure au sein du joint collé à substrat rigide, charge constante (*double cantilever beam*, de mode I) ou déplacement constant (clivage en coin, *wedge test*), suit le niveau d'adhérence en fonction du temps (Kinloch, 1987) ;
- Essai Arcan : test plus récent qui combine plusieurs modes de sollicitations, à savoir traction, cisaillement et compression, de modes I et II (Cognard et al., 2005) ;

- Test couronne : substrat et adhésif cylindriques maintenus dans un montage à symétrie axiale et sur lesquels une charge est appliquée, favorise les ruptures à l'interface adhésif-substrat, de mode II (Hassoune, 1998) ;
- Essai de rayage : substrat rigide couvert d'un film ou revêtement adhésif flexible ou rigide que l'on vient rayer avec un indenteur en pointe ou bille, en une (essai de rayage) ou plusieurs passes (essai de tribologie), permet d'étudier le cisaillement, les déformations et le délaminage du film produits lors du rayage à partir de la visualisation d'endommagements comme des fissures et craquelures, permet d'identifier les critères d'amorçage des fissures sur films (Benjamin and Weaver, 1960) ;
- Essai d'indentation ou de dureté : substrat rigide couvert d'un film ou revêtement adhésif flexible ou rigide sur lequel on applique une charge à l'aide d'un indenteur en pointe, permet de mesurer la dureté et les déformations provoquées par l'indentation (Benayoun and Hantzpergue, 2004) ;

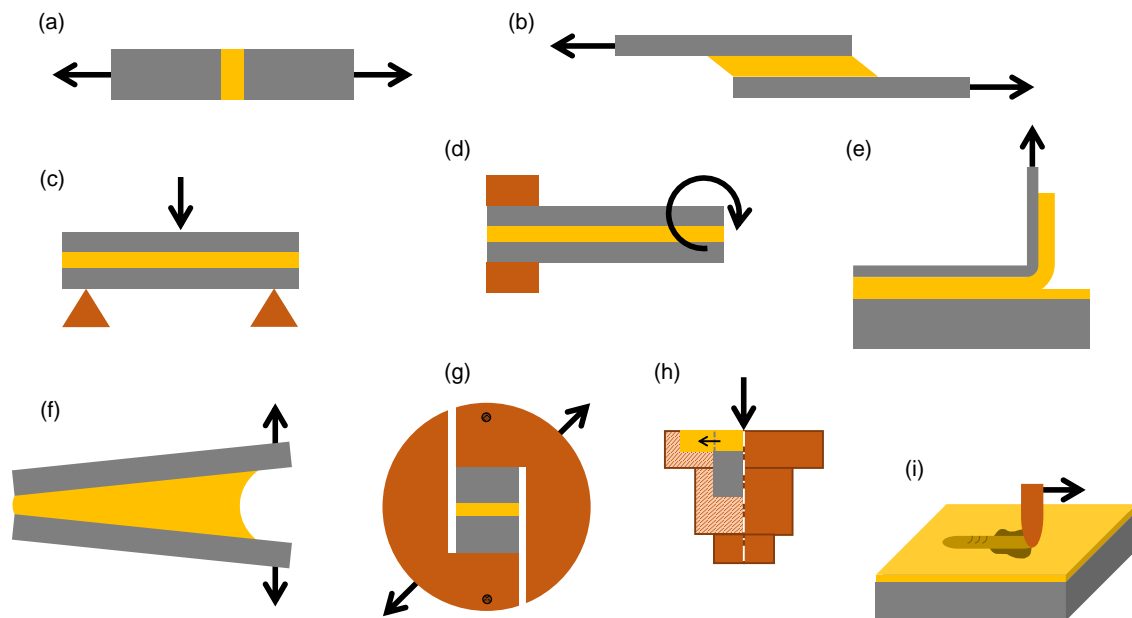


FIGURE 6.8 – Quelques tests d'adhérence pour assemblages collés : (a) traction, (b) cisaillement, (c) flexion, (d) torsion, (e) pelage, (f) clivage, (g) arcan, (h) couronne, et (i) rayage.

Le choix du mode de sollicitation dépend des matériaux employés dans l'assemblage ainsi que de la morphologie de l'assemblage, de la représentativité du comportement vis-à-vis de la configuration en service et du type d'information recherché. Dans ce projet, plusieurs verrous nous contraignent sur le choix des tests d'adhérence. Premièrement, les matériaux composites tissés 3D, qui sont donc les substrats, ont une forte épaisseur (9,5 mm) qui impliquerait des longueurs et des largeurs d'éprouvettes en cisaillement ou flexion très importantes. De plus, les découpes sur ces éprouvettes se limitent à des parallélépipèdes, il n'est pas possible d'usiner des formes plus complexes. Il n'est pas non plus possible de fabriquer de nouvelles pièces. Deuxièmement, les patches ne sont pas encore développés pour la réparation collée qui se limite à du rebouchage. Nos assemblages ne sont donc pas composés d'un substrat et un

patch collés par un adhésif, mais d'un substrat et un adhésif rebouchant la zone ablatée suite à l'endommagement. Notre choix s'est alors porté sur des configurations n'impliquant qu'un substrat de dimensions imposées et une colle, que nous déposons sous forme de films. Parmi les solutions s'offrant à nous, nous développons la suite de l'état de l'art du chapitre sur deux tests d'adhérence : le test d'arrachage par plot collé et le test de micro-rayage.

6.2.2.1 Le test d'arrachage par plot collé

D'après la norme *NF EN ISO 4624 : Peintures et vernis - Essai de traction*, le test d'arrachage par plot collé (*pull-off test* en anglais) consiste en l'application d'une force de traction uniaxiale perpendiculaire au plan de l'assemblage ou du matériau revêtu à tester. Pour effectuer l'essai, un plot est collé avec un adhésif à même la surface de l'assemblage. L'interface est sollicitée en traction, c'est-à-dire une propagation en mode I. Le résultat d'essai est la force ou la contrainte de traction nécessaire pour rompre l'interface la plus faible (rupture adhésive) ou la composante la plus faible (rupture cohésive) de l'assemblage d'essai, comme énoncé précédemment. Des ruptures mixtes adhésives/cohésives peuvent aussi survenir. Ce test d'adhérence présente l'avantage de pouvoir être utilisés sur des assemblages ou matériaux revêtus aux configurations et aux propriétés variées. Elle permet notamment de s'affranchir de l'épaisseur importante de substrats. Plusieurs précautions doivent être prises :

- La vitesse de sollicitation doit être constante car une accélération pourrait influencer sur l'adhérence (Gravis et al., 2018) ;
- L'alignement entre le plot et la machine de traction doit être parfait pour assurer un tirage normal à une charge uniforme (Mittal, 1976) ;
- Il est donc nécessaire d'avoir un bon état de surface et une rugosité contrôlée pour poser le plot perpendiculairement et éviter les défauts d'alignement ;
- Les déformations des matériaux étudiés lors du test, substrats comme revêtements et colles, doivent être négligeables (Benayoun and Hantzpergue, 2004) pour éviter que des concentrations de contraintes en traction se localisent dans les bords de matériaux flexibles (Turunen et al., 2004) ;
- La résistance de la colle ou l'adhésif en contact avec le plot constitue une limite de résistance de l'ensemble du système (Mittal, 1976) ;
- Des contraintes internes peuvent se former lors de la réticulation de la colle ou de l'adhésif en contact avec le plot, fragilisant l'assemblage (Mittal, 1976) ;
- Selon la structure du substrat, la colle pourrait diffuser dedans et affecte l'ensemble de l'assemblage (Mittal, 1976) ;
- L'épaisseur de la colle doit être uniforme et sa diminution fait chuter la contrainte d'arrachement (Lee et al., 2013) ;

Selon la configuration de l'assemblage, l'interprétation de ce test peut changer. Effectivement, le nombre de matériaux composant l'assemblage, et donc le nombre d'interfaces, peut modifier le comportement à l'arrachement et son interprétation. Il est ainsi possible de tester la résistance à l'arrachement d'assemblages collés substrat/colle/patch ou de matériaux dotés d'un ou plusieurs revêtements, sur lesquels on vient coller un plot avec un autre adhésif.

En revanche, l'accumulation d'interfaces peut compliquer l'analyse des résultats et l'observations des faciès de rupture. Butler et al. proposent une variante au test d'arrachage par plot collé : la méthode du moment ou du basculement. Au lieu d'appliquer une forme normale verticale, celle-ci est appliquée horizontalement sur le plot. Le moment de la force nécessaire pour rompre l'ensemble est la mesure d'adhérence. Cette configuration provoque moins de déformations du substrat et n'a pas autant besoin d'un alignement de tirage optimal (Butler et al., 1971).

Dans ce travail, le plot est directement collé sur le substrat à l'aide de la colle à étudier afin de minimiser le nombre d'interfaces en jeu. Le plot joue le rôle de deuxième substrat et fait partie de l'assemblage. La rupture côté plot est donc un type de rupture interprétable. En revanche, l'essai de traction sur ce type de montage pourrait être bien plus sensible aux hétérogénéités associées au substrat et à la colle. Le schéma du montage est illustré dans la Figure 6.9.

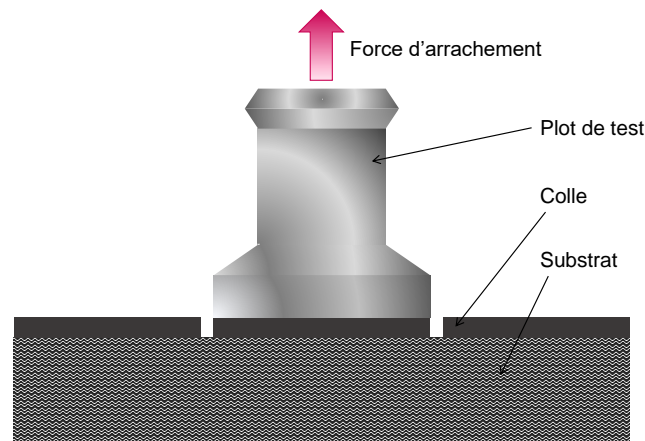


FIGURE 6.9 – Schéma de la méthode du plot collé avec un seul adhésif.

6.2.2.2 Le micro-rayage en tant que test d'adhérence

L'essai de rayage ou de rayure (*scratch test* en anglais) est un essai d'adhérence consistant à rayer un film ou revêtement mince déposé sur un substrat, à l'aide d'un indenteur, en forme de pyramide de cône ou de sphère, comme schématisé sur la Figure 6.10. L'indenteur est chargé et déplacé à une vitesse donnée sur la surface du film. La force peut être constante ou progressive avec une vitesse de chargement donnée. Un seul déplacement est effectué, contrairement à l'essai de tribologie (*sliding test*) où des allers-retours sont réalisés. Selon la taille de l'indenteur et la force appliquée, il peut s'agir de nano-rayage, micro-rayage ou macro-rayage. Le rayage permet d'évaluer la capacité d'une surface à ne pas se déformer ou s'endommager lors d'un contact glissant.

Les comportements des revêtements sont influencés par la nature des substrats et leurs

propriétés surfaciques. Même si l'indenteur ne s'enfonce pas au-delà du film de colle, Bucaille et Chatel observent que les résultats de fluage au contact d'un film de polymère thermodurcissable sont modifiés par l'effet d'un substrat de verre, très rigide par rapport au film. L'effet du substrat apparaît d'autant plus tôt que l'épaisseur du film est mince. Ils estiment qu'à partir d'un rapport $e/h \leq 6$, avec e l'épaisseur du film et h la profondeur d'enfoncement de l'indenteur, le film est modifié par le substrat (Bucaille, 2001; Chatel, 2010). Par conséquent, sur des surfaces rev tu es de films ou d'adhésif, le test de rayage peut être employé comme test d'adhérence, et permet de comprendre les interactions à l'interface revêtement/substrat.

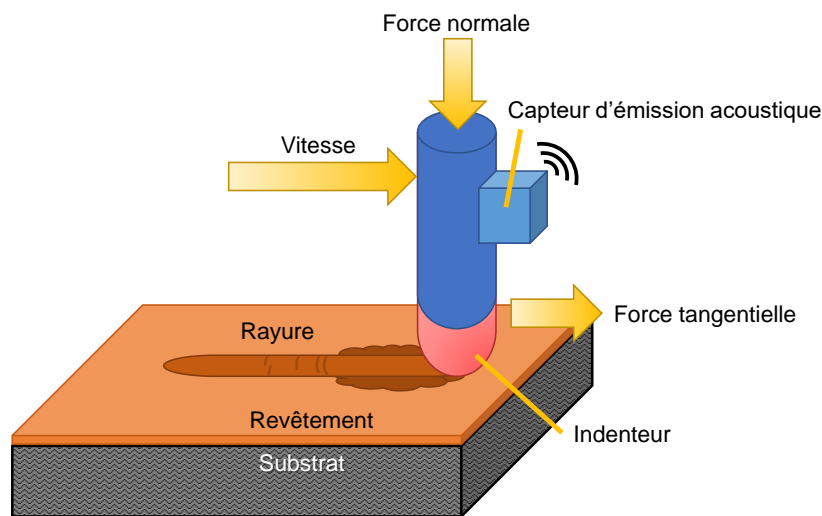


FIGURE 6.10 – Schéma d'un essai de micro-rayage.

Lors du passage de l'indenteur, le matériau rayé se déforme sous l'action de contraintes et est repoussé sur les bords du sillon de la rayure. Deux principaux types de contraintes se forment : une zone de contraintes en compression à l'avant du contact, et une zone de contraintes en traction à l'arrière du contact, comme illustrées dans la Figure 6.11 (Jardret and Morel, 2003). Selon le comportement du matériau, ces contraintes provoquent également l'apparition de contraintes de cisaillement et de flexion sur les bords du sillon. La réponse du matériau rev tu  dépend des propriétés mécaniques du substrat comme du revêtement, des forces externes telles que la force de chargement et le cisaillement provoqué par l'indenteur sur le revêtement, et des forces internes comme les contraintes résiduelles.

Principaux paramètres. La force normale F_n est augmentée jusqu'à l'obtention d'une charge critique F_c caractérisant qualitativement la rupture d'adhérence entre le film et le substrat (Perry, 1983; Bull, 1997). Différents modes de ruptures peuvent être associés à l'obtention du régime critique, et certains ne sont pas liés à l'adhésion mais aux propriétés viscoélastiques et viscoplastiques du substrat et du film (Errotabehere, 2012). Ainsi, plusieurs paramètres jouent sur cette charge critique :

- La dureté du substrat , qui fait augmenter la charge critique (Perry et al., 1988; Jindal et al., 1987; Tangena et al., 1989; Knight et al., 1990) ;

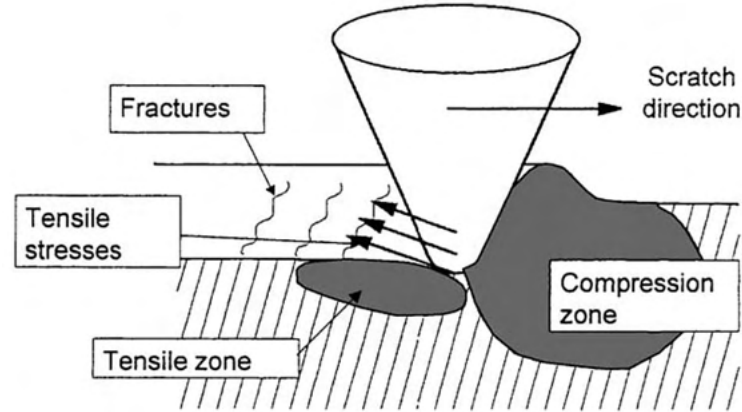


FIGURE 6.11 – Distribution des diverses contraintes présentes autour du contact lors d'un essai de micro-rayage (Jardret and Morel, 2003).

- L'épaisseur du film, qui fait augmenter la charge critique jusqu'à un certain seuil au-delà duquel elle ne varie plus (Hammer et al., 1982; Browning et al., 2006) ;
- La rugosité du film, qui fait diminuer la charge critique (Steinmann et al., 1987) ;
- L'augmentation du rayon ou de l'angle de l'indenteur conique fait augmenter la charge critique (Randall et al., 2001; Demirci, 2004) ; en revanche, un rayon de l'indenteur plus faible permet de localiser plus facilement les déformations plastiques mais les dommages infligés sont plus importants (Bull and Berasetegui, 2006) ;
- Les vitesses de déplacement et de chargement, qui font diminuer la charge critique (Randall et al., 2001) ;

L'augmentation de la charge critique F_c est généralement liée à une diminution du coefficient de frottement μ (Perry et al., 1988; Steinmann et al., 1987; Bles et al., 2000), dont l'équation est donnée ci-dessous, avec F_t la force tangentielle et F_n la force normale (Lafaye et al., 2005) :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (6.2)$$

Ce coefficient de frottement est constant le long de l'essai de rayage (Bull et al., 2002; Yahiaoui et al., 2021). Cependant un changement de coefficient de frottement peut être observé si l'indenteur atteint le substrat, et si le substrat a un comportement différent du film. Les charges critiques se détectent lors de l'apparition d'émissions acoustiques (Steinmann et al., 1987; Yahiaoui et al., 2019; Yahiaoui et al., 2021) ou lors de l'apparition d'irrégularités sur la courbe des forces tangentielles F_t (Richard et al., 1997).

L'identification du régime critique permet ensuite le calcul de différentes grandeurs, notamment des contraintes générées lors du rayage. Ainsi, Bull a calculé les contraintes en compression $\sigma_{compression}$ et en traction $\sigma_{traction}$, avec le coefficient de Poisson ν , la force normale critique F_c , le coefficient de frottement μ , l'aire de la section transversale de la rayure A (Bull et al., 1988) :

$$\sigma_{compression} = -\frac{F_c \mu}{A} \text{ et } \sigma_{traction} = \frac{\nu_r F_c \mu}{A} \quad (6.3)$$

Benjamin et Weaver ont calculé la contrainte de cisaillement critique à l'interface film/substrat quand il se décolle τ_c , avec la profondeur de rayure à la charge critique d_c , le rayon de la pointe R , la dureté du substrat H_s et un coefficient k compris entre 1 et 2 (Benjamin and Weaver, 1960) :

$$\tau_c = \frac{kH_s \frac{d_c}{2}}{\sqrt{R^2 - \left(\frac{d_c}{2}\right)^2}} \quad (6.4)$$

Faou a calculé la contrainte critique de délaminage σ_c , avec le module d'élasticité E et l'épaisseur du film e (Faou, 2013) :

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \frac{E}{1 - \nu^2} \left(\frac{e}{b}\right)^2 \quad (6.5)$$

Laugier a calculé l'énergie interfaciale de la rayure G , dans un cas où le film est déformé élastiquement, avec la contrainte critique σ_c ; G_c , la valeur critique de G , représentant la tenue interfaciale (Laugier, 1984) :

$$G = \frac{\sigma_c^2 e}{2E} \quad (6.6)$$

Néanmoins, les informations que l'essai de rayage peut apporter dépendent fortement de la nature des substrats et des films déposés. Si des chercheurs ont développé des modèles permettant de relier la charge critique de rupture au travail d'adhésion, il ne s'appliquent qu'en cas de revêtements minces et durs (Benjamin and Weaver, 1960; Laugier, 1984; Venkataraman et al., 1992; Burnett and Rickerby, 1987). Ces modèles correspondent peu aux films polymères du fait de leur comportement viscoélastique, de leur déformation plastique et de leur retour élastique δ_{ela} importants. Les analyses pour des assemblages métal/polymère, céramique/polymère et polymère/polymère sont alors qualitatives ou semi-quantitatives (Venkataraman et al., 1993). L'observation microscopique permet de déterminer les modes de ruptures de la rayure mais ne permet pas d'observer des fissurations dans l'épaisseur (Bull, 1997; Bull et al., 2002; Hutchings et al., 2003). Il est alors possible de faire appel à d'autres méthodes de caractérisation post rayage telles que la microscopie acoustique (Richard et al., 1997).

Types d'endommagement. Les principaux types d'endommagements observés sur des revêtements polymères sont donnés dans la Figure 6.12. Le passage de l'indenteur provoque la déformation du polymère sous l'action des contraintes décrites plus haut. Le polymère est repoussé sur les bords du sillon de la rayure, ce qui peut donner lieu à la formation de bourrelets latéraux. Lorsque le seuil de plasticité totale n'est pas atteint, la rayure et les bourrelets latéraux relaxent, tentant de reprendre partiellement leur position initiale, comme schématisé sur la Figure 6.13 (Lafaye, 2002; Demirci, 2004). La hauteur des bourrelets dépend de l'intensité de la déformation et de l'augmentation de la force normale.

Durant l'essai, des contraintes de traction se forment à l'arrière du contact. Le comportement en traction du matériau peut être associé à son comportement fragile. Les contraintes provoquent l'apparition des premières fissures dans le sillon (Jardret and Morel, 2003). Il peut

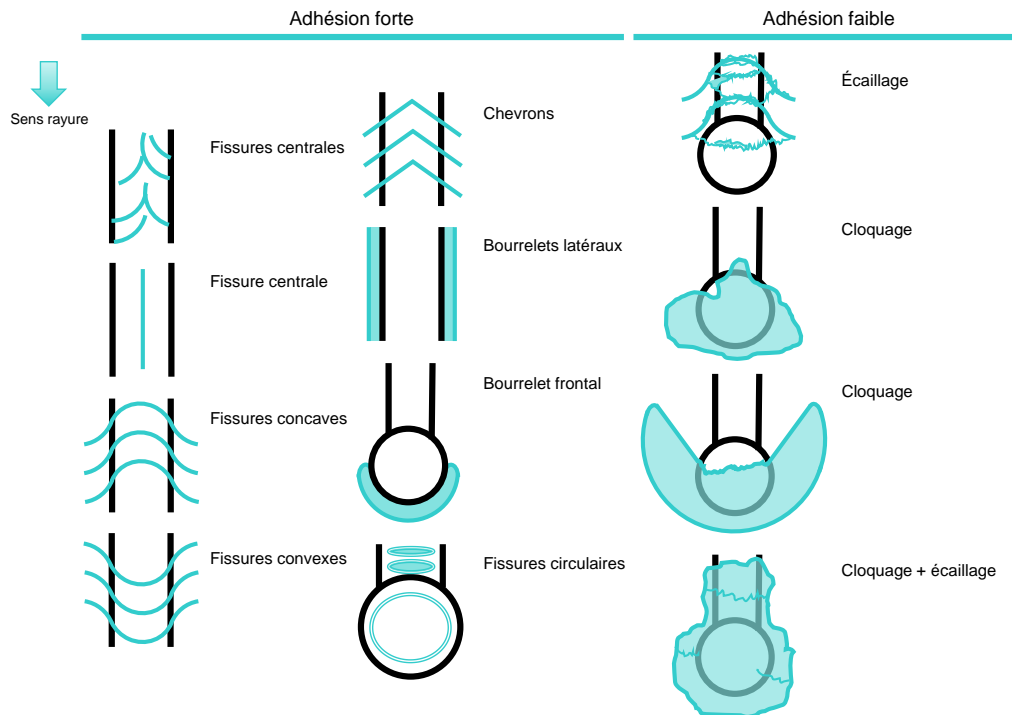


FIGURE 6.12 – Différents endommagements observés sur des revêtements polymères. Schéma inspiré de (Bourrel, 2017).

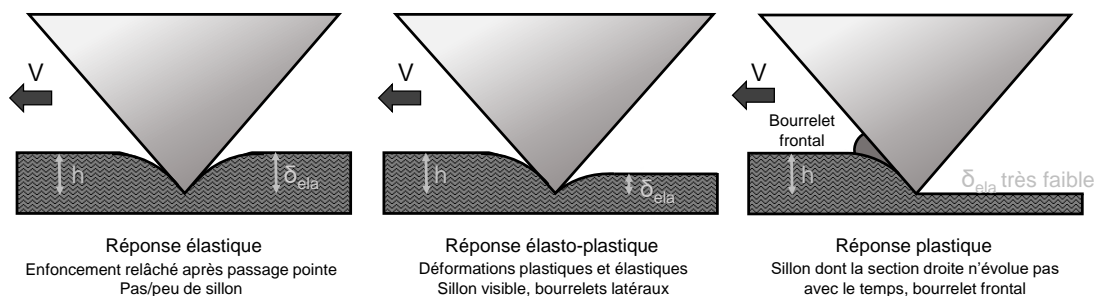


FIGURE 6.13 – Réponses des matériaux à l'indenteur lors de l'essai de rayage.

s'agir de fissures transversales, qui se forment au centre du contact et se propagent jusqu'en bord du sillon. On peut par exemple noter les fissures arrières concaves et les fissures arrières en chevrons (Ni and Le Faou, 1996). Elles sont liées à une récupération viscoélastique partielle de la rayure suite au passage de l'indenteur et au développement de contraintes de traction à l'arrière du contact. Par ailleurs, une zone de compression se forme à l'avant du contact. Lorsque le contact est plastique, un bourrelet frontal peut faire son apparition. Il dépend du comportement viscoélastique du polymère et sa hauteur évolue avec le rapport entre le module d'élasticité et la dureté $\frac{E}{H}$ (Jardret and Morel, 2003). Ce bourrelet frontal suit l'indenteur lors de la réalisation de la rayure. Le revêtement reste adhérent au substrat tant qu'il n'y a pas de délaminage. Dans le cas de déformations frontales en compression, des fissures transversales convexes peuvent aussi se former. Elles résultent des contraintes de flexion apparaissant dans

le sillon, et sont associées aux déformations frontales en compression (Ni and Le Faou, 1996; Jardret and Morel, 2003). D'autres fissures peuvent aussi faire leur apparition telles que les fissures centrales se propageant le long de l'indenteur ou vers les bords de la rayure ou les fissures circulaires (Bourrel, 2017). Les fissures gênent la relaxation du polymère après le passage de l'indenteur. L'espace moyen entre chaque fissure peut être associé à la résistance du film de polymère (Chateauminois et al., 1994).

Les endommagements cités ci-dessus n'apparaissent pas en cas d'adhésion forte du film ou sur un polymère massif. Si l'adhésion du film est faible ou que le chargement et la déformation sont trop importants, le régime de fissuration stable peut subir une instabilité. Des écaillages ou cloquages peuvent avoir lieu. Lors du déplacement de l'indenteur, les fissures initiées sous le contact se propagent latéralement. Lorsque les extrémités des fissures se rejoignent, il se forme un écaillage. Il s'agit d'une rupture transversale (Bourrel, 2017). Le cloquage se produit sous l'effet de contraintes de flexion produites par le bourrelet frontal à l'avant de l'indenteur. Un point d'inflexion se crée et conduit au délaminage du revêtement. Les contraintes de cisaillement (mode II) sont importantes dans la direction de propagation de la rayure et à l'avant de l'indenteur. Il s'agit d'une rupture interfaciale. Le cloquage peut aussi se fissurer et donner lieu à des écailles ainsi qu'à une rupture mixte (Le Houérou et al., 2008; Bourrel, 2017).

Modes de rupture. Les modes de rupture observés après rayage dépendent des propriétés du substrat et du film, notamment leur dureté. Les principaux types d'endommagements observés sur des revêtements sont donnés dans la Figure 6.14 (Bull and Berasetegui, 2006). Pour des films de faible dureté et des revêtements de faible dureté également, le rayage est dominé par la déformation plastique, qui implique la formation de sillons. Peu de fissures sont observées, si ce n'est qu'en cas de fortes charges. Les films de faible dureté sur substrats durs auront également tendance à se déformer plastiquement. Nous pouvons observer une abrasion et un amincissement du film. Lorsque le film est plus dur que le substrat, il peut se déformer élastiquement et rompre sous la contrainte induite par le substrat, qui lui se déforme plastiquement. Des ruptures par cloquage ou par flambage sont observables. Pour des films durs sur substrats durs, des ébrèchements liés aux fissurations apparaissent sur le film tandis que le substrat se déforme plastiquement (Bull and Berasetegui, 2006).

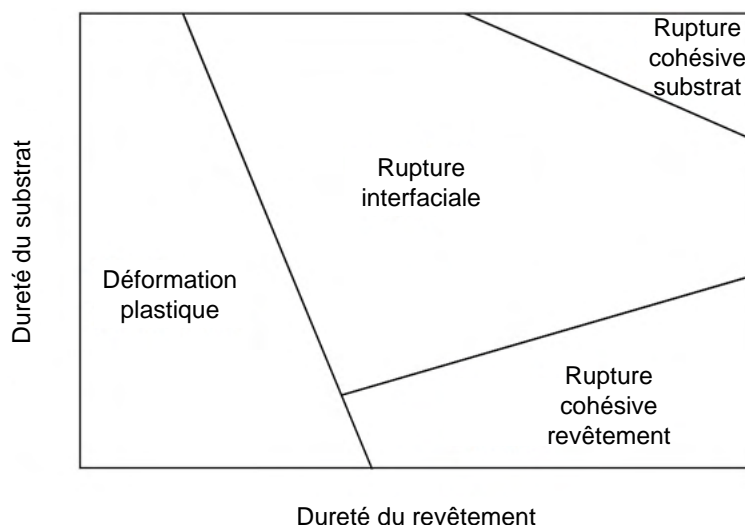


FIGURE 6.14 – Modes de ruptures observés après rayage en fonction de la dureté des substrats et des revêtements (Bull and Berasetegui, 2006).

6.2.3 Apport du plasma atmosphérique sur l'adhérence

L'objectif d'une réparation collée étant de restaurer la résistance et la rigidité d'une structure, et de la ramener à ses conditions initiales de service, le traitement de surface plasma doit améliorer au maximum la mouillabilité de la surface à coller. Les tests d'adhérence, présentés précédemment, permettent d'évaluer l'efficacité et la tenue de la réparation. Dans la littérature, les apports du plasma atmosphérique sur l'adhérence des composites revêtus ont été démontrés de nombreuses fois avec différents essais d'adhérence : cisaillement (Kim et al., 2011a; Leahy et al., 2001; Kim et al., 2003b; Encinas et al., 2012; Williams et al., 2014; Iqbal et al., 2010), pelage (Rhee and Yang, 2003; Shenton et al., 2001), arrachage par plot collé (Gravis et al., 2018; Coulon et al., 2013), clivage (Kim et al., 2003a; Pizzorni et al., 2019; Kim et al., 2011b), flexion 3 points (Bres et al., 2019; Wade et al., 2000), entre autres. Par exemple, pour Kim et al., la résistance en cisaillement de leurs joints collés en matériau composite/carbone époxy passe d'environ 15 MPa à 42 MPa avec un traitement plasma atmosphérique dont les paramètres ont été optimisés. Ils expliquent cette hausse par une augmentation de l'énergie libre de surface d'environ 20 mJ/m² à 83 mJ/m², et d'une augmentation du ratio O/C observé par spectroscopie XPS de 0,28 à 0,51, signes d'une augmentation de la mouillabilité, par greffage d'oxygène en surface (Kim et al., 2003a). Les essais de micro-rayage sont régulièrement utilisés pour observer l'effet du plasma atmosphérique sur des matériaux massifs ou des tissages de fibres. Ce traitement permet de diminuer l'usure et le coefficient de frottement du polymère (Bismarck et al., 2008; Rhee et al., 2012) ou du tissé (Guo et al., 2009). Cependant, l'utilisation comme test d'adhérence pour observer les apports du plasma sur un composite revêtu d'un film est bien plus rare. Ces rares études permettent de constater une augmentation de la dureté (Raju et al., 2012), une diminution de l'usure mais une augmentation de la fragilité (Bourrel, 2017). D'après Bismarck et al., une dégradation par oxydation trop importante ne permettrait plus aux films polymères de bien

retrouver leur forme initiale (Bismarck et al., 2008).

L'influence des gaz utilisés dans le traitement plasma ont aussi fait l'objet de comparaisons sur des joints à simple recouvrement matériaux composites carbone/époxy collés avec un adhésif époxy (Figure 6.15). Pizzorni et al. concluent que c'est l'oxygène qui permet à l'assemblage de bénéficier des meilleures résistances au cisaillement, suivi de l'argon et de l'azote dont l'effet est similaire. Le plasma à l'air donne des résultats moins intéressants (Pizzorni et al., 2019).

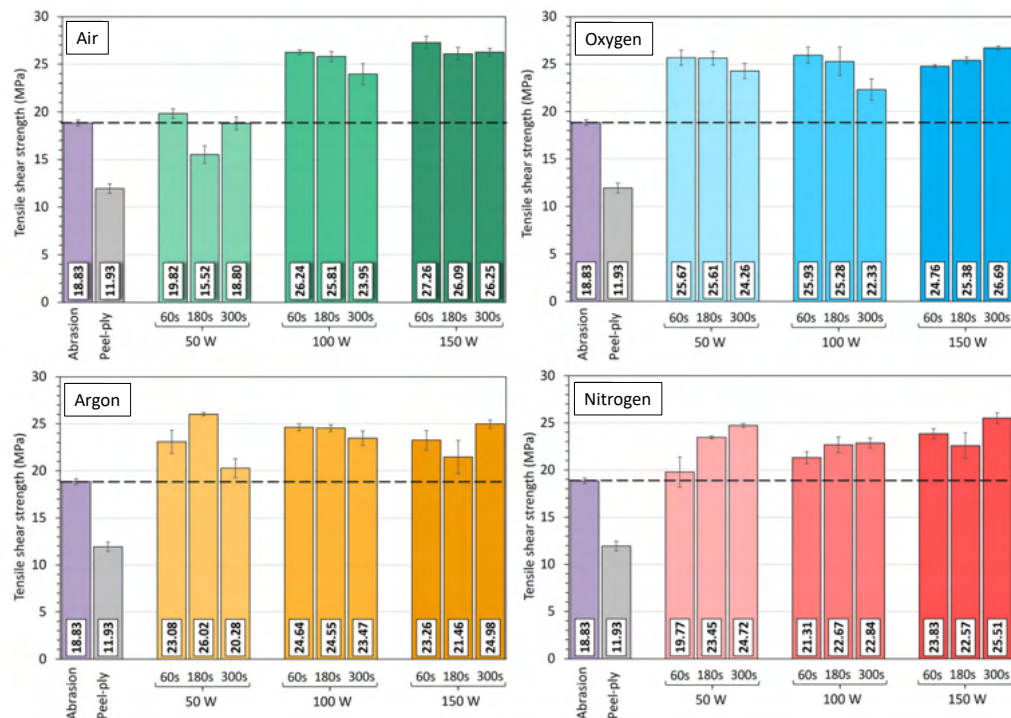


FIGURE 6.15 – Résistances au cisaillement de joints à simple recouvrement collés avec un adhésif époxy selon le traitement subi par la surface de matériau composite carbone/époxy (Pizzorni et al., 2019).

6.2.4 Influence d'un vieillissement pré-collage

Les effets du vieillissement du substrat avant collage ont été très peu étudiés. Les quelques auteurs ayant travaillé dessus, que ce soit avec des tests d'arrachage par plot collé, de *double cantilever beam*, de essais de traction ou de flexion, s'accordent pour avancer que le vieillissement hygrothermique ou les contaminations à l'eau du substrat de composite à matrice époxy diminuent les propriétés mécaniques de l'assemblage une fois collé (Parker, 1983; Markatos et al., 2013; Budhe et al., 2014; Blackman et al., 2008; Moutsompegka et al., 2017; Gravis et al., 2018).

6.3 Durabilité des assemblages collés

Tout comme les pièces brutes, les assemblages collés évoluent dans le temps à cause de leur environnement. Les contraintes, la température et l'humidité constituent leurs facteurs principaux d'endommagement. Une des limitations à l'utilisation de la technologie d'assemblage par collage structural reste, à l'heure actuelle, la rupture des joints par vieillissement humide. Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 4, l'eau va infiltrer l'adhésif et provoquer des altérations réversibles (plastification, gonflements) et irréversibles (hydrolyses, fissures). L'interface substrat/adhésif peut subir des dégradations par apparition de contraintes de gonflement différentiel dans l'adhésif, par déplacement de ce dernier. Cette zone interfaciale est une zone particulière où des facteurs accélérateurs ont lieu. En effet, il a été observé que la diffusion d'humidité à cette interphase est jusqu'à 450 fois plus rapide que dans l'adhésif lui-même, amplifiée par la progression par gradient de concentration par diffusion capillaire à la ligne substrat/adhésif sec/adhésif humide. Cette diffusion facilitée peut entraîner un vieillissement prématuré de l'assemblage si les surfaces de recouvrement ne sont pas suffisantes (Minford, 1991; Zanni-Deffarges and Shanahan, 1995; Cognard, 1992; Grangeat et al., 2020a). Plusieurs travaux sur la durabilité des assemblages collés avec adhésif époxy rapportent l'existence d'un seuil d'humidité relative (70%RH) à partir duquel une perte d'adhérence peut avoir lieu (Evieux, 2002). Bowditch est sceptique quant à l'existence de ce seuil et suggère que la somme des mécanismes induits par la diffusion d'eau provoque un seuil de dégradation des joints, comme représenté sur la Figure 6.16. Il observe également qu'une augmentation de la résistance des joints peut s'opérer pendant l'absorption d'humidité. Elle pourrait être due à la relaxation des contraintes internes piégées dans le matériau. Elle se poursuit par une plastification supplémentaire et une perte de résistance si la limite de solubilité de l'eau dans l'adhésif n'est pas atteinte (Bowditch, 1996).

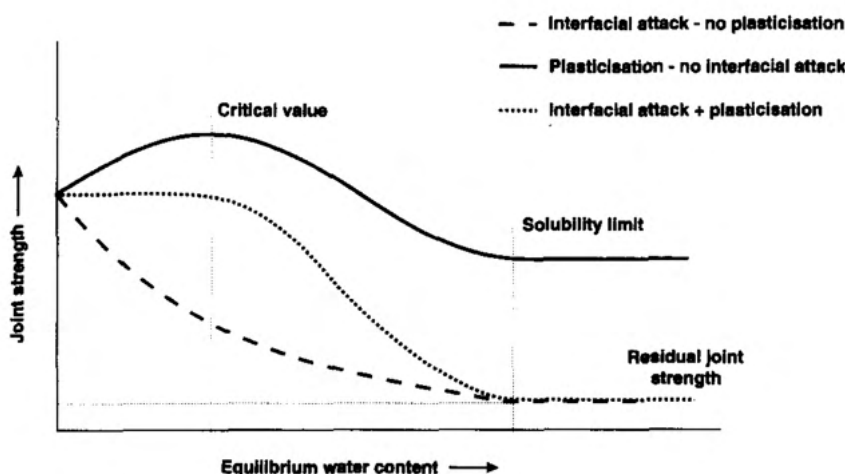


FIGURE 6.16 – Schéma des effets de l'eau sur la résistance des joints collés (Bowditch, 1996).

Des facteurs peuvent aggraver le vieillissement humide des assemblages collés. La température active et accélère la diffusion d'eau. Au-dessus de sa température de transition vitreuse, l'adhésif passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, ce qui va altérer la tenue du joint

et diminuer fortement ses propriétés mécaniques. L'application de contraintes provoque des phénomènes de délamination plus rapides s'il est affaibli par un environnement humide et/ou agressifs (fluides aéronautiques, solvants) (Cognard, 2000). Inversement, l'application d'une contrainte accélère également la sorption de l'eau : le coefficient de diffusion augmente avec une charge (Minford, 1991; Brewis et al., 1990). Un assemblage collé avec un adhésif réticulé comme une époxy est toujours sollicité par des contraintes résiduelles apparues lors de la réticulation. Ces contraintes se concentrent dans la zone interfaciale, et lorsqu'elles sont importantes accélèrent la dégradation des joints et peuvent déformer les substrats. Ces contraintes résiduelles s'additionnent aux sollicitations mécaniques provoquées par l'environnement dans lequel évolue la pièce. Bowditch considère qu'en dessous du niveau de charge critique, l'assemblage est principalement affaibli par l'eau, et au-dessus de ce niveau, c'est l'endommagement mécanique qui le dégrade majoritairement (Bowditch, 1996). Les sollicitations mécaniques sont encore plus endommageantes lorsqu'elles sont cycliques, en fatigue (Kinloch, 1987).

Dans les assemblages collés, le type de rupture peut évoluer avec l'absorption d'humidité. Ainsi des assemblages collés dont la rupture est cohésive lorsqu'ils sont secs, voient leur rupture devenir interfaciale ou mixte après vieillissement de longue durée (Bordes et al., 2009; Wong, 2014). Gaussens observe que pour ses assemblages collés avec différents adhésifs, la rupture devient interfaciale suite à l'exposition d'humidité (Gaussens, 2010). Pour Brewis et al., les joints humides se rompent toujours dans la zone interfaciale (Brewis et al., 1990). L'augmentation du temps d'exposition des assemblages s'accompagne de chutes de la résistance mécanique, comme par exemple en essai de plot collé (Park and Kim, 2021), en essai de traction (Nguyen et al., 2012), en essai de flexion (Bowditch, 1996) ou en test couronne (Gaussens, 2010). Pour ce qui est du vieillissement hygrothermique de matériaux massifs à rayer, les études sont un peu plus nombreuses que celles sur le vieillissement du substrat. En revanche, elles ne s'accordent pas. Certains auteurs constatent une diminution du coefficient de frottement avec l'absorption d'humidité : PMMA (Moghbelli et al., 2014) ou PU (Boubakri et al., 2009), époxy (Kumar et al., 2021; Baltzis et al., 2020). Néanmoins, dans d'autres cas, le coefficient de frottement a tendance à augmenter après le vieillissement : polyester (Hodzic et al., 2001), résine phénolique (Hodzic et al., 2004), matériau composite carbone/époxy (Fidan et al., 2016). Moneke et al. observent une profondeur de trace de rayure plus importante sur leurs polyamides après vieillissement hygrothermique (Moneke et al., 2019). Ces auteurs mais également d'autres (Kumano et al., 2019; Guermazi et al., 2008) s'accordent néanmoins tous pour constater une diminution de la résistance à l'usure du polymère vieilli à l'eau et un arrachement plus facile de la matière suite au vieillissement hygrothermique. L'excès d'eau génère une dégradation de la structure du polymère qui conduit à une faible résistance à l'abrasion.

Enfin, la tenue au vieillissement humide d'assemblages collés ayant subi un traitement de surface a été étudiée plusieurs fois dans la littérature. D'après plusieurs publications, le traitement plasma atmosphérique améliore la durabilité en cisaillement de joints collés subissant des vieillissements hygrothermiques (Gude et al., 2013; Pizzorni et al., 2020; Dartevelle et al., 2003). Pizzorni et al. observent que les traitements plasmas étudiés dans leur travail s'avèrent efficaces pour la tenue en essais de cisaillement et de clivage en coin à court et long terme de joints collés en matériau composite carbone/époxy (Pizzorni et al., 2020).

II Caractérisation de la tenue mécanique des assemblages : étude expérimentale

Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier le comportement à l'état neuf et à l'état vieilli de la colle. Pour cela, l'absorption d'humidité est mesurée par gravimétrie, la chimie de surface est observée par spectroscopie IRTF et le comportement thermomécanique est étudié par analyse thermomécanique. Ensuite, la caractérisation des assemblages collés matériau composite tissé 3D/colle en fonction du vieillissement hygrothermique et du traitement au plasma atmosphérique est donc effectuée à l'aide des deux tests d'adhérence présentés précédemment : essai de plot collé et essai de micro-rayage.

6.4 Caractérisation de la colle vieillie

A Safran Aircraft Engines, les réparations des matériaux composites tissés 3D se font à l'aide d'une colle de rebouchage. Pour rappel, il s'agit de plusieurs systèmes époxy-amines, composés de trois pré-polymères époxy : TGDDM, DGEBA et un inconnu, ainsi que de quatre durcisseurs amines : TEPA, APP, PEHA et TETA. Des additifs ont été ajoutés aux systèmes : des particules d'aluminium, de la silice pyrogénée et du noir de carbone. La composition a été détaillée dans le Tableau 2.2 du Chapitre 2.

6.4.1 Cinétique de diffusion

Afin d'étudier la durabilité des collages à réaliser, nous effectuons des mesures de l'absorption d'humidité lors du vieillissement hygrothermique des échantillons de colle. Les échantillons sont découpés aux dimensions $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. Les échantillons ont fait l'objet d'un vieillissement accéléré en immersion à $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Tout comme pour les matériaux composites tissés 3D, les immersions sont réalisées dans des béciers remplis d'eau distillée et placés dans les enceintes climatiques. Pour chaque conditionnement et chaque épaisseur, la masse de trois éprouvettes placées en enceinte climatique est suivie régulièrement à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg) pendant 200 jours. Les courbes de sorption sont données dans la Figure 6.17. Elles sont comparées aux courbes de sorption de la matrice du matériau composite tissé 3D 9,5 mm et à la résine.

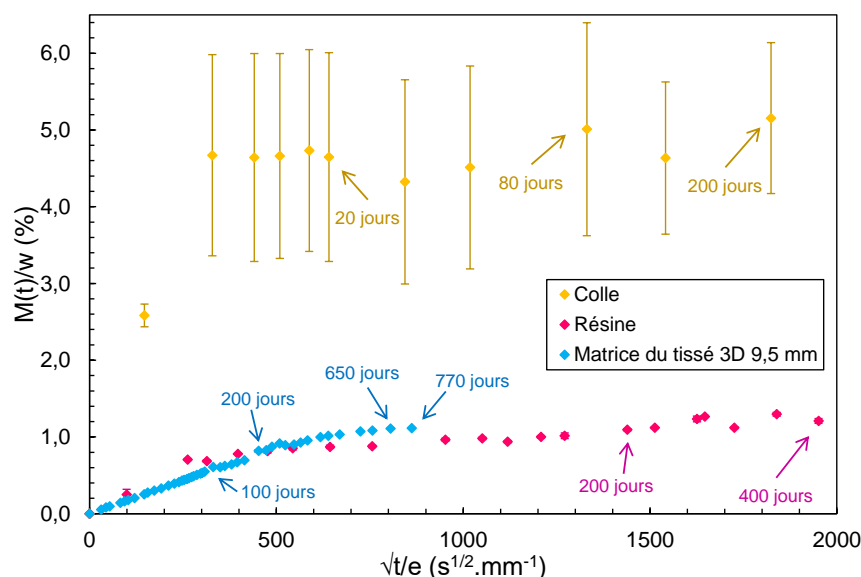


FIGURE 6.17 – Courbes de sorption de la colle, de la résine et de la matrice du matériau composite tissé 3D 9,5 mm en immersion à 70 °C.

Au regard des fortes incertitudes, les échantillons de colle subissent une forte absorption d'humidité en quelques jours au-delà de laquelle la prise en masse ralentit fortement. En immersion, $M(t)$ vaut $4,65 \pm 1,36$ % au bout de 20 jours, $5,01 \pm 1,39$ % au bout de 80 jours et $5,15 \pm 0,98$ % au bout de 200 jours, ce qui est bien supérieur aux prises en masse de la matrice du matériau composite tissé 3D et de la résine. Une forte variabilité est constatée entre les échantillons pesés. Par ailleurs, des particules blanches sont retrouvées dans les béciers d'immersion. Ces phénomènes d'exsudation participent à cette variabilité. Pour Hand et al., les charges d'aluminium et de silice ont une action accélérante sur la diffusion de l'eau dans la colle car elles participent à l'absorption des molécules d'eau, ce qui pourrait expliquer la forte prise en masse dès les premiers temps de vieillissement comparativement au comportement en vieillissement de la résine (Hand et al., 1991).

6.4.2 Analyses thermomécaniques avant et après vieillissement

Des analyses thermomécaniques en torsion rectangulaire sont réalisés sur des échantillons de colle neuves et vieilles en immersion à 70°C pendant 20 jours ($M(t) = 4,65 \pm 1,36$ %). Les échantillons sont fabriqués dans des moules de dimensions $50 \times 10 \times 2$ mm³. Après un balayage isotherme à 25°C pour définir la plage en déformation du régime linéaire, la déformation est fixée à $\epsilon = 0,2$ %. Les essais sont réalisés de 25 à 250 °C avec une rampe de température de 5 °C/min. La Figure 6.18 représente les courbes de modules de cisaillement élastiques G' , de modules de cisaillement visqueux G'' et de facteurs de perte $\tan(\delta)$ d'échantillons d'adhésif neufs et vieillis.

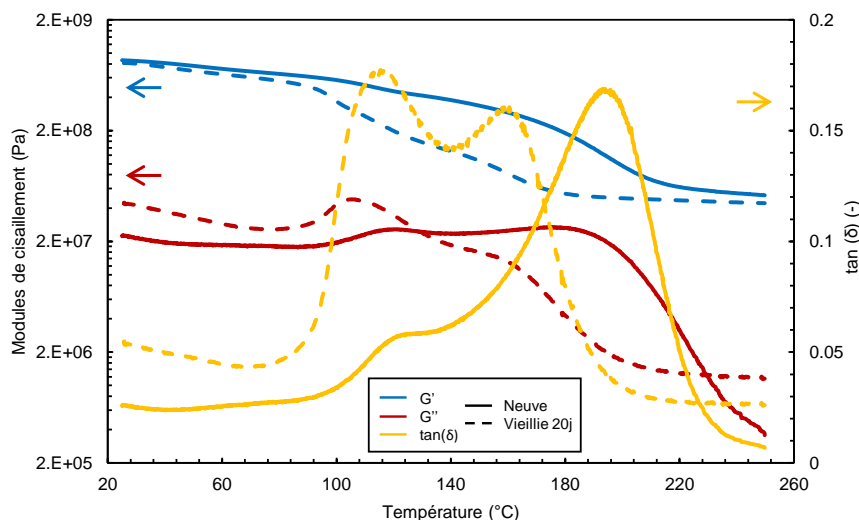


FIGURE 6.18 – Courbes thermomécaniques de la colle neuve et vieillie en immersion à 70 °C pendant 20 jours.

La réponse thermomécanique des échantillons neufs fait apparaître deux relaxations principales α_1 et α_2 , associées à la réponse rhéologique de deux transitions vitreuses. Ces deux relaxations correspondent à deux réseaux principaux composant la colle. α_1 , observée à une température $T_{\alpha 1} = 126,4 \pm 2,9$ °C, correspondrait à un réseau formé avec les macromolécules les plus souples : DGEBA/TETA+TEPA+PEHA (n°1). En effet, alors que la DGEBA est un pré-polymère époxy aromatique, TETA, TEPA et PEHA sont tous les trois des durcisseurs amines aliphatiques. α_2 , qui subvient à une température $T_{\alpha 2} = 197,1 \pm 0,4$ °C, peut être associée à un réseau composés des macromolécules les plus rigides : TGDDM/APP (n°2). En effet, TGDDM est un pré-polymère époxy aromatique et APP un durcisseur amine comportant un cycle azoté. En revanche, il est possible que TGDDM et TETA, TEPA et PEHA, ainsi que DGEBA et APP interagissent quand même entre eux. La largeur des deux pics de relaxation est due à une polymolécularité importante : la taille des mailles du réseau réticulé est très variable du fait des nombreux types de durcisseurs aliphatiques utilisés. Après 20 jours d'immersion à 70 °C, les relaxations principales α_1 et α_2 se déplacent vers des températures plus faibles : $T_{\alpha 1} = 118,2 \pm 0,3$ °C, soit une chute de 8,2 °C et $T_{\alpha 2} = 161,8 \pm 1,2$ °C, soit une chute de 35,3 °C. Il apparait alors que le réseau le plus impacté par le vieillissement est le réseau TGDDM/APP, qui est le plus thermiquement stable à l'état initial. Comme énoncé dans le Chapitre 2, le taux de réticulation est de 94,1 % après 1 heure à 80 °C. Elle demeure incomplète pour le réseau TGDDM/APP. Un réseau qui n'est pas intégralement réticulé est alors plus sensible à l'absorption d'humidité de par la présence de cycles oxiranes non réagis. Il est alors probable que le réseau TGDDM/APP ait subi des hydrolyses sur ses groupements hydrophiles, notamment ces cycles oxiranes, ce qui a conduit à un lessivage en bout de chaîne et à des scissions de chaînes, et à la forte chute de la température $T_{\alpha 2}$. L'impact de la chute de la T_g sur le comportement du matériau polymère n'a pas les mêmes conséquences suivant que celle-ci est proche ou non de la température d'utilisation. Si la température d'utilisation est proche de la T_g vieillie, une chute de la contrainte au seuil de plasticité peut être observée.

Si la température d'utilisation est éloignée de la T_g , les diminutions de la rigidité ou de la contrainte à la rupture sont plus limitées. Quoiqu'il en soit, cette chute de T_g pourrait alors avoir un impact sur la durabilité des assemblages collés.

6.4.3 Analyses chimiques avant et après vieillissement

Pour vérifier la présence de dégradations chimiques suite au vieillissement hydrothermique de la colle, des spectres IRTF sont réalisés sur la surface des échantillons. Ils sont donnés dans la Figure 6.19.

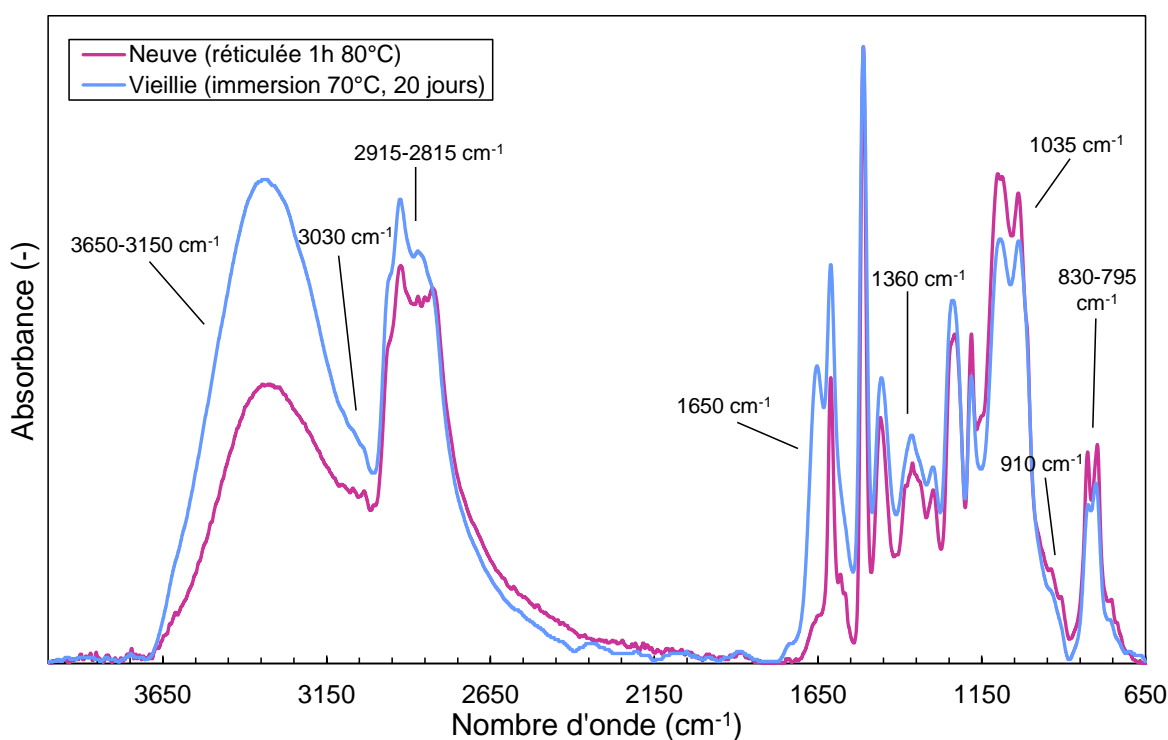


FIGURE 6.19 – Spectres IRTF de la colle neuve et vieillie en immersion.

L'augmentation de la bande à $3650-3150\text{ cm}^{-1}$ est notable. Elle est associée aux liaisons O-H entre les molécules d'eau et les systèmes époxy. Le pic à 3030 cm^{-1} mais aussi la bande à $2915-2815\text{ cm}^{-1}$ subissent une atténuation suite au vieillissement. Elle est due à l'hydrolyse des liaisons N-H des amines primaires et secondaires qui n'auraient pas participé à la réaction de réticulation et des liaisons C-H des alcanes. La même observation peut être faite pour le pic à 1380 cm^{-1} associé à l'hydrolyse des liaisons C-N, et le pic à 910 cm^{-1} associé à l'hydrolyse des liaisons oxiranes qui n'auraient pas participé à la réticulation. Le pic à 1650 cm^{-1} augmente fortement, ce qui peut être associé à la formation de liaisons O-H avec l'absorption d'eau et de liaisons C=O avec la formation de dérivés oxydés par oxydation.

6.5 Essai de plot collé

La résistance à l'arrachement des différents assemblages est évaluée par essai de plot collé. Comme expliqué plus haut, afin de ne pas multiplier les interfaces, les assemblages sont constitués du substrat de matériau composite tissé 3D 9,5 mm recouverts d'un joint de colle de réparation sur lequel est appliqué le plot. Il n'y a pas de second adhésif. Le plot joue ainsi le rôle de deuxième substrat. Le schéma de l'assemblage est donné dans la Figure 6.9. Les différentes configurations testées sont les suivantes :

- Neuf : Substrat neuf (0 jour), sans traitement de surface, simplement dégraissé à l'éthanol avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Neuf + Plasma : Substrat neuf, dégraissé puis traité au plasma atmosphérique (pour rappel $v=1$ m/min, $d=10$ mm, 3 passes) avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Vieilli : Substrat vieilli en immersion à 70 °C pendant 100 – 300 – 650 jours, sans traitement de surface, simplement dégraissé à l'éthanol avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Vieilli + Plasma : Substrat vieilli en immersion à 70 °C pendant 100 – 300 – 650 jours, dégraissé puis traité au plasma atmosphérique avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;

6.5.1 Influence du vieillissement et du traitement pré-collage des assemblages collés

Les contraintes d'arrachement et les types de rupture associés sont donnés dans la Figure 6.20. En observant les contraintes d'arrachement, une certaine variabilité est remarquable. Elle peut être due à la topologie des substrats, dont la surface comporte une ondulation liée à la disposition et à la taille des mèches (2 mm de largeur) et à la couche de résine les recouvrant. De plus, le vieillissement hygrothermique apporte des endommagements en surface tels que des micro-fissures, des dépôts de particules et de l'oxydation, ce qui modifie la topologie des substrats, comme étudié dans le Chapitre 5.

Les assemblages neufs sans traitement plasma présentent des contraintes d'arrachement de $17,5 \pm 5,7$ MPa. Les ruptures sont 50 % du temps adhésives à l'interface colle/substrat et 50 % du temps mixtes adhésives/cohésives dans le substrat. Le plasma atmosphérique permet aux assemblages dont les substrats sont neufs de voir leur contrainte d'arrachement augmenter jusqu'à $24,4 \pm 6,8$ MPa. Les ruptures deviennent 100 % mixtes. Des parties du substrat sont toujours arrachées avec la colle, qui bien attachée au plot. Les forces de cohésion à cœur du matériau composite semblent alors plus faibles que les forces d'adhésion aux deux interfaces colle/plot et substrat/colle. Par contre il est impossible de hiérarchiser l'adhérence entre les deux interfaces. Le vieillissement hygrothermique des substrats non traités par plasma provoque une diminution des contraintes d'arrachement avec le temps, jusqu'à $1,4 \pm 0,5$ MPa après 650 jours. Les assemblages vieillis 100 jours et 300 jours se caractérisent par la coexistence de ruptures adhésives côté plot et de rupture mixte sur un même faciès de

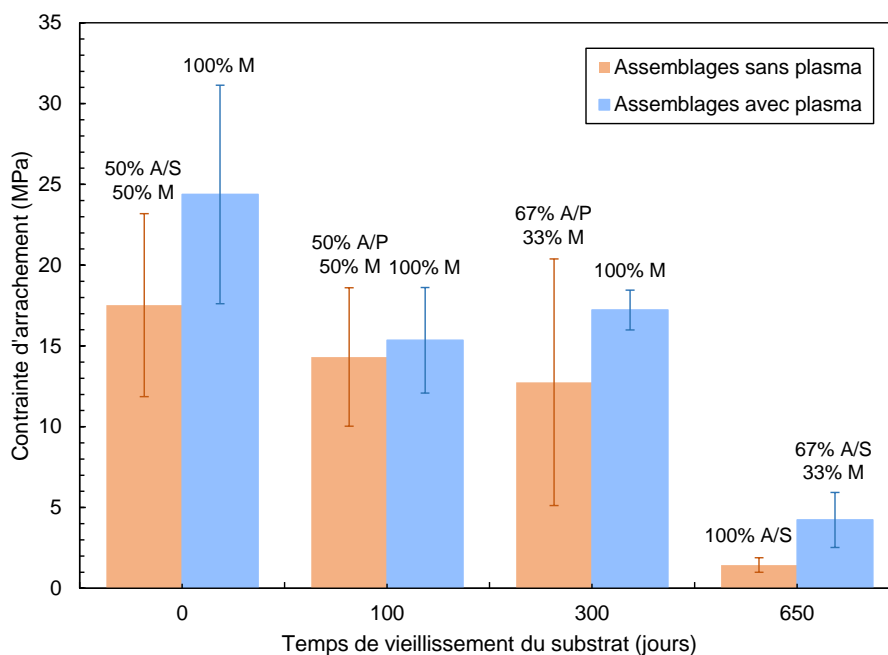


FIGURE 6.20 – Contraintes d’arrachement et types de rupture des différents assemblages suite à l’essai de plot collé en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

A/S : rupture adhésive côté substrat, A/P : rupture adhésive côté plot, M : rupture mixte cohésive/adhésive côté substrat.

rupture pour 100 et 300 jours de vieillissement pour redevenir 100 % adhésive mais côté interface colle/substrat. Le traitement plasma sur les substrats vieillis permet d’augmenter ces contraintes d’arrachement par rapport à leurs équivalents non traités, pour toute durée de vieillissement. En revanche, ces contraintes n’atteignent pas la valeur des échantillons neufs + plasma. Les ruptures sont 100 % du temps mixtes pour les échantillons vieillis 100 et 300 jours + plasma. En revanche, elles ne sont cohésives que 67 % du temps suite à 650 jours de vieillissement. Des ruptures adhésives côté substrat sont aussi notables 33 % du temps.

Quelques fractographies sont affichées dans la Figure 6.21. La plupart des types d’assemblages ont permis d’observer des ruptures mixtes cohésives/adhésives. Côté substrat, des arrachements de fibres et de matrice sont observés. La rupture étant mixte, de la colle est toujours présente. Du côté du plot, les fibres et la matrice arrachées sont visibles. Les interfaces sont donc plus fortes puisque la rupture a lieu dans le matériau composite. De l’observation des fractographies, le pourcentage de partie cohésive est calculé. Il est donné dans la Figure 6.1. En excluant les échantillons vieillis 650 jours qui n’ont pas présenté de rupture mixte, les échantillons aux substrats neufs non traités présentent le plus faible pourcentage de partie cohésive avec 13,3 %. Le plus fort pourcentage est détenu par les assemblages aux substrats neufs traités au plasma, avec 67,5 %.

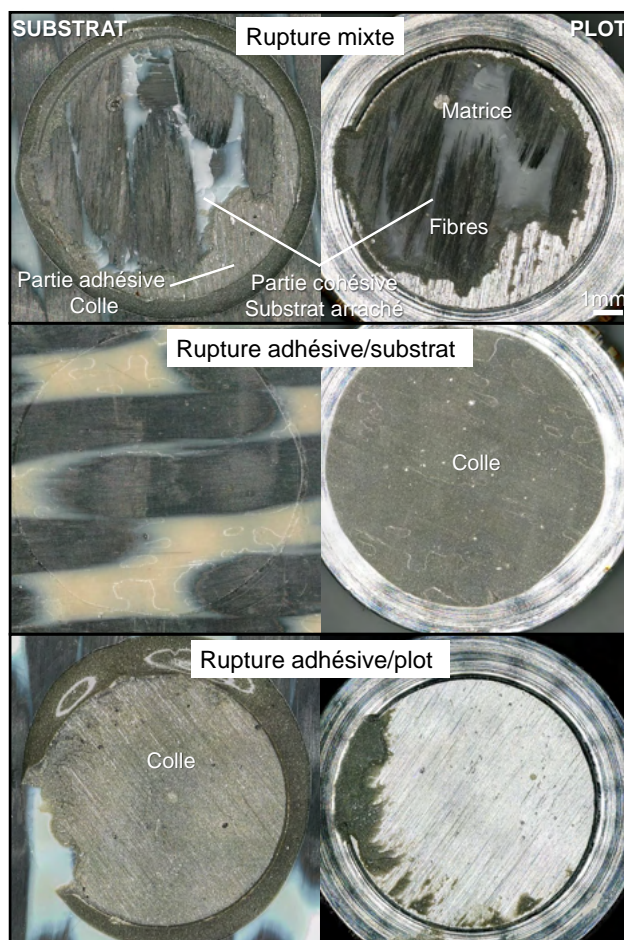


FIGURE 6.21 – Fractographies des différents types de rupture observés suite aux essais de plot collé.

TABLEAU 6.1 – Pourcentages de partie cohésive lors des ruptures mixtes des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Type	Partie cohésive (%)
Neuf	13,3
Neuf + Plasma	67,5
Vieilli 100 jours	27,5
Vieilli 100 jours + Plasma	18
Vieilli 300 jours	25
Vieilli 300 jours + Plasma	22
Vieilli 650 jours	/
Vieilli 650 jours + Plasma	15

6.5.2 Durabilité des assemblages collés

Afin de comparer la durabilité des collages, les essais de plots collés sont effectués sur les assemblages substrat/colle/plot après les avoir placés en vieillissement hygrothermique en immersion à 70 °C pendant 20 jours pour une partie ou 80 jours pour le reste. Pour cela, quatre catégories d'échantillons sont étudiées : Neuf, Neuf + Plasma, Vieilli 100 jours et Vieilli 100 jours + Plasma, ainsi que trois temps de vieillissement de l'ensemble de l'assemblage : neuve (0 jour), 20 jours ($M(t) = 4,65 \pm 1,36 \%$) et 80 jours ($M(t) = 5,01 \pm 1,39 \%$). Les contraintes d'arrachement et les types de rupture sont donnés dans la Figure 6.22.

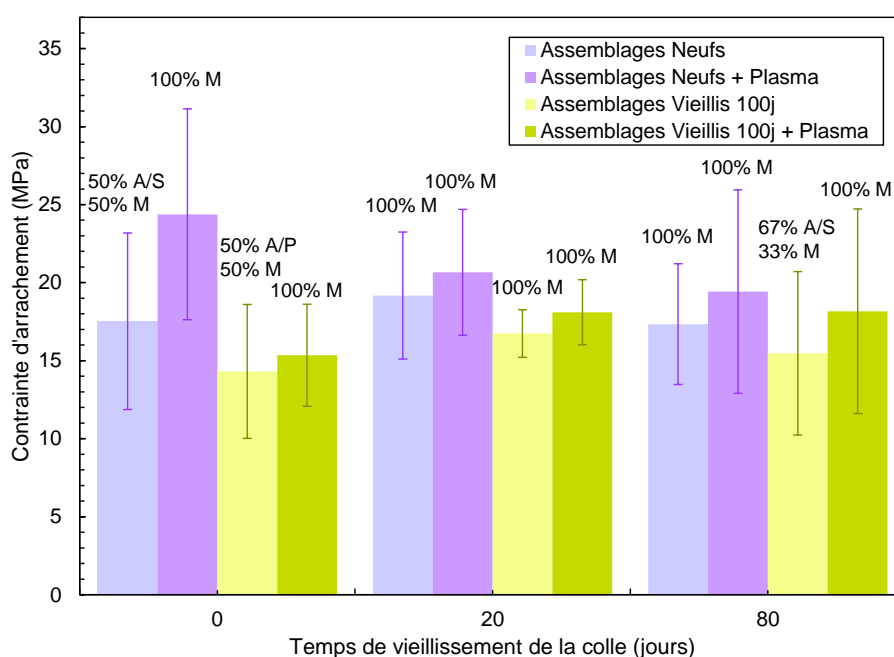


FIGURE 6.22 – Contraintes d'arrachement et types de rupture des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement subi par le substrat (neuf ou vieilli 100 jours) et la colle (neuve, vieillie 20 ou 80 jours), et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

A/S : rupture adhésive côté substrat, A/P : rupture adhésive côté plot, M : rupture mixte cohésive/adhésive côté substrat.

Les contraintes d'arrachement des assemblages aux substrats neufs restent sensiblement les mêmes que les assemblages soient neufs, vieillis 20 jours ou vieillis 80 jours. Pour les substrats neufs + plasma, ces contraintes diminuent jusqu'à $19,4 \pm 6,5$ MPa après 80 jours. Lorsque les substrats ont été vieillis 200 jours, les contraintes d'arrachement des substrats augmentent légèrement avec le vieillissement supplémentaire de l'assemblage. Les mêmes observations sont faites sur les substrats vieillis + plasma. Après 20 ou 80 jours de vieillissement de l'assemblage, les ruptures deviennent 100 % du temps cohésives, sauf pour les assemblages vieillis 20 jours dont les substrats avaient déjà été vieillis 100 jours, où des ruptures adhésives côté substrats surviennent 67 % du temps.

Les pourcentages de partie cohésive sur les ruptures mixtes sont donnés dans le Tableau 6.2. Pour les échantillons aux substrats neufs ou vieillis + plasma, ce pourcentage augmente avec le vieillissement de la colle. Pour les échantillons aux substrats neufs + plasma ou vieillis, ce pourcentage diminue.

TABLEAU 6.2 – Pourcentages de partie cohésive lors des ruptures mixtes des différents assemblages suite à l'essai de plot collé en fonction du vieillissement subi par le substrat (neuf ou vieilli 100 jours) et l'assemblage entier (colle neuve, vieillie 20 ou 80 jours), et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Type	Partie cohésive (%)
Neuf colle neuve	13,3
Neuf colle vieillie 20j	26,6
Neuf colle vieillie 80j	60
Neuf + Plasma	67,5
Neuf + Plasma colle vieillie 20j	20
Neuf + Plasma colle vieillie 80j	35
Vieilli colle neuve	27,5
Vieilli colle vieillie 20j	13,3
Vieilli colle vieillie 80j	7,5
Vieilli + Plasma colle neuve	18
Vieilli + Plasma vieillie 20j	70
Vieilli + Plasma vieillie 80j	53,3

6.5.3 Discussion

A travers les essais de plots collés, il est possible de constater que le vieillissement hygrothermique des substrats a un effet négatif sur la tenue des assemblages, dont la contrainte d'arrachement diminue avec le temps. Le pourcentage de ruptures mixtes à travers les différents essais diminue au profit des ruptures adhésives lorsque le temps de vieillissement augmente. Les interfaces sont alors moins fortes qu'à l'état neuf. Les précédents Chapitres ont montré que le vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D amène différents endommagements tels que l'absorption d'humidité, des fissures, de l'oxydation, des dégradations de matrice, la mise à nu de fibres, et le dépôt de particules en surface. Ces altérations apportent des contaminations et des irrégularités qui participent à l'hétérogénéisation des interfaces et favorisent les ruptures adhésives.

Le plasma permet une augmentation de la tenue des assemblages, comme le montrent les contraintes d'arrachement qui augmentent pour les assemblages traités au plasma, par rapport à leurs homologues non traités : 39 % à l'état neuf, 7 % après 100 jours, 35 % après 200 jours et 194 % après 650 jours. Sur les assemblages neufs + plasma, vieillis 100 jours + plasma et vieillis 300 jours + plasma, ces améliorations se traduisent également par des ruptures mixtes 100 % du temps. Les parts cohésives des ruptures mixtes sont également

les plus importantes pour les assemblages neufs + plasma. Enfin, les assemblages vieillis 650 jours + plasma ne présentent que 33 % de ruptures cohésives mais elles n'ont pas été observées chez leurs équivalents non traités, ce qui montre tout de même une fortification des interfaces. Le plasma atmosphérique permet alors d'augmenter les contraintes d'arrachement des assemblages malgré le vieillissement hygrothermique et les altérations des substrats, de par son activation de surface et son effet désorbant avant réticulation. Il ne permet néanmoins pas d'atteindre des contraintes d'arrachement similaires aux assemblages neufs + plasma.

En revanche, l'apparition de ruptures adhésives côté plot pour les assemblages vieillis 100 et 300 jours pose des problèmes pour l'interprétation. En effet, une rupture à l'interface substrat/colle signifie que l'interface plot/colle devient la plus forte. Cependant, des ruptures mixtes, c'est-à-dire à l'interface plot/colle mais aussi dans le substrat sont également remarquables. Par conséquent, pour un même type d'assemblage, la propagation de fissures se retrouve aussi bien aux interfaces substrat/colle et colle/plot, ainsi qu'au sein du substrat. Si les deux interfaces sont simultanément sensibles au vieillissement, il est alors difficile de conclure sur la tenue interfaciale côté substrat/colle pour cette configuration d'essai d'adhérence. Il est évident que la propagation de fissure est anarchique et témoigne d'une distribution des contraintes mécaniques fortement hétérogène pas uniquement imputable au vieillissement. La contrainte d'arrachement ne pouvant dépasser les 35 MPa, il a fallu choisir une petite taille de plot (diamètre 7 mm) pour l'ensemble de l'étude, car les plots de taille initiale (10 mm) ne se séparaient pas dans la configuration Neuf + Plasma. Ce changement de dimensions pourrait expliquer en partie l'important nombre de ruptures mixtes dans l'étude. En effet, les plots dont la surface est plus faible (7 mm) se retrouvent collés à des surfaces présentant des ondulations topologiques séparées d'une distance pouvant aller de quelques micromètres à 2 mm. Le substrat n'est pas uniforme, et son hétérogénéité est amplifiée en cas de vieillissement. De son côté, la colle a aussi une composition hétérogène de par ses particules d'aluminium et de silice. Ils induisent la présence de points fragilisés au sein de l'assemblage où les forces peuvent s'accumuler jusqu'à la rupture. Celle-ci se propage différemment en fonction de la présence d'une ondulation de 2 mm de largeur ou non.

La durabilité a ensuite été étudiée en faisant vieillir les assemblages pendant 20 ou 80 jours. Ainsi, si ce n'est pour les assemblages dont le substrat neuf a été traité au plasma, il n'apparaît pas de fortes chutes de contraintes d'arrachement avec le temps de vieillissement de la colle. Au contraire, de légères augmentations sont observées. Par ailleurs, les ruptures sont pour la plupart mixtes adhésives/cohésives dans le substrat. Ces améliorations du collage pourraient être dues à la relaxation avec l'absorption d'humidité des contraintes internes piégées dans la colle pour des temps courts de vieillissement. Le vieillissement hygrothermique à 70 °C, température proche de celle de réticulation de la colle (80 °C) a permis leur relâchement. Ce phénomène d'augmentation de la résistance des joints collés durant le vieillissement a déjà été constaté, notamment par Bowditch qui a proposé une schématisation des effets de l'eau donné dans la Figure 6.16 dans l'état de l'art du Chapitre (Bowditch, 1996). Halliday et al. observent également que la résistance en cisaillement de leurs joints collés en matériau composite carbone/époxy a subi une importante chute avant de ré-augmenter au bout de 128 jours de vieillissement en immersion à 70 °C, puis de subir une nouvelle diminution pour le reste de l'étude. Ils expliquent que cette augmentation au 128^{ème} jour est attribuée aux processus de

relaxation de contraintes des adhésifs des joints collés. Lors de la réticulation en autoclave de leurs réseaux rigides à haute température puis du refroidissement, des contraintes internes se sont développées (Halliday et al., 2000). D'autres auteurs font les mêmes observations sur des adhésifs en époxy, par essai de cisaillement (Ray, 2006; Gude et al., 2013) ou de compression (Frigione et al., 2006).

Le comportement aléatoire de propagation des fissures au sein des assemblages, combiné à la faible sensibilité du test après vieillissement de la colle ne permet pas d'étudier précisément la tenue des assemblages et d'observer les effets du vieillissement et du traitement plasma sur les interfaces.

6.6 Essai d'adhérence par micro-rayage

Les tests d'adhérence sont complétés par des essais de micro-rayage à charge progressive afin d'observer le comportement au rayage des substrats de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm revêtus de colle. Dans un premier temps, les essais de micro-rayage sont réalisés sur les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm non revêtus et sur des échantillons massifs de colle de 2 mm d'épaisseur. En effet, il est important de comprendre quels sont les phénomènes impliqués lors de la rayure de matériaux non revêtus, en fonction du vieillissement hygrothermique et du traitement plasma. Dans un deuxième temps, les essais sont réalisés sur les composites revêtus de colle en fonction des différentes configurations de vieillissement et de traitement de surface. Dans un troisième temps, nous complétons ces essais par des observations de durabilité des composites revêtus de colle ayant subi un vieillissement hygrothermique après collage. Les rayures sur matériaux composites revêtus ou non sont toujours réalisées sur une zone de mèche fibreuse recouverte de résine, dans le sens de la longueur, comme représenté dans la Figure 6.23, afin de limiter au maximum les effets des ondulations et les différences entre zones fibreuses et zones de résine uniquement.

Les différents types d'échantillons étudiés, qu'il s'agisse de matériaux composites massifs, de matériaux composites revêtus ou de colle massives, sont les suivants :

- Neuf : Substrat neuf (0 jour), sans traitement de surface, simplement dégraissé à l'éthanol avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Neuf + Plasma : Substrat neuf, dégraissé puis traité au plasma atmosphérique (pour rappel $v=1$ m/min, $d=10$ mm, 3 passes) avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Vieilli : Substrat vieilli en immersion à 70°C pendant 200 – 300 – 650 jours, sans traitement de surface, simplement dégraissé à l'éthanol avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;
- Vieilli + Plasma : Substrat vieilli en immersion à 70°C pendant 200 – 300 – 650 jours, dégraissé puis traité au plasma atmosphérique avant le dépôt de la colle et sa réticulation ;

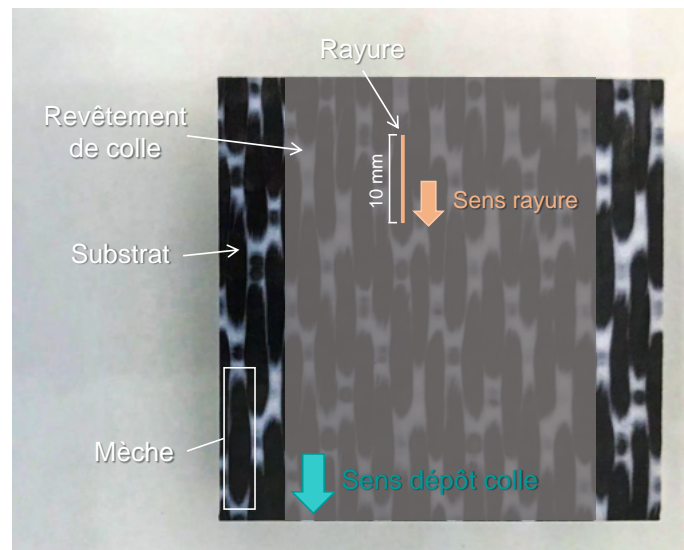


FIGURE 6.23 – Schéma de la réalisation des rayures.

6.6.1 Rayures sur les substrats de matériaux composites

Les rayures ainsi produites sur les substrats de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm sont rassemblées dans la Figure 6.24. Les rayures s'initient sur la droite des microscopies et se terminent sur la gauche par leur « tête ». Les traces des rayures s'intensifient avec l'augmentation de la charge. Sur les échantillons neufs, nous observons également la formation de bourrelets sur les quatre derniers millimètres de la rayure. Des grossissements sont donnés dans la Figure 6.25 pour les surfaces non traitées et dans la Figure 6.26 pour les surfaces traitées au plasma. Ces grossissements permettent d'identifier la présence de fibres dans les bourrelets. Lors de son passage, l'indenteur a forcé les fibres à se plier et à se déplacer. Les fibres qui se sont cassées sont emportées avec des bourrelets de matrice. Ces déplacements de matière de part et d'autre de l'indenteur appliquent une tension sur la matière, qui se fissure perpendiculairement au sens de la rayure sur les deux derniers millimètres, comme c'est visible sur les images MEB pour tous temps de vieillissement (Bora et al., 2010). Après 200 jours de vieillissement hygrothermique, le déplacement des fibres est plus important et les fissures apparaissent plus rapidement, sur les quatre derniers millimètres. Des arrachements de matière dans le sillon sont remarquables.

Ces phénomènes s'aggravent avec l'augmentation du temps de vieillissement. Après 300 jours de vieillissement, les fissures frontales s'intensifient et se rejoignent au centre de la trace. Elles apparaissent au bout de cinq millimètres de rayage. La rupture et le déplacement de fibres au niveau des bourrelets est remarquable. Après 650 jours, la quantité de fibres déplacées est encore plus importante. Par MEB, le sillon ne se distingue plus des fibres rompues et déplacées. Avec l'utilisation du traitement plasma atmosphérique en surface (Figure 6.26), les fissures semblent plus nombreuses. La rupture et le déplacement de fibres s'intensifie avec le temps de vieillissement. Les bourrelets et les sillons deviennent difficilement distinguables par image MEB après 650 jours.

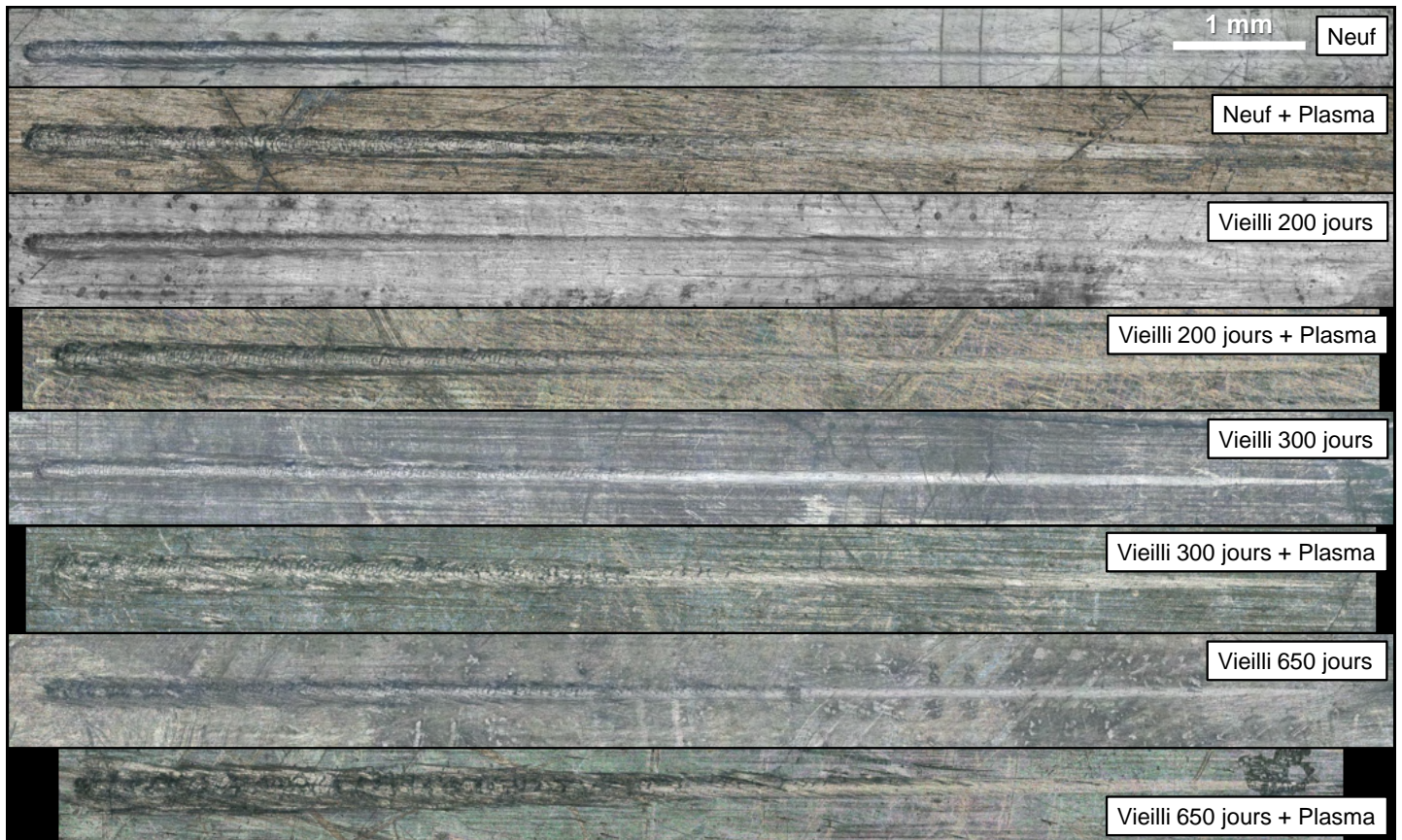


FIGURE 6.24 – Microscopies optiques des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D en fonction du vieillissement et du traitement plasma.

Les hauteurs de bourrelets et les profondeurs de sillons sont mesurées par profilométrie et donnés dans la Figure 6.27. La hauteur de bourrelet maximale des rayures sur matériau composite neuf est de $17,3 \pm 1,8 \mu\text{m}$ tandis que la profondeur maximale du sillon est de $-12,0 \pm 5,7 \mu\text{m}$. Avec le traitement plasma, les bourrelets sont moins hauts et les sillons moins profonds. Au fil du vieillissement hygrothermique, les hauteurs de bourrelets augmentent légèrement jusqu'à un maximum mesuré de $28,7 \pm 7,5 \mu\text{m}$ à 300 jours. Les sillons, quant à eux, deviennent légèrement moins profonds, avec un minimum de $-9,7 \pm 6,3 \mu\text{m}$ à 650 jours. Pour les échantillons vieillis 200 et 300 jours puis traités au plasma, les bourrelets sont moins hauts que leurs équivalents non traités. En revanche, ces bourrelets augmentent fortement, jusqu'à $46,0 \pm 12,7 \mu\text{m}$, pour les surfaces vieillis 650 jours et traitées au plasma. Les sillons sont également les plus profonds pour ce type d'échantillons, avec un maximum de $-19,4 \pm 1,0 \mu\text{m}$.

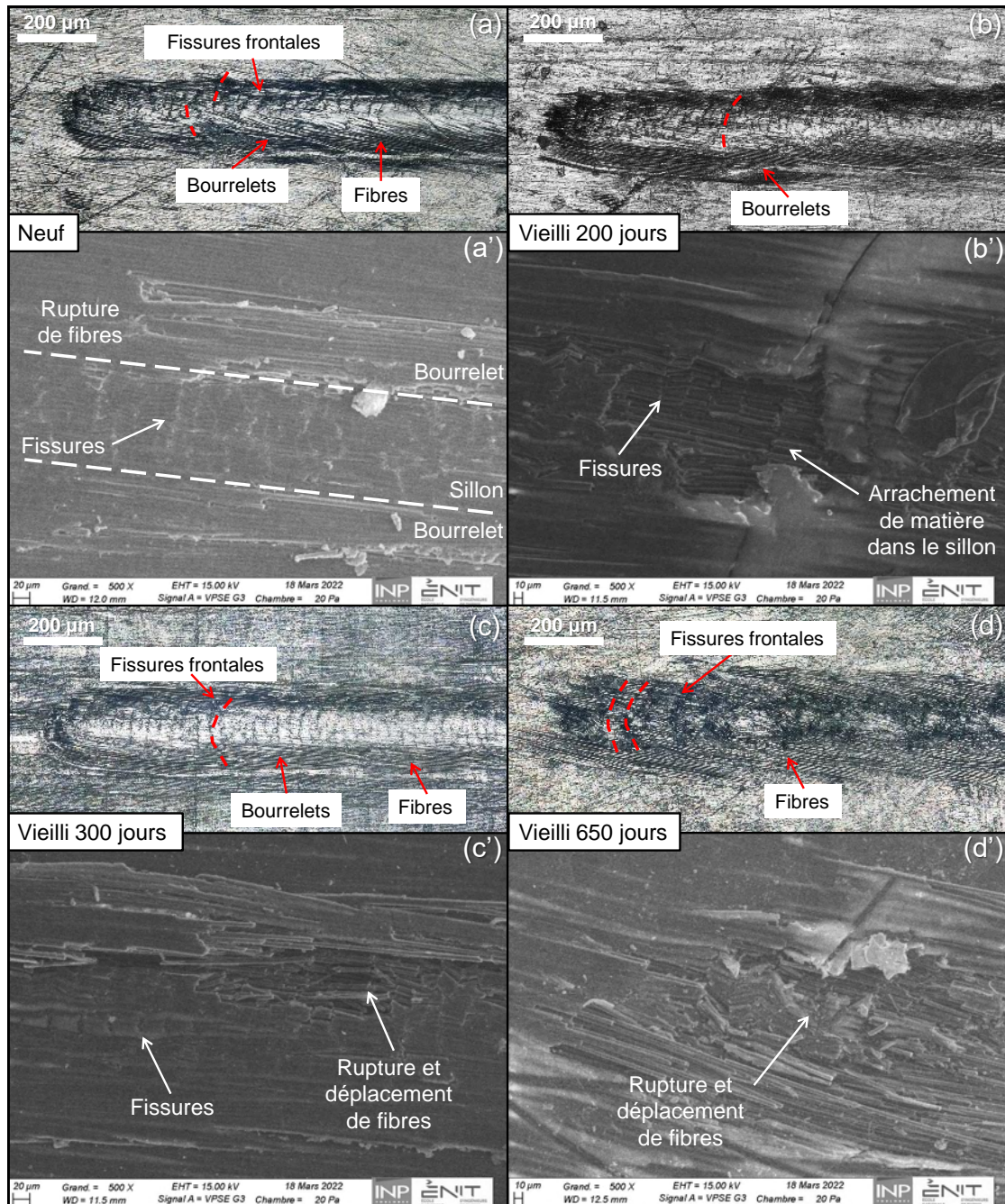


FIGURE 6.25 – Microscopies optiques et MEB des têtes des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D non traitées : (a) et (a') Neuf, (b) et (b') Vieilli 200 jours, (c) et (c') Vieilli 300 jours, (d) et (d') Vieilli 650 jours.

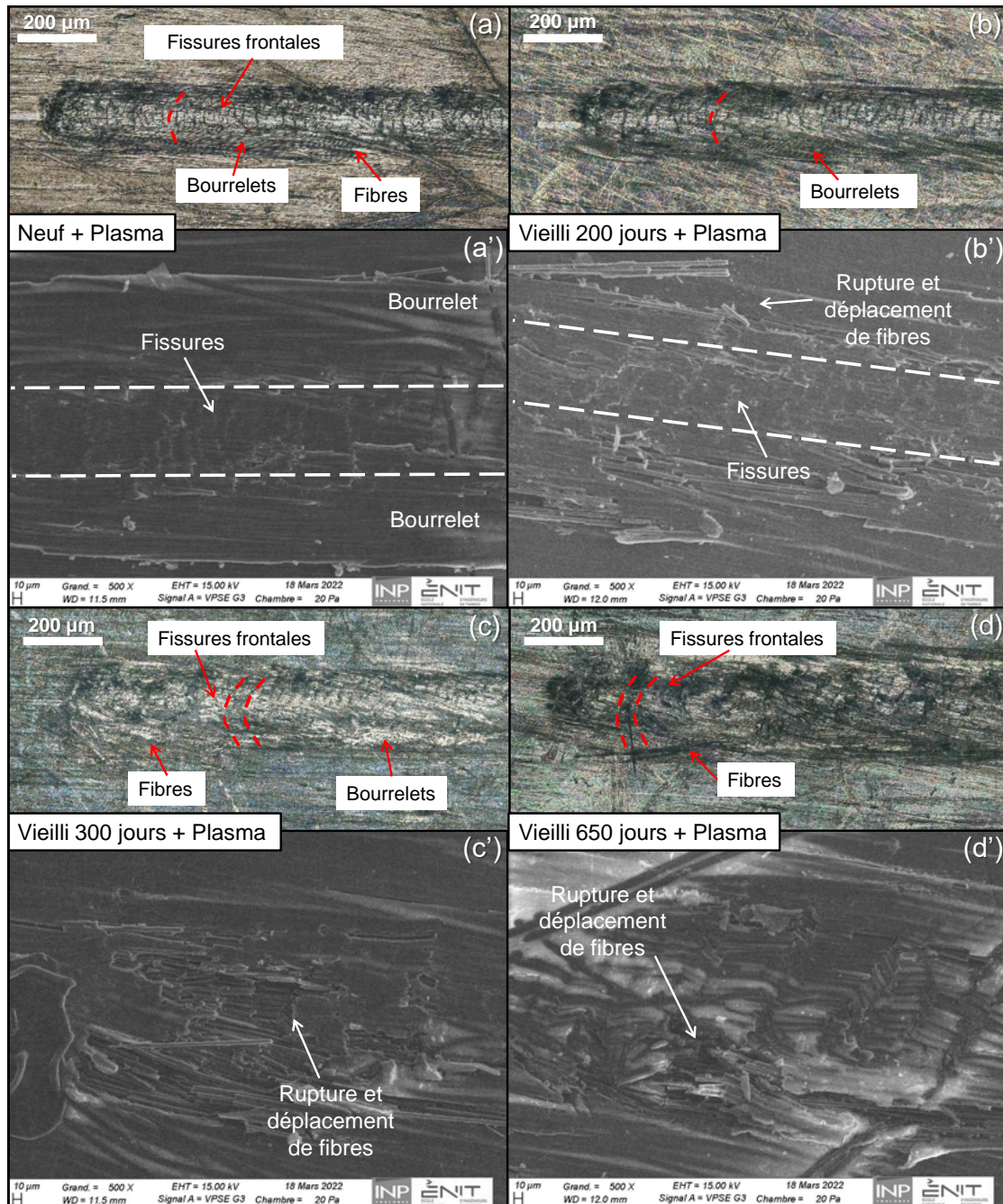


FIGURE 6.26 – Microscopies optiques et MEB des têtes des rayures des surfaces de matériaux composites tissés 3D traités au plasma : (a) et (a') Neuf, (b) et (b') Vieilli 200 jours, (c) et (c') Vieilli 300 jours, (d) et (d') Vieilli 650 jours.

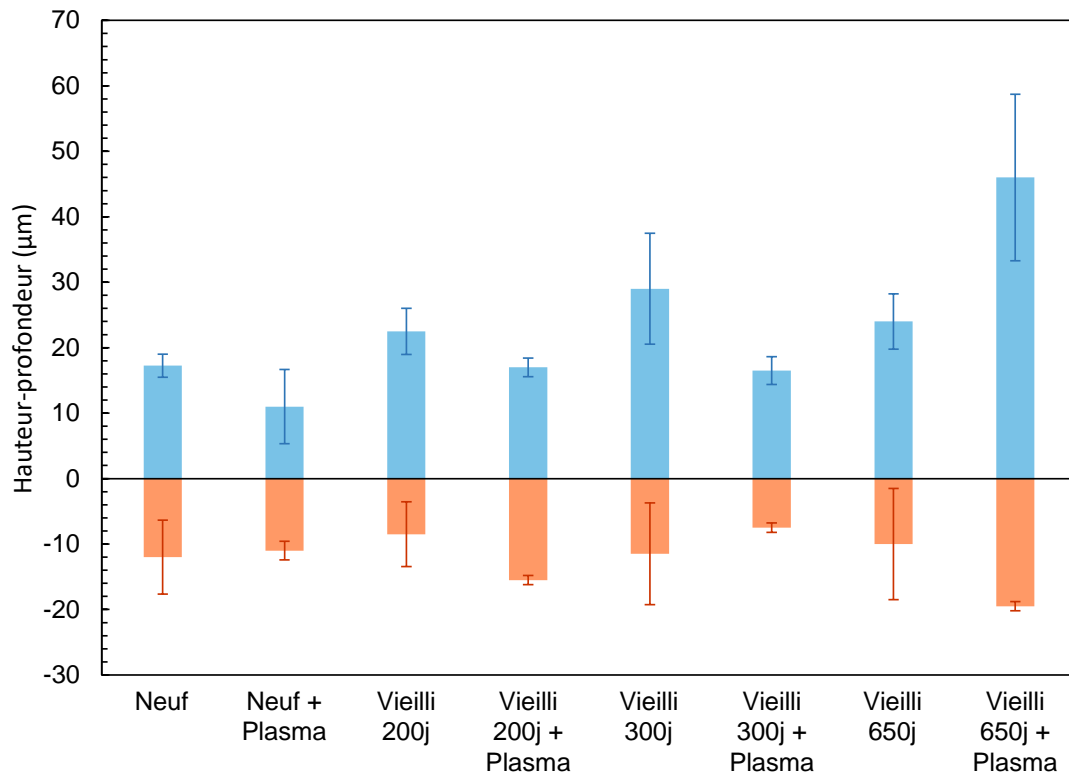


FIGURE 6.27 – Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des traces de rayures sur les substrats de matériau composite en fonction de leur vieillissement et leur traitement de surface.

6.6.2 Rayures sur les échantillons massifs de colle

Les rayures réalisées sur des échantillons massifs de colle sont données dans la Figure 6.28. L'impact observé sur la rayure de la colle neuve est dû à la présence d'une porosité interne. Mis à part cela, il n'y a pas de fissure ou d'autre endommagement apparent ou mesuré par émission acoustique. Le régime critique n'est pas atteint.



FIGURE 6.28 – Microscopies optiques des rayures des échantillons massifs de colles neuves et vieillis.

Les hauteurs de bourrelets et les profondeurs de sillons sont donnés dans la Figure 6.29. Les hauteurs de bourrelets sont très faibles, elles valent $4,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$ pour les échantillons neufs et $3,1 \pm 2,8 \mu\text{m}$ pour les échantillons vieillis. Les profondeurs de sillon sont plus importantes que pour les matériaux composites. Elles augmentent avec le vieillissement, passant de $-44,2 \pm 1,5 \mu\text{m}$ à l'état neuf à $-60,0 \pm 14,4 \mu\text{m}$ après 200 jours de vieillissement en immersion à 70°C ($M(t) = 5,15 \pm 0,98 \%$).

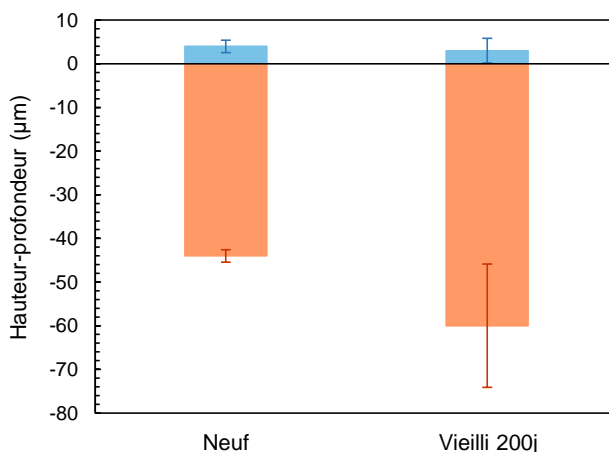


FIGURE 6.29 – Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des traces de rayures sur les échantillons massifs de colles neufs et vieillis.

Du fait de l'absence de fissures, le retour élastique de la colle après le passage de l'indenteur est calculé. Comme évoqué précédemment, le matériau se déforme lors du passage de l'indenteur. Suivant la force normale appliquée, ce dernier s'enfonce temporairement d'une profondeur donnée : la profondeur de pénétration. Après son passage, le matériau se relâche et reprend une nouvelle forme. La profondeur finale est la profondeur résiduelle. La différence entre la profondeur de pénétration et la profondeur résiduelle permet de renseigner sur le retour élastique δ_{ela} du matériau. Il s'agit donc d'une mesure de dissipation viscoélastique. Les profondeurs de pénétration, les profondeurs résiduelles et les retours élastiques sont calculés à trois points différents des rayures : à 2 mm du début, à 5 mm, c'est-à-dire au milieu de la rayure, et à 10 mm, c'est à dire en fin de rayure. Les résultats sont donnés dans la Figure 6.30.

Au fur et à mesure que l'indenteur s'enfonce dans la colle, la force appliquée augmente et induit une augmentation de la profondeur de pénétration, de la profondeur résiduelle et du retour élastique. Les profondeurs de pénétration évoluent de façon linéaire le long de la rayure. A 2 et 5 mm, elles sont inférieures pour les échantillons neufs par rapport à celles des échantillons vieillis pendant 200 jours, qui ont subi des coupures de chaînes par hydrolyse et donc une fragilisation de la surface. L'indenteur s'enfonce davantage. La courbe change ensuite de pente pour les échantillons vieillis tandis qu'elle est toujours linéaire pour les échantillons neufs. Les profondeurs de pénétration sont ainsi équivalentes, à 10 mm, en fin de rayure. Les profondeurs résiduelles n'évoluent pas de façon linéaire ni pour les échantillons neufs ni pour les échantillons vieillis, puisqu'un ralentissement de leur augmentation est observé après 5 mm de rayage. Elles sont également inférieures pour les échantillons neufs par rapport aux

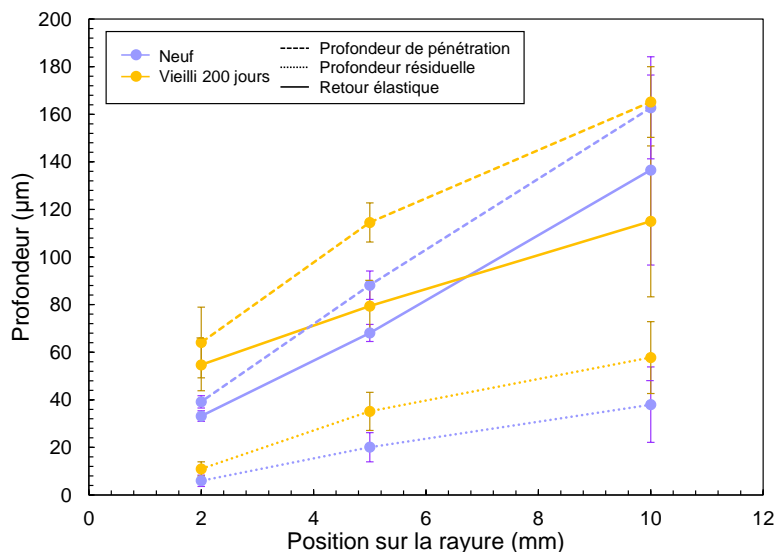


FIGURE 6.30 – Profondeurs de pénétration, profondeurs résiduelles et retours élastiques des rayures sur les échantillons massifs de colles neufs et vieillis, à 2, 5 ou 10 mm du début de la rayure.

échantillons vieillis. De ce fait, les échantillons neufs se sont plus relâchés pour retourner à leur forme initiale. Ceci traduit une plus grande irréversibilité pour les échantillons vieillis que pour les échantillons neufs sur l'ensemble de la rayure. Les retours élastiques calculés sont proportionnels à l'avancement de la rayure. Ils sont plus faibles à 2 et 5 mm pour les échantillons neufs par rapport aux échantillons vieillis, puis deviennent plus forts à 10 mm. En analysant uniquement ce paramètre, on pourrait alors penser que pour une rayure proche de 7 mm – croisement des courbes de retour élastique entre surfaces neuve et vieillie – les niveaux de dissipation viscoélastique et donc d'irréversibilité mécanique s'inversent. L'étude séparée des profondeurs de pénétration et résiduelle semble donc une approche plus pertinente.

6.6.3 Rayures sur les matériaux composites revêtus

Les essais de micro-rayage à charge progressive sont ensuite effectués sur des composites revêtus, composés des substrats de matériaux composites tissés 3D 9,5 mm étudiés ci-dessus et d'un film de colle d'environ. D'après Bucaille et al. ainsi que Chatel et al., le film de $37,1 \pm 11,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur est donc modifié par le substrat à partir d'un enfoncement de l'indentateur de $6,2 \pm 2,6 \mu\text{m}$, donc très rapidement au regard de l'évolution des profondeurs de rayure sur matériau composite revêtu données en Figure 6.33 (Bucaille, 2001; Chatel, 2010). Le test de rayage permettra donc d'observer l'interaction colle neuve/interface du substrat neuf et vieilli, et/ou traité au plasma. En effet, la colle est toujours neuve, seul le substrat, et donc l'interface, changent. La Figure 6.31 permet d'observer les rayures sur les composites revêtus aux substrats Neufs, Neufs + Plasma, Vieillis pendant 200, 300 ou 650 jours, et Vieillis + Plasma, avec des vieillissements de 200, 300 ou 650 jours.

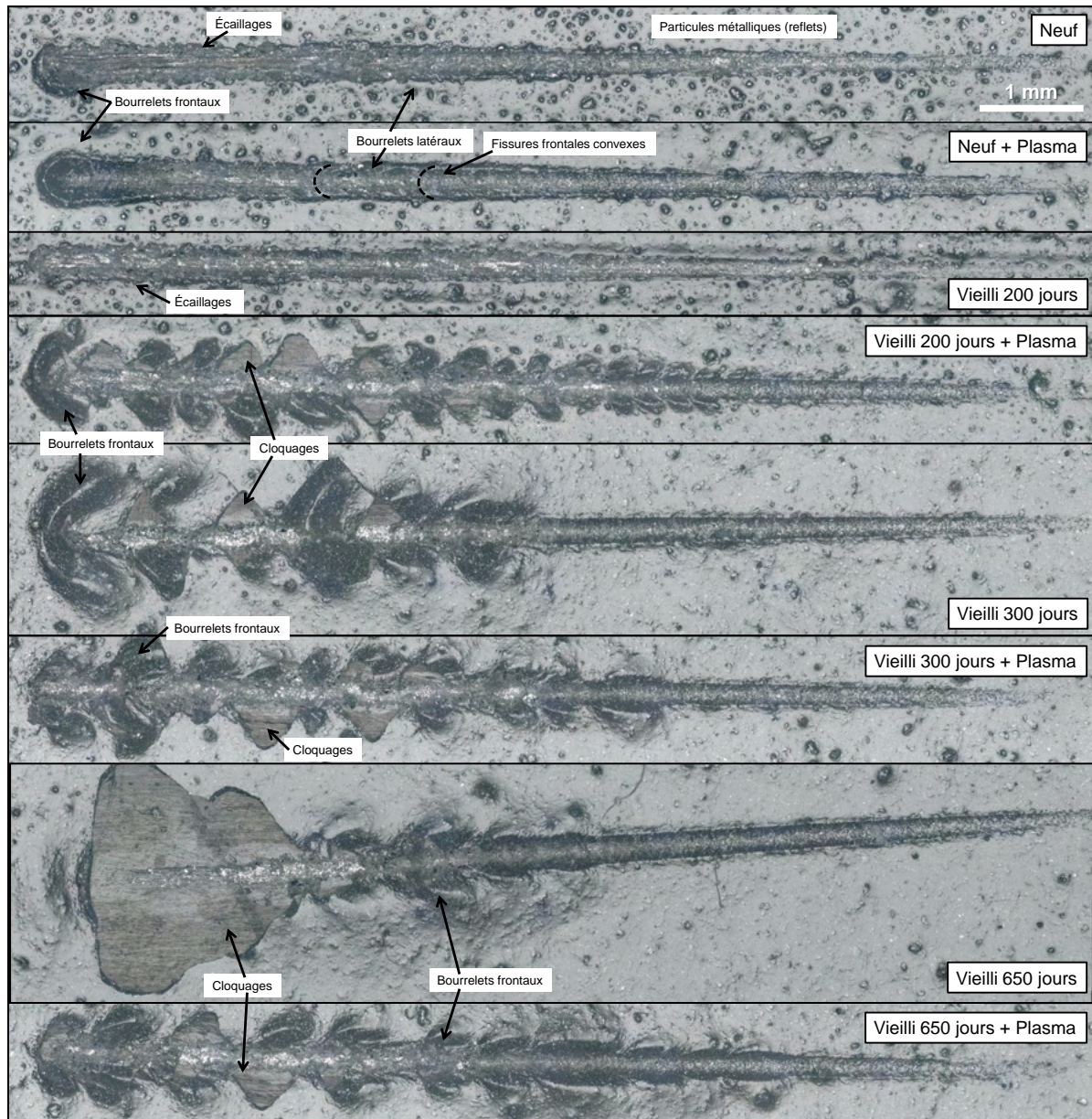


FIGURE 6.31 – Microscopies optiques des rayures sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Au fur et à mesure de l'essai de rayure, la pointe de l'indenteur s'enfonce dans la colle et provoque une déformation. Dans un premier temps, des bourrelets se créent sur les composites revêtus neufs et neufs + plasma. Ces bourrelets sont continus tout le long et la tête de la rayure est associée à un comportement élasto-plastique (Demirci, 2004). L'apparition d'écaillages est visible sur le dernier tiers du sillon des composites revêtus neufs, lorsque la force normale augmente. Les écaillages ont lieu quand des fissurations transversales se rejoignent, des morceaux se cassent dans l'adhésif, ailleurs qu'à l'interface. Il s'agit d'une rupture transversale (Hokkirigawa et al., 1988; Bourrel, 2017). Des écaillages apparaissent également sur les com-

posites revêtus aux substrats vieillis pendant 200 jours. En revanche, lorsque l'immersion dure au moins 300 jours, le comportement de la rayure change. De gros bourrelets frontaux se forment le long de la rayure dès 5 mm de rayage soit une force normale de 15 N. Certains d'entre eux se brisent et donnent lieu à des cloquages. Les cloquages sont particulièrement importants sur les composites revêtus dont le substrat a été immergé pendant 650 jours. Ils apparaissent après 7 mm de rayage soit une force normale 21 N. Le substrat en dessous est alors visible. Le cloquage se produit lorsque la fissure atteint l'interface. Il s'agit d'une rupture interfaciale (Le Houérou et al., 2010; Bourrel, 2017). Lorsque le plasma a été utilisé sur les substrats vieillis, le comportement est différent. Dès 300 jours d'immersion, des bourrelets frontaux et des cloquages apparaissent, contrairement à l'apparition d'écaillages. D'importants cloquages sont remarquables à 650 jours. Sur les composites revêtus vieillis 200, 300 et 650 jours + Plasma, les rayures obtenues se ressemblent fortement malgré la différence de durée du vieillissement. Des différences subsistent puisque les premiers bourrelets frontaux apparaissent plus tardivement et sont plus larges au fil du vieillissement. Pour les composites revêtus vieillis 300 ou et traitées au plasma, les bourrelets frontaux et les cloquages sont plus petits que pour les équivalents non traités. La présence des divers endommagements énoncés plus haut est vérifiée par analyse MEB/EDS. Les images pour les composites revêtus Neufs, Neufs + Plasma, Vieillis 650 jours et Vieillis 650 jours + Plasma sont données dans la Figure 6.32.

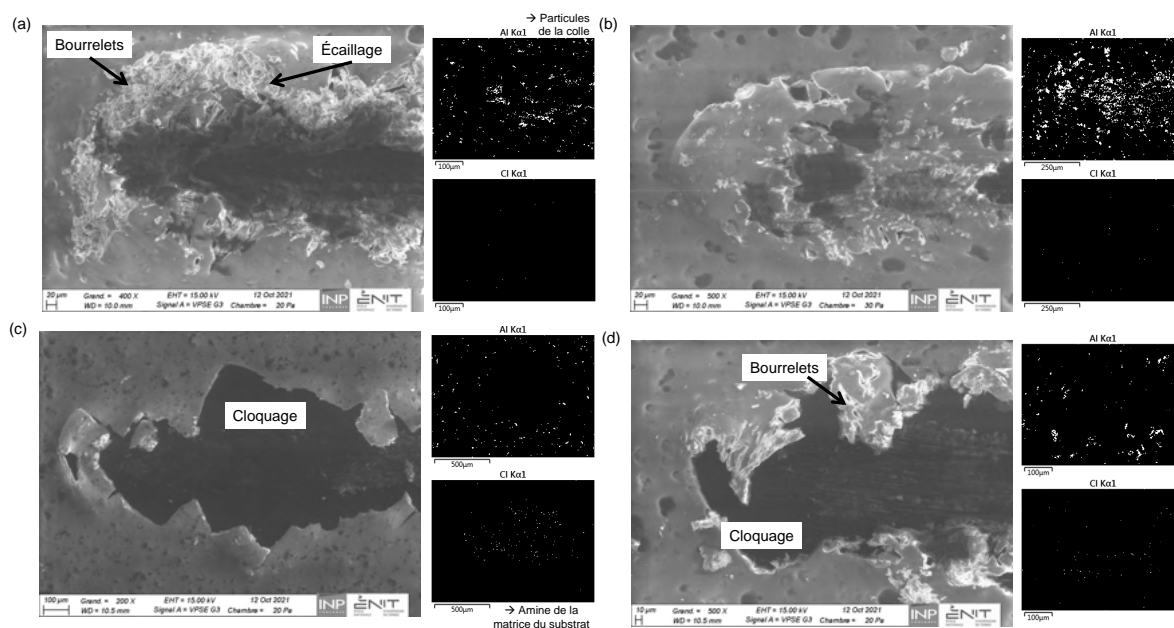


FIGURE 6.32 – Images MEB et cartographies EDS de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle : (a) Neuf (*gross.* $\times 400$), (b) Neuf + Plasma (*gross.* $\times 500$), (c) Vieilli 650 jours (*gross.* $\times 200$), et (d) Vieilli 650 jours + Plasma (*gross.* $\times 500$).

Les écaillages se distinguent par la présence de débris de part et d'autre du sillon de la rayure. Ils sont visibles sur les composites revêtus Neufs (Figure 6.32 (a)). Aucun écaillage n'est visible sur le composite Vieilli 650 jours (Figure 6.32 (c)). Néanmoins, un cloquage est remarquable. Le cloquage est aussi visible sur le composite Vieilli 650 jours + Plasma, entouré

de bourrelets (Figure 6.32 (d)). Pour rappel, la matrice du matériau composite contient des atomes de chlore, absents de la composition de la colle. La colle quant à elle est constituée de particules d'aluminium, absentes dans le matériau composite. Lorsqu'un cloquage a lieu, l'interface est atteinte. Le chlore du substrat est alors visible sur les cartographies EDS. En revanche, les bourrelets sont difficiles à distinguer par MEB et EDS si ce n'est grâce aux écaillages. Pour les observer et les mesurer, des analyses par profilométrie sont réalisées. Quatre exemples sont donnés dans la Figure 6.33. Les hauteurs et profondeurs maximales sont regroupées dans la Figure 6.34.

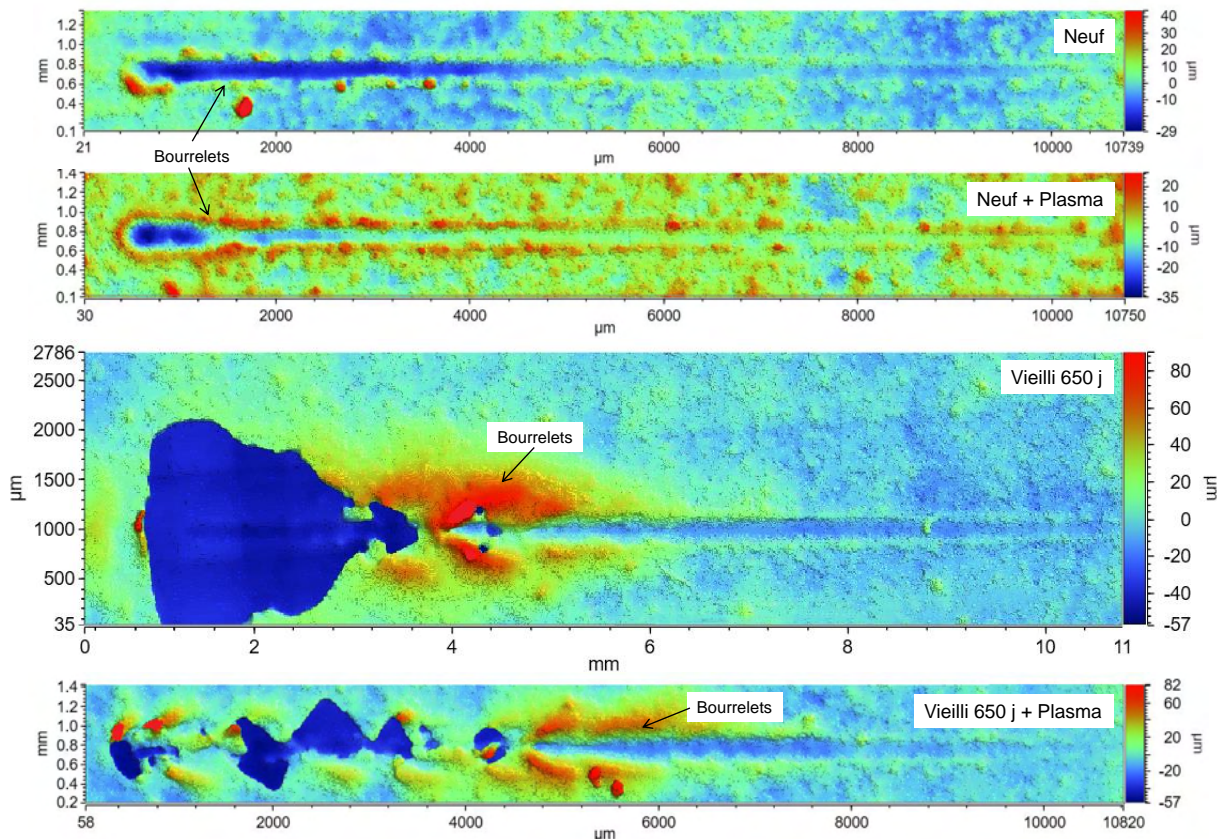


FIGURE 6.33 – Topologie de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Les rayures sur les échantillons aux substrats neufs ont des hauteurs maximales de bourrelets de $39,9 \pm 6,9 \mu\text{m}$ et des profondeurs maximales de trace de $-26,0 \pm 1,9 \mu\text{m}$. Pour les substrats neufs + plasma, les bourrelets sont plus petits avec un maximum de $23,2 \pm 1,9 \mu\text{m}$ et les traces sont moins profondes avec un maximum de $-18,2 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Les rayures et l'usure du film de colle semblent donc moins prononcées avec le traitement au plasma. Avec les substrats vieillis pendant 200 jours, les bourrelets maximaux sont légèrement inférieurs à ceux des substrats neufs, mais avec une variabilité plus importante : $32,9 \pm 19,4 \mu\text{m}$. Les profondeurs maximales sont plus faibles avec : $-18,3 \pm 3,6 \mu\text{m}$. Les dimensions des rayures sur composites revêtus à substrats vieillis pendant 200 jours sont donc proches des neufs, mais ils sont pourvus d'écaillages. Les différences sont très prononcées à partir de 300 jours de vieillissement.

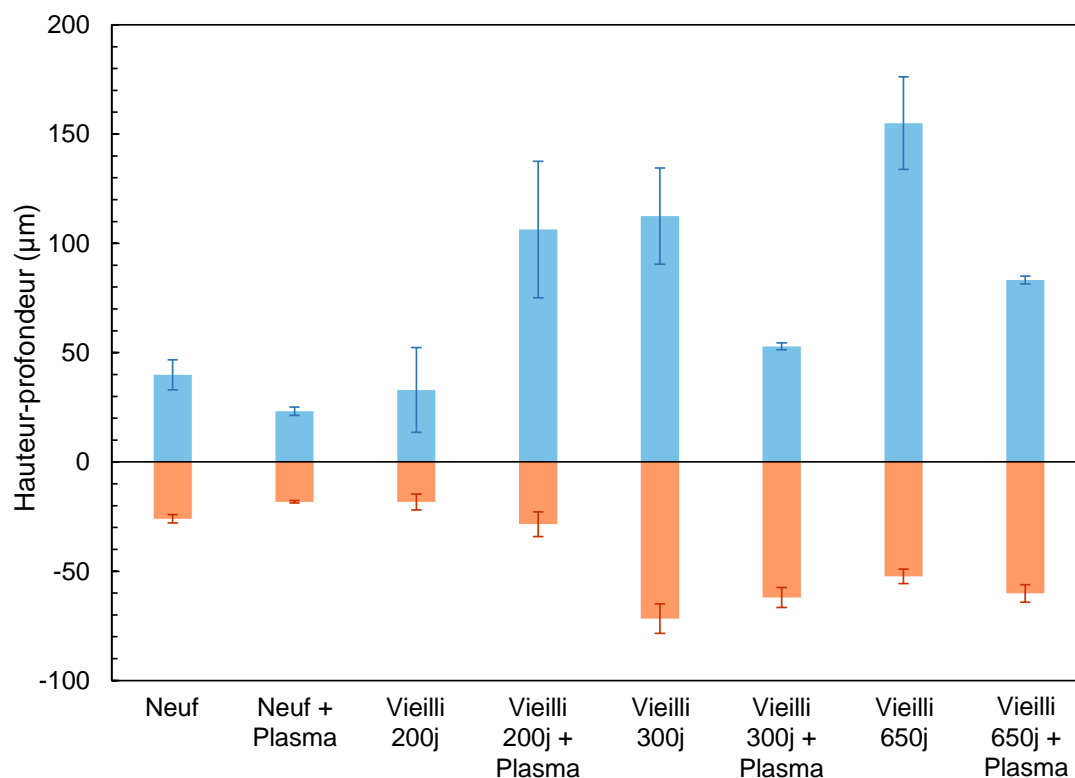


FIGURE 6.34 – Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des sillons de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Du fait des importants bourrelets frontaux et cloquages, les hauteurs maximales montent jusqu'à $155,0 \pm 21,2 \mu\text{m}$ à 650 jours, tandis que les profondeurs maximales sont aussi plus importantes. Avec le traitement plasma, les composites revêtus aux substrats Vieillis 200 jours + Plasma se traduisent par des bourrelets plus importants que sans traitement et des profondeurs de trace presque inchangées. Pour les composites revêtus aux substrats Vieillis 300 jours + Plasma, nous constatons une diminution de la taille des bourrelets avec le traitement plasma. Les bourrelets formés en compression sont plus nombreux et moins proéminents. Les profondeurs de trace restent également inchangées par rapport aux composites revêtus équivalents non traités. Les mêmes observations se font sur les composites revêtus aux substrats Vieillis 650 jours + Plasma.

6.6.3.1 Mesures

Outre des observations morphologiques, la réalisation de rayures permet de révéler différents paramètres caractérisant le comportement à la déformation et au rayage des matériaux composites massifs et revêtus, ainsi que des échantillons massifs de colle. Durant le traçage des rayures, les forces critiques sont relevées à l'aide des signaux d'émission acoustique, comme schématisé dans la Figure 6.35. La mesure d'émission acoustique permet de relever les chan-

gements dans le comportement de rayage du matériau. Elle permet de déterminer l'apparition de très petites fissures, peu visibles en microscopie optique. Lorsque des défaillances apparaissent dans la rayure, comme l'atteinte du régime critique, l'émission acoustique est captée, due à la libération soudaine d'énergie élastique accumulée pendant la déformation (Steinmann et al., 1987; Yahiaoui et al., 2019; Yahiaoui et al., 2021). Les forces critiques relevées pour les rayures tracées sur les matériaux composites massifs et revêtus sont données dans la Figure 6.36. Les rayures réalisées sur les échantillons massifs de colle n'ont pas provoqué d'émission acoustique et donc l'apparition d'une force critique confortant notre analyse sur l'absence de fissure.

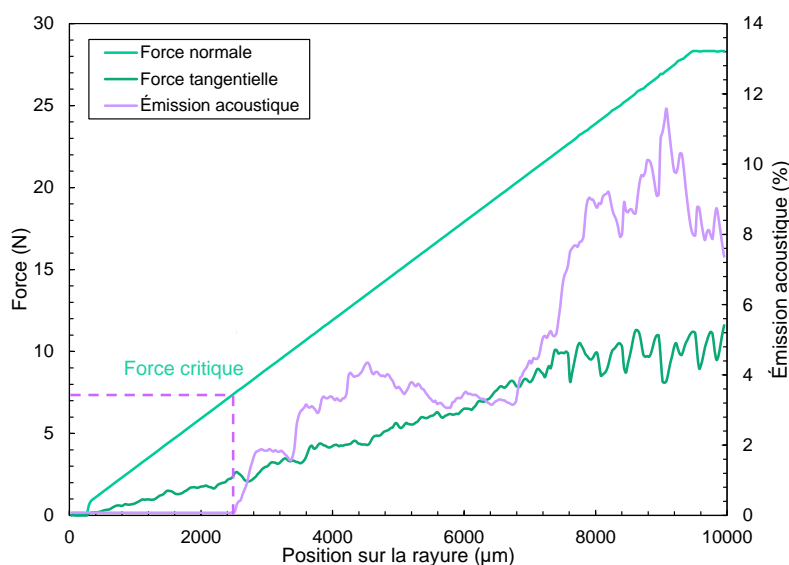


FIGURE 6.35 – Force critique relevée à partir de l'apparition des émissions acoustiques lors du micro-rayage d'un matériau composite revêtu dont le substrat est neuf, non traité.

Pour les rayures sur les matériaux composites massifs, les forces critiques diminuent suite au traitement plasma des échantillons neufs, passant de $27,2 \pm 2,0$ N avant traitement à $22,4 \pm 2,0$ N après traitement. Le régime critique d'apparition des fissures se produit à plus faible force normale, et donc plus rapidement. Cette baisse est liée à la fragilisation provoquée par l'oxydation surfacique consécutive au traitement par plasma. Au fil du vieillissement hygrothermique d'échantillons non traités, les forces critiques diminuent également, jusqu'à $13,3 \pm 1,9$ N après 650 jours de vieillissement. Le régime critique est atteint plus rapidement, lorsque le vieillissement est plus long, ce qui est en accord avec les observations microscopiques (Figures 6.25 et 6.26). La fragilisation de la surface est liée aux endommagements observés lors des précédents Chapitres, notamment la plastification, l'hydrolyse, l'oxydation, le lessivage, la migration de particules, la fissuration. Suite au vieillissement hygrothermique et au traitement plasma, les forces critiques augmentent puis semblent se stabiliser autour de $24,5 \pm 4,7$ N, à partir de 300 jours, même si de fortes incertitudes sont notables à 650 jours. A partir de 200 jours de vieillissement, les forces critiques sont plus importantes chez les échantillons vieillis et traités au plasma comparé à leurs équivalents non traités. Lorsque le traitement plasma est utilisé sur des surfaces vieilles, il provoque une désorption de l'hu-

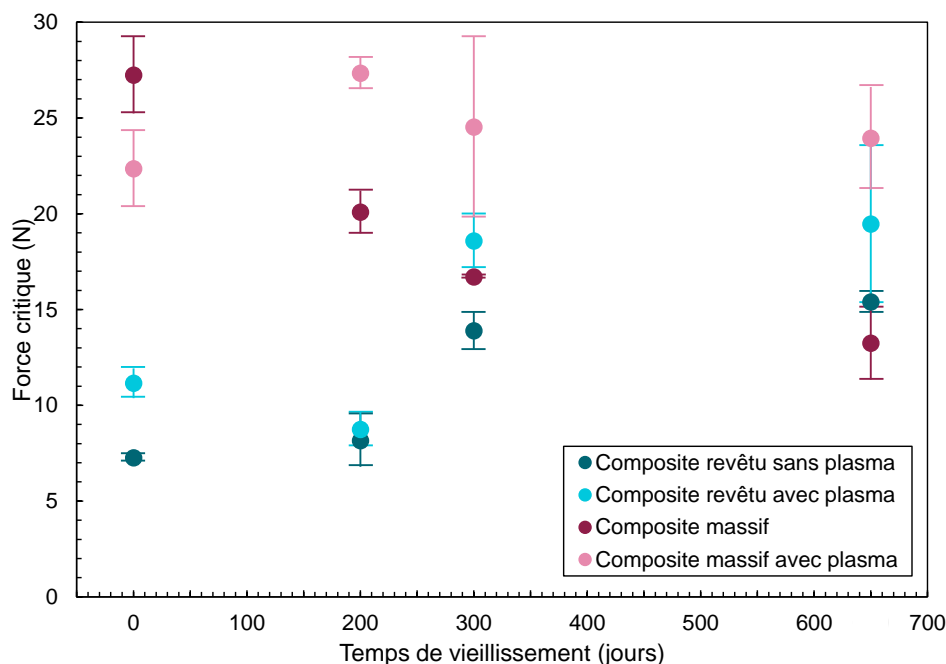


FIGURE 6.36 – Forces critiques relevées lors du micro-rayage des matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.

midité semblable en surface, ce qui peut expliquer les valeurs de force critique proches pour tout temps de vieillissement. Quand le vieillissement augmente, l'hydrolyse dont l'influence est grandissante, pourrait expliquer les plus fortes incertitudes, dues à la compétition entre rigidification, plastification et hydrolyse.

Les forces critiques consécutives à des rayures sur matériaux composites revêtus sont toutes atteintes à des valeurs inférieures aux composites massifs. Les premières fissures apparaissent dans les composites neufs revêtus à partir de $7,3 \pm 0,2$ N. La force critique augmente pour les échantillons neufs + plasma, et est égale à $11,2 \pm 0,8$ N. Comme logiquement attendu, le traitement par plasma améliore la tenue interfaciale. Avec le vieillissement des substrats pendant 200 jours, les forces critiques sont proches de celles avec des substrats neufs. En revanche, elles augmentent jusqu'à $15,4 \pm 0,6$ N après 300 et 650 jours de vieillissement. Le traitement par plasma atmosphérique permet une légère augmentation des forces critiques pour tout temps de vieillissement des substrats. Ainsi, alors que le vieillissement provoquait une diminution des forces critiques pour les substrats de matériaux composites massifs, il provoque une augmentation de ces dernières pour les composites revêtus. Il en est de même pour le traitement plasma qui augmente les forces critiques. L'apparition des premières défaillances aurait alors lieu plus tardivement sur les films de colle lorsque le substrat est vieilli et/ou traité par plasma atmosphérique.

Une méthode alternative pour détecter l'apparition des défaillances dans la rayure consiste à relever les forces tangentielles de friction lors de l'essai de micro-rayage (Bull and Berasetegui, 2006). La Figure 6.37 permet de visualiser l'évolution des forces tangentielles lors de

la réalisation de la rayure pour chaque type de matériau composite revêtu. Les courbes sont volontairement décalées afin de faciliter la visualisation. L'apparition des premières irrégularités sur les courbes indiquent que des fissures se forment et permettent de situer à quelle position sur la rayure les forces critiques apparaissent.

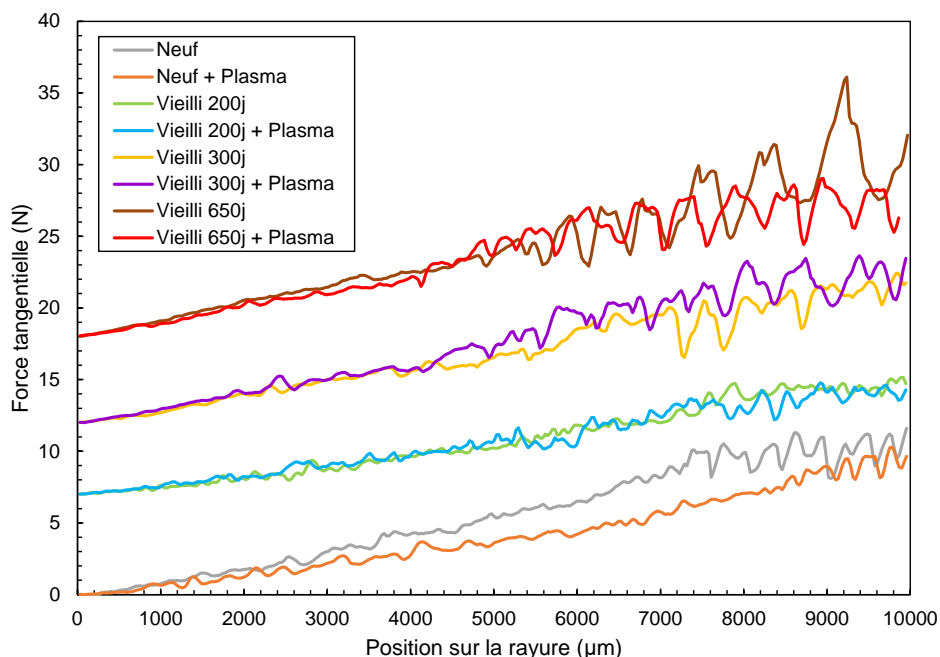


FIGURE 6.37 – Forces tangentielles mesurées lors du micro-rayage des films de colle neuve sur matériaux composites revêtus, en fonction du conditionnement des substrats.

Les premières irrégularités sur les courbes de forces tangentielles des rayures sur matériaux composites revêtus apparaissent le plus tôt lors de la formation de la rayure pour les échantillons neufs, neufs + plasma, vieillis 200 jours et vieilli 200 jours + Plasma, dès environ 1 mm. Ce constat coïncide avec les relevés de forces critiques faibles par émission acoustique pour ces quatre types d'échantillons (Figure 6.36). Les irrégularités apparaissent plus loin sur la rayure pour les échantillons ayant subi les vieillissements longs, c'est-à-dire vers 2 mm pour les échantillons vieillis 300 jours, vieillis 300 jours + plasma, et vieillis 650 jours + plasma et vers 3,5 mm pour les échantillons vieillis 650 jours. Il est possible que la plastification par l'eau permette en début de rayage de relaxer les contraintes mécaniques imposées par l'essai retardant l'apparition des premières irrégularités.

Néanmoins, les irrégularités grandissantes indiquent que les fissures, les écaillages ou les cloquages s'intensifient au sein de la rayure. Ainsi, malgré une apparition plus tardive des premiers défauts, les substrats vieillis 300 et 650 jours traités au plasma ou non, présentent de bien plus fortes irrégularités sur leurs courbes de forces tangentielles. Les plus importantes défaillances sont observées sur les échantillons dont les substrats ont été vieillis 650 jours. Ces observations sont en accord avec l'apparition des défauts sur les microscopies optiques (Figure 6.31). La charge critique est très souvent utilisée pour caractériser la résistance à la rayure des matériaux et les classer en fonction de leurs performances. En revanche, elle ne suffit

pas pour définir la résistance des échantillons. Les propriétés viscoélastiques et viscoplastiques ont aussi une influence sur le mode de déformation et d'endommagement des surfaces massives ou revêtues.

La dureté Vickers est mesurée par essai d'indentation sur les matériaux composites massifs, les matériaux composites revêtus, les résines des matériaux composites et les colles, en fonction du vieillissement et du traitement plasma atmosphérique. Les courbes de chargement-déchargement mesurées lors des essais sur les matériaux composites massifs et revêtus sont données dans la Figure 6.38. La forme de la partie chargement des courbes traduit le fluage naturel des matériaux. Il s'accroît pour les matériaux composites massifs comme pour les matériaux composites revêtus avec le vieillissement et le traitement plasma. Après environ 3 N, des « méplats » se forment sur les courbes et sont associés au comportement viscoélastique des polymères. Des irrégularités s'observent également et sont liées à une fragilisation des échantillons. Le sommet des courbes permet d'évaluer la profondeur d'enfoncement de l'indenteur lors de l'essai. Pour les matériaux composites massifs neufs, cet enfoncement augmente d'environ 2 μm suite au traitement plasma. Il augmente très légèrement suite au vieillissement, d'environ 1 μm après 650 jours de vieillissement. L'utilisation du traitement plasma sur des substrats vieillis augmente également la profondeur d'enfoncement, d'environ 1,5 μm pour les échantillons vieillis 650 jours + Plasma. Les écarts sont plus importants pour les matériaux composites revêtus. Lorsque le substrat est neuf, cet enfoncement augmente d'environ 5 μm suite au traitement plasma. Le vieillissement contribue aussi à l'augmentation de l'enfoncement, d'environ 9 μm après 650 jours, par rapport à l'échantillon neuf. Le traitement plasma sur substrat vieilli provoque aussi une augmentation de l'enfoncement par rapport aux échantillons neufs, mais celle-ci est stable au fil du vieillissement puisqu'elle varie entre 6 et 7 μm . La forme de la partie déchargement des courbes reflète le retour élastique des échantillons (Ngan and Tang, 2002). Qu'il s'agisse des matériaux composites massifs ou revêtus, ce sont les échantillons neufs qui présentent le retour le plus important, traduisant une meilleure capacité à se déformer. Ce retour diminue suite au traitement plasma et au vieillissement hygrothermique. Il est associé à l'augmentation de rigidité en surface, par l'effet plastifiant pour les premiers temps de vieillissement, et par les coupures de chaînes liées à l'hydrolyse et l'oxydation et par la migration de particules pour les temps plus longs de vieillissement.

Les résultats sont donnés dans la Figure 6.39. L'indenteur s'enfonce d'un maximum de 28 μm pour les matériaux composites revêtus, ce qui est inférieur à l'épaisseur du revêtement de colle. Sur les matériaux composites massifs non traités, la dureté, d'une valeur à l'état neuf de $70,4 \pm 4,5$ HV, connaît de légères oscillations au fil du vieillissement. La chute de la dureté après 200 jours peut être liée à une fragilisation par plastification. Par la suite, la dureté augmente, ce qui pourrait être associée au dépôt des particules en surface. Avec le traitement plasma atmosphérique, la dureté des matériaux composites massifs suit les mêmes tendances, bien que plus faible. En effet, elle vaut $54,1 \pm 3,5$ HV pour l'échantillon neuf + plasma. L'écart s'amenuise au fil du temps de vieillissement, et seuls 4 HV d'écart séparent les échantillons vieillis 650 jours traités des non traités. L'enfoncement de la pointe est alors facilité pour des échantillons dont la surface a été oxydée par le plasma. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la mobilité à cause des coupures de chaînes associées à l'oxydation.

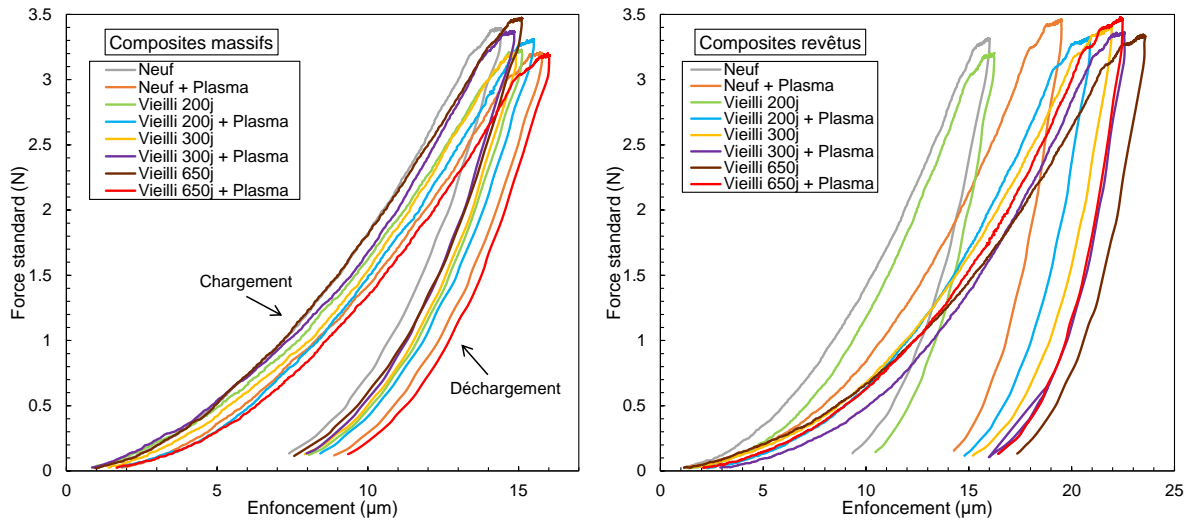


FIGURE 6.38 – Courbes de chargement-déchargement lors des essais de dureté sur les matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.

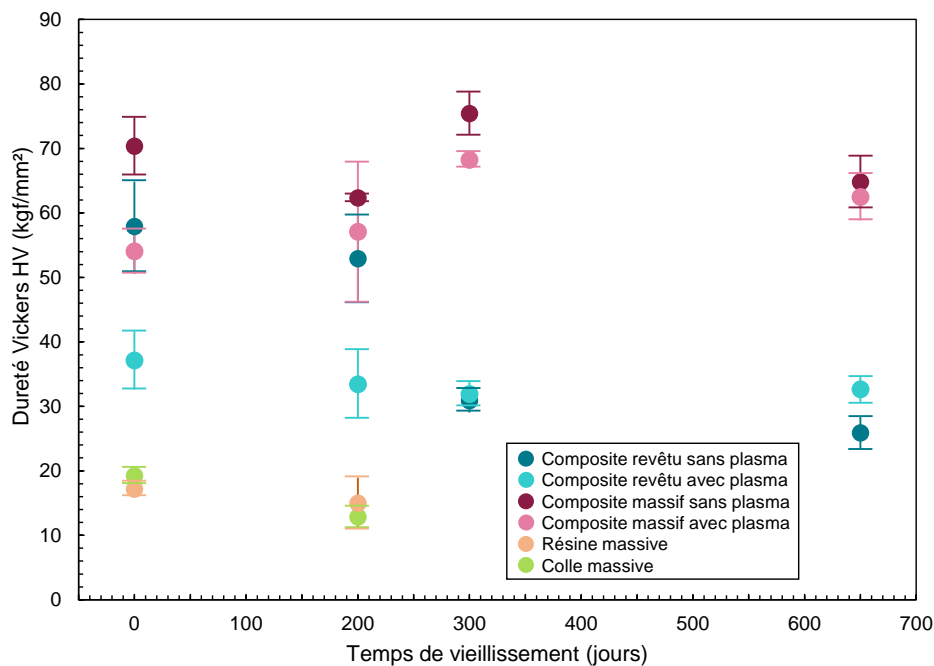


FIGURE 6.39 – Duretés Vickers des matériaux composites massifs et revêtus ainsi que des résines et des colles massives, en fonction du vieillissement et du traitement de surface.

Les échantillons massifs de résine et de colle montrent des duretés bien plus faibles mais semblables. Celles-ci subissent une légère diminution après 200 jours de vieillissement, plus accentuée pour la colle. La diminution légèrement plus marquée chez la colle que chez la résine pourrait être liée à sa prise en masse bien plus conséquente, $M(t) = 5,15 \pm 0,98 \%$ pour la colle (Figure 6.17) contre $M(t) = 1,09 \pm 0,01 \%$ pour la résine (Chapitre 4) après 200 jours

en immersion à 70 °C. La forte différence de dureté entre le matériau composite et sa résine s'explique par la présence des fibres de carbone qui apportent une résistance à l'enfoncement de la pointe. Les matériaux composites massifs non traités permettent d'observer une dureté qui fluctue faiblement avec le temps de vieillissement. Les matériaux composites massifs traités montrent les mêmes tendances, avec des valeurs de dureté légèrement inférieures. Du côté des matériaux composites revêtus, le traitement plasma provoque la chute de la dureté des films de colle lorsque le substrat est neuf de $57,9 \pm 7,0$ à $37,1 \pm 4,5$ HV. Par contre, celle-ci n'évolue pas de la même manière que pour les matériaux massifs lors du vieillissement du substrat puisqu'elle chute fortement. L'utilisation du traitement plasma sur les substrats vieillis permet, en revanche, une certaine stabilité de la dureté des films de colle, valant $32,7 \pm 2,1$ HV après 650 jours.

De nombreux auteurs s'accordent pour dire que les forces critiques sont proportionnelles aux duretés des échantillons (Perry, 1983; Tangena et al., 1989; Knight et al., 1990; Jindal et al., 1987). En observant uniquement la Figure 6.36 montrant les forces critiques, et la Figure 6.39 montrant les duretés Vickers, les résultats de ce travail ne sont pas en accord avec la littérature. En revanche, si les endommagements sont analysés en utilisant les courbes des forces tangentielles données dans la Figure 6.37, la dureté est d'autant plus faible que les irrégularités relevées sur ces courbes sont fortes. Les écarts de dureté, entre les matériaux massifs et les matériaux revêtus, augmentent puis se stabilisent aux temps longs de vieillissement : $12,45 \pm 8,27$ HV à l'état neuf, puis $38,93 \pm 4,83$ HV après 650 jours. Il en est de même lorsque les substrats sont traités au plasma, bien que les écarts soient moins importants pour des temps longs de vieillissement : $16,91 \pm 5,72$ HV à l'état neuf et $29,83 \pm 4,21$ HV après 650 jours.

Les coefficients de frottement des rayures sur les matériaux composites massifs, les colles massives et les matériaux composites revêtus sont relevés dans la Figure 6.40. Ils restent constants le long de la rayure. Les coefficients de frottement des rayures effectuées sur les matériaux composites massifs varient peu en fonction du vieillissement et valent environ 0,26. Lorsque les surfaces sont traitées au plasma atmosphérique, ces coefficients sont légèrement plus faibles, puisqu'ils sont égaux à environ 0,23. La colle massive présente des coefficients de frottement plus importants de 0,33, mais qui restent également constants avec le temps de vieillissement. Les coefficients de frottement augmentent encore pour les matériaux composites revêtus mais des variations en fonction de vieillissement sont remarquables. D'une valeur de 0,41 à l'état neuf, ceux-ci diminuent au bout de 200 jours avant de ré-augmenter par la suite. Avec le traitement plasma, les coefficients de frottement suivent les mêmes variations que les matériaux composites revêtus non traités au plasma, bien que légèrement inférieurs de 0 à 300 jours. La diminution du coefficient de frottement s'associe avec une rayure moins importante. En revanche, du fait de la très forte différence entre la force tangentielle et la force normale, dont le rapport est le coefficient de frottement, il est possible que ce paramètre soit peu sensible dans le cadre de ce travail.

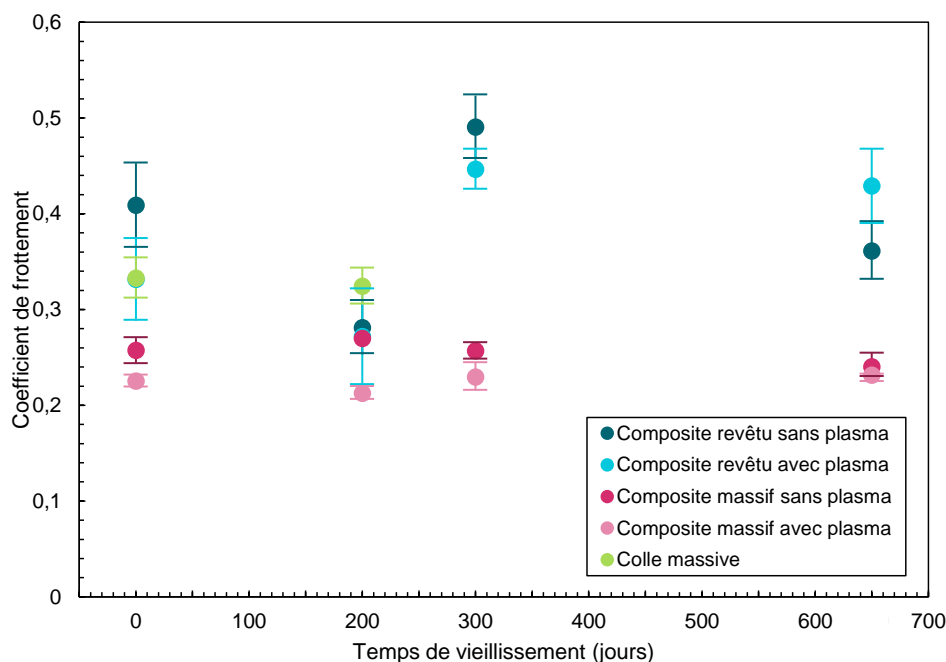


FIGURE 6.40 – Coefficients de frottement relevés lors du micro-rayage des matériaux composites massifs et revêtus en fonction du vieillissement et du traitement de surface.

6.6.4 Durabilité des composites revêtus

Afin de comparer la durabilité des collages, les essais de micro-rayage à charge progressive sont également réalisés sur les composites revêtus après les avoir placés en vieillissement hygrothermique en immersion à 70 °C pendant 20 jours ($M(t) = 4,65 \pm 1,36 \%$) ou 80 jours ($M(t) = 5,01 \pm 1,39 \%$) (Figure 6.17). Pour cela, trois temps de vieillissements des matériaux composites revêtus et de leur colle sont étudiés : colle neuve (0 jour), colle vieillie 20 jours et colle vieillie 80 jours, pour quatre catégories de substrats de matériaux composites revêtus : neuf, neuf + plasma, vieilli 200 jours et vieilli 200 jours + plasma.

Les microscopies des rayures réalisées sont données dans la Figure 6.41. Tout comme pour les rayures réalisées sur colle neuve, des bourrelets se forment dans un premier temps. Des écaillages apparaissent ensuite en fin de rayure pour les échantillons neufs – colle vieillie 20 jours. Quand le vieillissement de la colle est plus long (80 jours), l'indentateur atteint l'interface et provoque des cloquages. En utilisant le traitement plasma, les bourrelets semblent plus nombreux. Après 20 jours de vieillissement de la colle, nous n'observons pas d'écaillage (neuf + plasma – colle vieillie 20 jours). Ils apparaissent au bout de 80 jours de vieillissement (neuf + plasma – colle vieillie 80 jours). Nous ne constatons pas de cloquage. Pour ces quatre types de rayures, un bourrelet en front de rayure est visible. Les échantillons vieillis – colles vieilles sont caractérisés par des cloquages très importants apparaissant respectivement à environ 4 mm et 3,5 mm du début de la rayure pour 20 et 80 jours de vieillissement de la colle, soit à des forces normales de 10,5 N et 12 N. Nous observons le rayage du substrat en dessous de la colle qui a éclaté. Avec le traitement plasma, les cloquages apparaissent plus

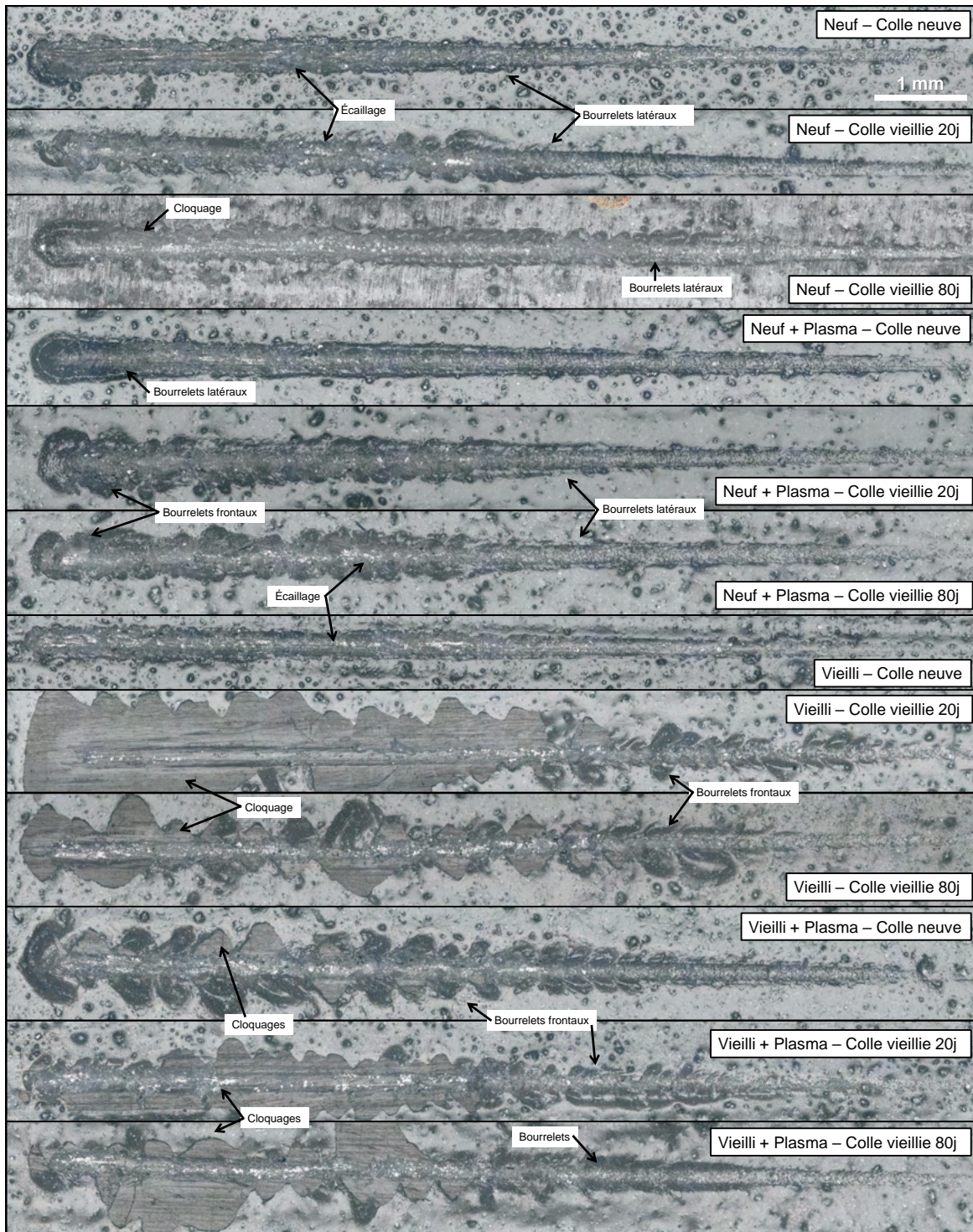


FIGURE 6.41 – Microscopies optiques de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement subi par le substrat (neuf ou vieilli 200 jours) et la colle (neuve, vieillie 20 ou 80 jours), et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

tardivement, respectivement à environ 5,5 et 5,2 mm du début de la rayure pour 20 et 80 jours de vieillissement de la colle, c'est-à-dire à des forces normales de 16,5 N et 15,6 N. Ils sont également moins larges. D'importants cloquages ont déjà été observés sur des colles neuves pour les échantillons vieillis 300 et 650 jours et vieillis 200, 300 et 650 jours + Plasma. Symétriques, ils étaient aussi caractérisés par l'apparition de bourrelets frontaux avant la rupture. Lorsque la colle est vieillie, il n'y a pas de bourrelet frontal et les cloquages sont asymétriques. Lors de l'enfoncement de la pointe, la colle vieillie ne se déforme pas comme le faisait la colle neuve et se brise jusqu'à l'interface.

Les hauteurs maximales de bourrelets et les profondeurs maximales de sillons sont quantifiées dans la Figure 6.42. Sur les composites revêtus aux substrats neufs, les hauteurs maximales de bourrelets passent de $39,9 \pm 6,9 \mu\text{m}$ lorsque la colle est neuve, à $73,2 \pm 4,3 \mu\text{m}$ lorsqu'elle a vieilli 80 jours. Les mêmes constats sont faits pour les composites revêtus aux substrats neufs + plasma et vieillis. En revanche, pour les composites revêtus vieillis + plasma, la hauteur de bourrelet vaut $106,3 \pm 31,2 \mu\text{m}$ pour la colle neuve puis diminue avec le vieillissement. Elle atteint un minimum après 20 jours de vieillissement avant de ré-augmenter jusqu'à $65,0 \pm 28,4 \mu\text{m}$ après 80 jours. Ainsi, le vieillissement de la colle fait augmenter la hauteur maximale des bourrelets, probablement par effet plastifiant de l'eau sur la colle.

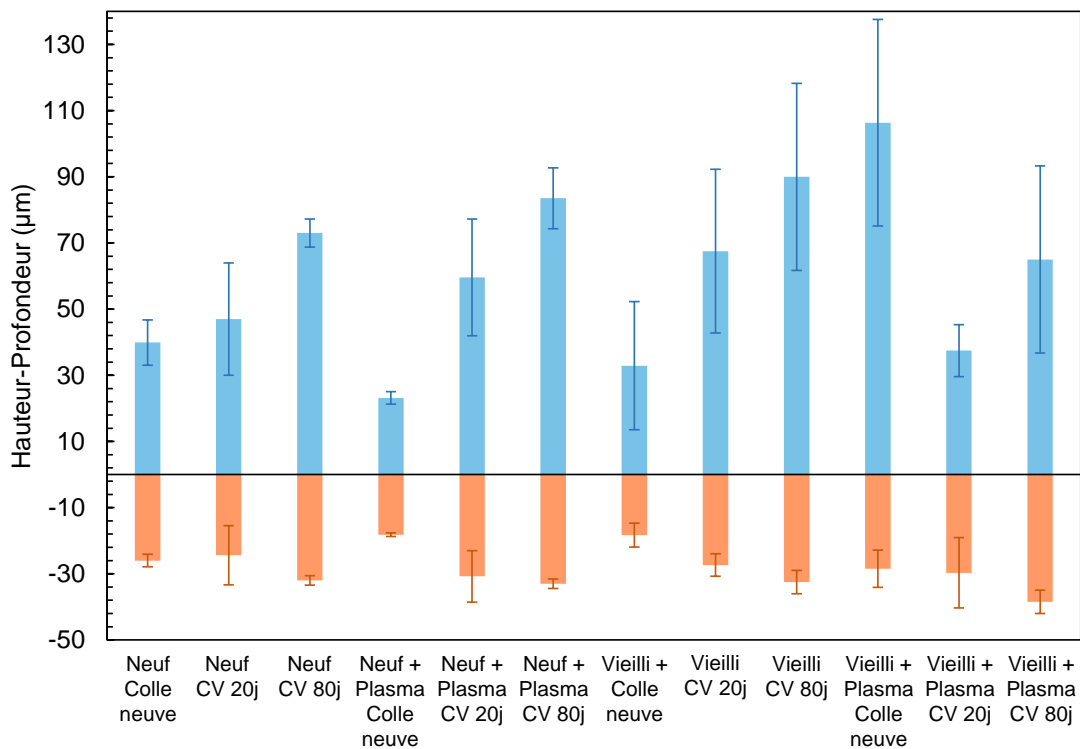


FIGURE 6.42 – Hauteurs maximales des bourrelets et profondeurs maximales des sillons de rayures réalisées sur les composites revêtus de colle en fonction du vieillissement subi par le substrat (neuf ou vieilli 200 jours) et la colle (neuve, vieillie "CV" 20 ou 80 jours), et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

Pour les substrats neufs, neufs + plasma et vieillis, les augmentations sont similaires en fonction du temps de vieillissement de la colle. En revanche, les bourrelets, qui étaient déjà hauts pour les composites revêtus vieillis + plasma avec un film de colle neuf, diminuent lorsque celui-ci vieillit. Les cloquages étant nombreux et rapprochés, il semblerait que la colle ne se déforme pas autant qu'à l'état neuf et se brise. Elle ne produit pas d'écaillage mais rompt jusqu'à l'interface sous forme de cloque. Les profondeurs de sillons augmentent avec le temps de vieillissement des composites revêtus et de leur colle. Ainsi, pour les composites revêtus neufs, elles augmentent de $-26,0 \pm 1,9 \mu\text{m}$ pour la colle neuve à $-32,2 \pm 1,5 \mu\text{m}$ après 80 jours. Les profondeurs de sillons maximales sont obtenues pour les composites revêtus neufs + plasma - colle vieillie 80 jours et vieillis + plasma - colle vieillie 80 jours.

Les forces tangentielles sont également relevées lors de la réalisation de la rayure. La Figure 6.43 permet de visualiser leur évolution le long des rayures en fonction des conditionnements des substrats et des films de colle. L'utilisation du traitement plasma sur les substrats neufs, permet de limiter les irrégularités sur les courbes de forces tangentielles, et donc la formation des endommagements, par rapports aux substrats neufs non traités. Les premières irrégularités apparaissent plus tôt pour une colle vieillie que quand le vieillissement ne concerne que les substrats (Figure 6.37). L'association du traitement plasma sur les substrats vieillis permet de retarder l'apparition des irrégularités mais qu'elles restent importantes.

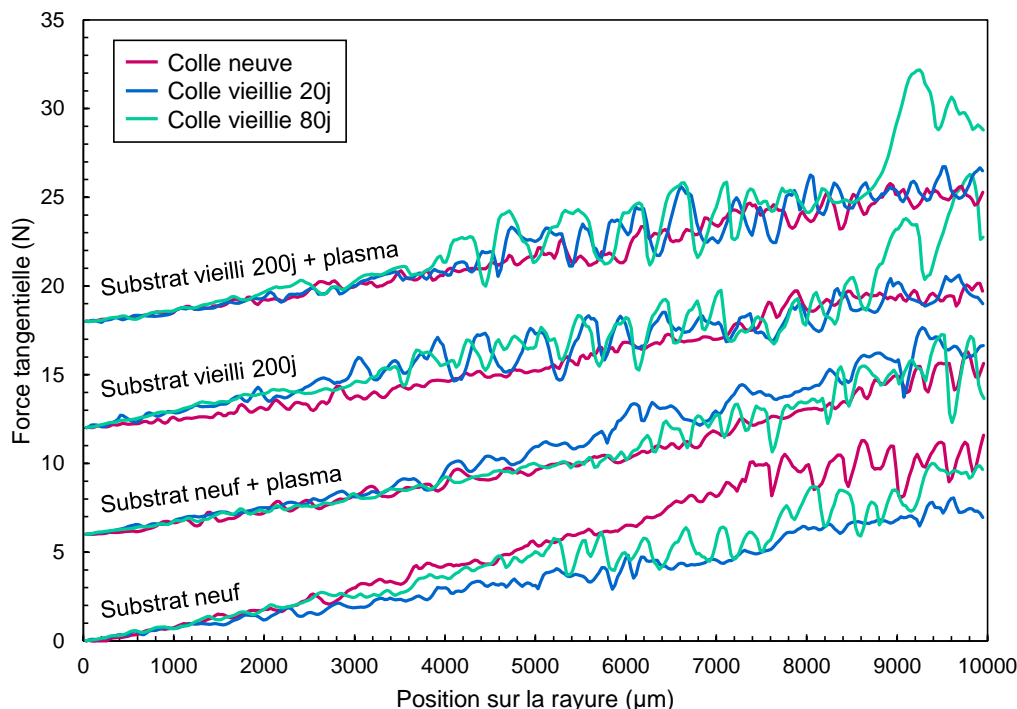


FIGURE 6.43 – Forces tangentielles mesurées lors du micro-rayage des films des composites revêtus en fonction du vieillissement subi par le substrat (neuf ou vieilli 200 jours) et la colle (neuve, vieillie 20 ou 80 jours), et du traitement plasma atmosphérique subi par le substrat.

6.6.5 Discussion

Les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm massifs présentent des rayures composées de fissures et de bourrelets de résine et de fibres de carbone. Les fissures apparaissent à des forces normales plus faibles lors de l'augmentation du temps de vieillissement, comme le stipulent les mesures de la force critique par émission acoustique. Les bourrelets qui se forment sont également plus hauts. Il a été constaté dans les Chapitres précédents que le vieillissement hygrothermique apportait de la plastification et de l'hydrolyse avec hydro-oxydation. La surface est donc fragilisée, ce qui implique la chute de la force critique. Les premières fissures apparaissent plus rapidement dans le sillon de la rayure des surfaces plus rigides et plus fragiles.

L'utilisation du plasma atmosphérique fait diminuer la force critique pour les échantillons neufs, néanmoins il permet aussi de maintenir cette force critique à des valeurs proches malgré le vieillissement. Le plasma atmosphérique apporte également de l'oxydation, induisant une fragilisation, ce qui explique la chute de la force critique pour les surfaces de matériaux composites massifs neuf + plasma. Lorsque le traitement plasma est utilisé sur des surfaces vieilles, il amène à une désorption en surface de l'humidité et un niveau d'oxydation semblables pour tout temps de vieillissement, menant à des forces critiques proches équivalentes, et supérieures à celles de leurs équivalents non traités. Cela suppose donc que l'effet de fragilisation par oxydation du plasma atmosphérique est moins influant que l'effet de désorption qu'il provoque lors d'une sollicitation mécanique telle que le micro-rayage.

La dureté Vickers ainsi que l'enfoncement de la pointe lors de l'essai varient peu pour tout temps de vieillissement, que les matériaux composites massifs soient traités ou non. Les légères diminutions de dureté peuvent être liées à la plastification ou à l'hydrolyse qui favorisent la mobilité macromoléculaire, tandis que les légères augmentations peuvent être liées à la mise à nu des fibres et des particules qui apporteraient une résistance à l'enfoncement de la pointe. La dureté diminue tout de même suite au traitement plasma atmosphérique. La résistance à l'enfoncement de la pointe est donc inférieure, ce qui peut être dû à l'oxydation du plasma. En effet, il provoque des coupures des chaînes macromoléculaires en surface, ce qui peut augmenter la mobilité macromoléculaire et diminuer la rigidité.

Les rayures réalisées sur les échantillons massifs de colle ne comportent ni bourrelet ni fissures, comme le montrent les microscopies et les mesures de forces critiques par émission acoustique. Les profondeurs de pénétration évoluent de façon linéaire pour les échantillons neufs. Pour les échantillons vieillis les profondeurs de pénétration sont plus importantes à 2 et 5 mm mais un changement de pente est observé à 10 mm. Les profondeurs résiduelles ne sont linéaires dans aucun des cas. Elles traduisent la capacité des colles à se relaxer et à retrouver leur forme initiale. Les échantillons vieillis ont des profondeurs résiduelles plus importantes, ce qui traduit une plus grande irréversibilité.

Les rayures réalisées sur les matériaux composites tissés 3D 9,5 mm revêtus de colle se caractérisent dès l'état neuf par la présence de fissures, écaillages et bourrelets. La durée du vieillissement hygrothermique du matériau composite fait apparaître davantage d'endomma-

gements tels que de très hauts bourrelets et des cloquages de plus en plus importants. Les forces critiques sont plus importantes lorsque le temps de vieillissement augmente, c'est-à-dire que les premiers endommagements plus tardivement. En revanche les forces tangentielles permettent d'observer des irrégularités bien plus marquées, c'est-à-dire plus d'endommagements et des endommagements plus graves. Ainsi, la force critique peut être associée à l'apparition d'une simple fissure lorsque l'adhésion est bonne, ou à l'apparition d'un endommagement plus grave comme un bourrelet frontal ou un cloquage lorsque l'adhésion est mauvaise. La force critique ne semble pas être un paramètre pertinent dans nos étude de la tenue interfaciale.

Lors du vieillissement, les matériaux composites absorbent de l'humidité qui provoque de la plastification surfacique et donc la dissipation viscoélastique, la relaxation de la matrice, la migration de particules, le lessivage de la matrice, ce qui mène à des modifications surfaciques impactant l'interface avec la colle. La relaxation apporte une meilleure tenue de l'ensemble aux temps courts. Ensuite, les particules et les dégradations surfaciques de la matrice induisent des irrégularités qui vont provoquer plus d'endommagements lors du rayage et une chute violente de la dureté après 300 jours de vieillissement. L'utilisation du traitement plasma atmosphérique sur les substrats neufs permet de limiter les endommagements des revêtements de colle lors du passage de l'indentateur. Les bourrelets, les profondeurs de sillons et les coefficients de frottement sont plus faibles, traduisant une usure moins importante. Lorsque les substrats des composites revêtus sont vieillis puis traités au plasma, les rayures sont semblables pour tout temps de vieillissement : elles sont composées de petits bourrelets et de petits cloquages. Les duretés mesurées sont sensiblement les mêmes avec le temps de vieillissement, contrairement aux échantillons non traités où l'enfoncement de la pointe augmente avec le temps. Les résultats de dureté et de micro-rayage sont alors en accord.

Pour des temps longs de vieillissement, le plasma permet de limiter la taille des bourrelets et la formation des cloquages. Il réduit alors les endommagements comme il est possible de l'observer avec les forces tangentielles et améliore l'adhésion. Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre précédent, le plasma atmosphérique a un effet désorbant sur les surfaces des matériaux composites vieillis. Il apporte également une oxydation de surface similaire à celle des surfaces neuves, augmentant l'adhérence. Ces deux phénomènes peuvent expliquer la certaine stabilité des rayures sur films de colle avec le temps, lorsque les substrats sont traités, par rapport aux substrats non traités dont l'adhérence est bien moindre. Cette stabilité se traduit aussi par une augmentation des forces critiques d'apparition des premiers endommagements.

Contrairement aux matériaux composites massifs, la dureté Vickers des matériaux composites revêtus diminue de façon importante avec le vieillissement du substrat. En revanche, le traitement plasma permet une stabilisation de la valeur de la dureté quel que soit le temps de vieillissement. A la fin de l'essai d'indentation sur matériaux composites revêtus, le comportement des films de colle sont tous modifiés par les substrats, quel que soit le temps de vieillissement et le traitement subi, avec $e/h = 0,43 - 0,58$, et bien que l'indentateur n'ait pas atteint le substrat. Sur un matériau massif, les contraintes provoquées par l'application d'une force concentrée normale à la surface se propagent dans l'épaisseur et sont très faibles à des profondeurs importantes de la zone de contact. Sur des matériaux revêtus de films minces, le

champ de contraintes se déploie au-delà du film et sa relaxation par expansion latérale n'est pas limitée par le substrat (Johnson, 1987; Shinozaki and Lu, 1997). Au fur et à mesure de l'augmentation de la charge, le rayon de contact ainsi que les contraintes en compression et en cisaillement sous l'indenteur augmentent car le polymère se déforme plastiquement. C'est pourquoi la dureté des films de colle est bien supérieure et dépendante du substrat que la dureté de la colle massique.

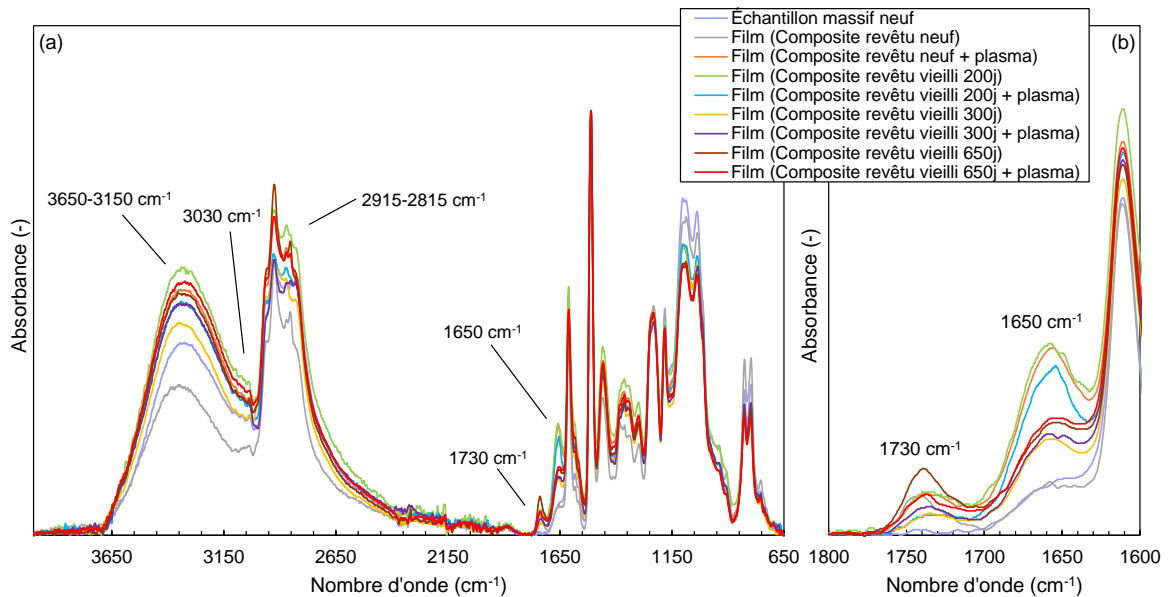


FIGURE 6.44 – Spectres IRTF-ATR des films de colle (épaisseur : 37,1 μm) sur composites revêtus en fonction du vieillissement et du traitement plasma subi par le substrat, comparés au spectre IRTF de l'échantillon massif de colle (épaisseur : 3 mm) : (a) spectre moyen IR entier, et (b) zoom entre 1800 et 1600 cm^{-1} .

Par ailleurs, lors de la réticulation de la colle pendant 1 heure à 80 °C, le substrat vieilli subit une légère désorption en surface. Ainsi, un échantillon vieilli en immersion à 70 °C pendant 650 jours voit sa masse diminuer de $-0,041 \pm 0,002$ % après 1 heure à 80 °C en étuve. Cette variation de masse est égale à celle de 2 jours en immersion à 70 °C. La désorption en eau, lorsqu'elle a lieu pendant la réticulation du film de colle, pourrait provoquer l'apparition de porosités liées à l'évaporation d'une partie de l'eau et participer à l'hétérogénéité de l'interface. Dans plusieurs travaux, Markatos et al. observent effectivement ces porosités sous forme de défauts détectés par ultrasons sur les joints de colle époxy lorsque leurs substrats de matériaux composites carbone/époxy ont été contaminés avec de l'eau ou des fluides aéronautiques (Markatos et al., 2013; Tserpes et al., 2021). Ensuite, afin de vérifier si les substrats, leurs vieillissements et leurs traitement plasma modifient le film de colle lors de la réticulation, des spectres IRTF sont réalisés. Ces spectres, réalisés sur les films de colle, sont rassemblés dans la Figure 6.44 et sont comparés au spectre de l'échantillon massif de colle neuve. Ainsi, le pic 1730 cm^{-1} , absent des échantillons massifs, apparaît sur tous les spectres IRTF des films de colle. Pour rappel, il est associé aux liaisons C=O de la « présence élastomère » ajoutée à la matrice des matériaux composites tissés 3D. Ce pic est légèrement plus intense pour les composites revêtus dont les substrats sont vieillis avec une intensité maximale atteinte pour

un vieillissement de 650 jours. Les molécules de l'élastomère en surface du substrat pourraient diffuser à travers l'épaisseur du film colle par agitation thermique lors de la réticulation de la colle. Un second promoteur d'exsudation dans la colle non réticulée et donc peu visqueuse pourrait être l'eau désorbée à 80 °C. L'autre changement remarquable porte sur le pic à 1650 cm^{-1} , associé à des liaisons C=O provoquées par oxydation ou aux liaisons O–H provoquées par absorption d'humidité. Nous faisons l'hypothèse que la mise à nu des fibres de carbone du substrat suite au traitement plasma ou au vieillissement, observées dans le Chapitre précédent, pourraient augmenter la conductivité thermique de la surface du substrat lors de la réticulation du film de colle. L'augmentation de chaleur pourrait alors provoquer davantage d'oxydation de la colle.

Enfin, la durabilité des matériaux composites revêtus est évaluée par essai de micro-rayage. Si les rayures sur échantillons de colle massifs et les essais de plots collés ne montraient que peu de variation, les films de colle des composites revêtus, bien moins épais, subissent des changements avec leur vieillissement. En effet, ce dernier provoque la formation de bourrelets plus hauts et de sillons plus profonds que pour les colles neuves. En revanche, si la surface du substrat est également vieillie, des cloquages se forment à des valeurs de forces normales plus faibles. Contrairement aux composites revêtus vieilliss 650 jours, les cloquages se forment à des valeurs de forces normales plus faibles et il n'y a pas d'importants bourrelets en compression. La colle vieillie se déforme moins et se brise plus tôt. L'utilisation du traitement plasma sur les substrats neufs permet de limiter l'intensité des endommagements subis par le rayage des colles vieillies. Sur les substrats vieilliss, les endommagements sont importants mais le plasma a tout de même permis de retarder leur apparition. Cette adhésion plus faible peut être due aux effets du vieillissement de la colle. En effet, la plastification et l'hydrolyse provoquent la fragilisation du polymère. Ce dernier se déforme moins sous l'indenteur et subit plus rapidement des endommagements qui se propagent à l'interface.

Le schéma de la Figure 6.45 permet de résumer les observations faites grâce à l'essai de micro-rayage.

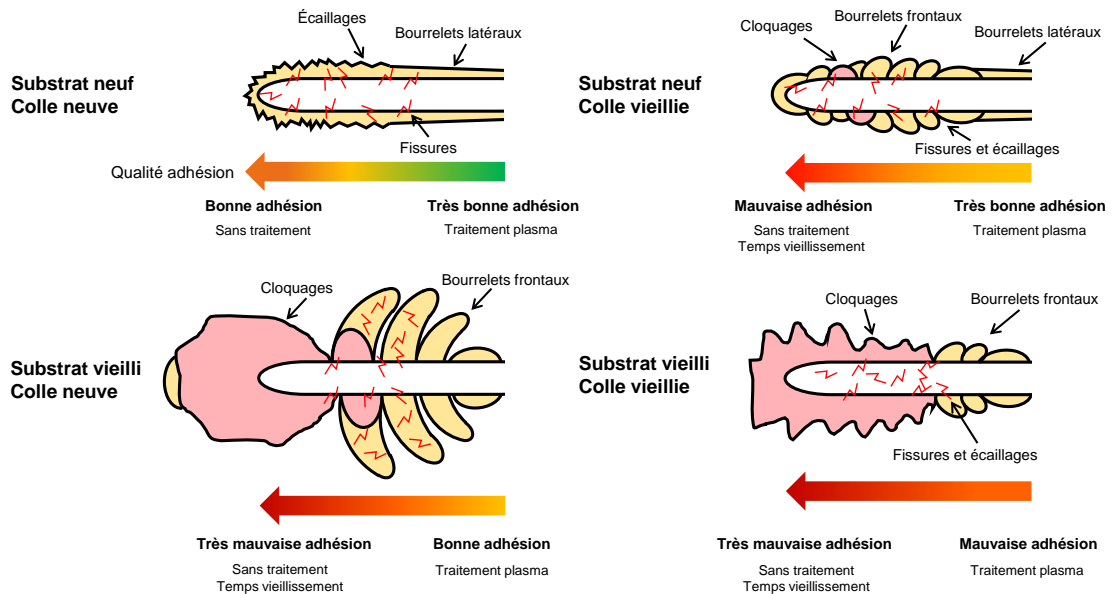


FIGURE 6.45 – Schématisation des différents endommagements se produisant dans la rayure en fonction du vieillissement subi par le substrat et le film de colle.

6.7 Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons évalué la tenue des collages d'assemblages collés composés d'un échantillon de matériau composite tissé 3D 9,5 mm et de la colle de rebouchage. Du fait de l'épaisseur des matériaux composites et de la configuration de la réparation, sans patch, nous avons opté pour des essais de plots collés, de micro-rayage et de dureté afin d'étudier leur adhérence et la tenue des interfaces en fonction du vieillissement hygrothermique et du traitement au plasma atmosphérique. Par plot collé, nous avons mesuré les contraintes d'arrachement des assemblages matériau composite tissé 3D/colle/plot. Par micro-rayage, nous avons observé le comportement au rayage des matériaux composites massifs et revêtus de colle. Le micro-rayage est continu et à force normale progressive. Il prend en compte tous les mouvements coopératifs et les interactions hydrodynamiques avec les particules et les fibres. Quant à l'essai de dureté, il montre les modifications structurales qui réagissent sous faible sollicitation et à des temps courts. Il agit sur le module viscoélastique, donc pseudo-instantané.

Les précédents Chapitres nous ont montré que le vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D amène différents endommagements tels que l'absorption d'humidité, des fissures, de l'oxydation et le dépôt de particules en surface. Les rayures induites du micro-rayage provoquent le déplacement de plus en plus de fibres avec le temps de vieillissement. Par ailleurs, des fibres rompent et se déplacent, ce qui contribue à l'augmentation de la taille des bourrelets. Des fissures se forment dans le sillon jusqu'à ce qu'il ne soit plus distinguable avec un temps de vieillissement trop important. Le traitement au plasma atmosphérique permet de limiter la hauteur des bourrelets pour les échantillons neufs et vieillis 200 ou 300 jours. Il maintient également les forces critiques à des valeurs similaires quelque soit le temps de

vieillissement.

Sur les assemblages, le traitement au plasma atmosphérique sur substrat neuf permet d'obtenir les plus hautes contraintes d'arrachement par essai de plot collé. Par micro-rayage, il permet d'avoir des rayures avec de faibles hauteurs de bourrelets latéraux et profondeurs de sillon. Aucun écaillage ou cloquage n'est perceptible. L'adhésion entre la colle et le substrat neuf traité au plasma est bonne, ce qui limite les déformations. Le vieillissement hygrothermique provoque la chute de la contrainte d'arrachement lors des essais de plots collés. Les interfaces s'affaiblissent avec le temps de vieillissement, ce qui provoque des ruptures uniquement adhésives. Par micro-rayage, nous observons la formation de bourrelets de plus en plus importants avec le temps qui finissent par se briser et provoquer des cloquages. Le plasma atmosphérique permet de limiter la chute de la contrainte d'arrachement. Les fractographies permettent d'observer des ruptures cohésives, c'est-à-dire que l'interface substrat/colle est suffisamment forte pour que la rupture ait lieu dans le substrat. L'utilisation du plasma atmosphérique provoque l'obtention de rayures très similaires que ce soit pour 200, 300 ou 650 jours de vieillissement. S'il permet de diminuer la formation des cloquages et les dimensions des bourrelets pour les temps de vieillissements importants (300 et 650 jours), il provoque des rayures plus endommagées pour le temps de vieillissement plus court (200 jours) que ses équivalentes où le traitement plasma n'a pas été utilisé. Ces morphologies semblables peuvent être liées à l'effet désorbant et au greffage d'oxygène du traitement plasma sur les surfaces vieilles. En revanche, le dépôt de particules et les fissures ne peuvent pas être supprimées et pourraient expliquer la différence avec les rayures réalisées sur les échantillons neufs traités au plasma.

Enfin la durabilité des réparations a également été étudiée. Pour cela, elles ont été soumises à un vieillissement en immersion à 70 °C pendant 20 ou 80 jours. Sous ces conditions, la colle subit des prises en masse plus importantes que les matériaux composites. Une diminution des températures $T_{\alpha 1}$ et $T_{\alpha 2}$ est également notable par analyse thermomécanique. Sur des échantillons de colle massifs, le rayage se traduit par des rayures sans bourrelets, ni fissures. Aucun endommagement n'est mesuré par émission acoustique, que la colle soit neuve ou vieillie pendant 200 jours. Seule la profondeur de sillon augmente avec le vieillissement. Les assemblages et des composites revêtus sont également étudiés, les comportements pouvant varier avec l'épaisseur de la colle.

Les essais de plots collés ne présentent que peu de variations avec le temps de vieillissement des assemblages (20 et 80 jours). Une légère augmentation de la contrainte d'arrachement est perceptible au bout de 20 jours et est associée à une relaxation de la colle qui termine sa réticulation. Par micro-rayage, les épaisseurs de colle sont plus faibles et les variations sont plus marquées. Ainsi des bourrelets plus hauts et des sillons plus profonds se forment lorsque la colle vieillit. En revanche, si des bourrelets étaient déjà hauts avec de la colle neuve, comme c'est le cas pour les composites revêtus vieillis 200 jours + plasma, le vieillissement de la colle provoque la formations de cloquages au sein de la rayure. La colle vieillie ne se déforme plus autant et se brise plus rapidement lors du rayage, ce qui est associé à une fragilisation de celle-ci avec l'absorption d'humidité.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions

Ce travail de recherche s'inscrit dans un contexte industriel de réparations par collage de pièces en matériaux composites tissés 3D ayant subi un vieillissement climatique chaud et humide. L'objectif est d'améliorer la réparabilité et la durabilité des réparations collées malgré le vieillissement de la structure. En effet, le vieillissement hygrothermique consiste en l'absorption et la diffusion de molécules d'eau au sein du polymère. Ses conséquences morphologiques, physiques, chimiques et mécaniques sont nombreuses et modifient la structure à réparer. Plus particulièrement, cette évolution peut apporter des dégradations et des contaminations en surface, et ainsi impacter la réparation en modifiant la nature des surfaces et par voie de conséquence la tenue interfaciale après réparation collée. Pour pallier au maximum à ces altérations, des traitements de surface sont utilisés. Le traitement au plasma atmosphérique dispose de nombreuses qualités en termes d'activation de surface. Néanmoins, ces apports physiques et chimiques sur des surfaces déjà vieilles ne sont pas connus. Pour garantir de bonnes réparations, il a fallu étudier les effets du plasma sur les surfaces de matériaux composites tissés 3D neufs et vieillis, avant collage mais également une fois le collage réalisé. Pour cela deux tests d'adhérence, l'essai de plot collé et l'essai de micro-rayage, ont été choisis.

D'un point de vue technologique, l'objectif de ce manuscrit est d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes associés au vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D et de leur résine. Le choix de l'immersion, pour une majeure partie du travail, suit une volonté de maximiser le contact et les échanges entre les matériaux étudiés et l'eau chaude. Il a été démontré que des évolutions irréversibles telles que l'apparition de fissures, le lessivage et la migration de particules se produisaient en immersion mais aussi sous air humide, bien que de façon moins intense. Ces évolutions provoquent des dégradations structurales des matériaux composites tissés 3D et se traduisent notamment par la chute de la température de transition vitreuse T_g de la résine d'environ 14 °C sous air humide (85 et 95 %RH) à 70 °C, et d'environ 28 °C en immersion à 70 °C, après 400 jours. Pour les matériaux composites, une chute d'environ 15 °C de la T_g , signature rhéologique de la T_g , est observée après 100 jours d'immersion à 70 °C. Cette baisse rapproche la T_g de la température d'utilisation lors du décollage, égale à 120 °C. Bien qu'il s'agisse de vieillissements accélérés, une chute de la T_g d'environ 24 °C est aussi observée sur les OGV ayant subi 3 ans de vie de service en Asie du Sud-Est. Le vieillissement provoque également des évolutions en surface, provoquant une diminution de la tenue des collages réalisés. Par essai de plot collé, cela se traduit par une chute de la contrainte d'arrachement et par une faible adhérence de la colle menant à des ruptures adhésives lorsque le vieillissement est très long, tandis que par essai de micro-rayage, des ruptures interfaciales des films de colle illustrées par d'importants cloquages se produisent. L'utilisation du traitement plasma atmosphérique avant collage a un effet séchant sur les surfaces vieilles. Il permet aussi d'atteindre des niveaux d'oxydations similaires aux échantillons neufs traités au plasma. Mécaniquement, les apports du plasma

se manifestent, lors des essais de plot collé par l'augmentation des contraintes d'arrachement par rapport à leurs homologues non traités. Lors du micro-rayage, le plasma atmosphérique permet de limiter les cloquages malgré le temps de vieillissement.

D'un point de vue scientifique, ce travail a débuté par une étude statistique de données issues de la littérature concernant des polymères et matériaux composites ayant subi un vieillissement hygrothermique à diffusion fickienne (Fick) ou duale avec les modèles de Carter & Kibler et Dual-Fick (*Chapitre 3*). Les analyses descriptives des boîtes à moustaches et des nuages de points, ainsi que les analyses en composantes principales, permettent de confirmer des corrélations entre paramètres déjà observées dans la littérature, notamment la prise en eau à saturation et le pourcentage d'humidité, ou le coefficient de diffusion et la température de vieillissement. Les boîtes à moustaches permettent également de séparer les polymères selon leur hydrophilie, fortement liée à la nature des pré-polymères et des durcisseurs. Elles permettent également de différencier les matériaux composites en fonction de la nature des fibres qui les composent. De manière générale, les prises en eau et les coefficients de diffusion sont plus élevés pour les matières présentant plus de sites polaires. Ainsi la présence de groupements hydroxyles $-OH$ dans les systèmes époxy et les fibres organiques végétales à base de cellulose, ou d'atomes d'azote dans les durcisseurs amines et amides permettent aux molécules d'eau de s'y lier. Contrairement à l'analyse par boîtes à moustaches, les variations en fonction du type de pré-polymère ou du type de durcisseur ne sont pas très bien distinguables en ACP pour lequel ce type de variable ne peut être que qualitative. A l'inverse, l'ACP permet d'effectuer d'autres corrélations sur des paramètres quantitatifs. Ainsi, le temps à saturation est influencé par la température mais aussi par la fraction volumique de fibres. Des variations sont également remarquables en fonction du comportement de diffusion (fickien ou dual) des polymères et des matériaux composites. Effectivement, la masse d'eau absorbée à saturation M_{sat} apparaît comme anti-corrélée à la température T , et le coefficient de diffusion D comme indépendant de T pour les matériaux composites à diffusion duale, ce qui ne correspond pas aux modèles de diffusion réversibles. Il semble alors que malgré une courbe de diffusion en deux étapes, sans pertes de masse apparentes en gravimétrie, il y ait des pertes de masse cachées. Les modèles de Carter & Kibler ou de Dual-Fick et leurs jeux de paramètres ne seraient alors pas adaptés à tous les individus.

Ce travail s'est poursuivi avec l'étude expérimentale du vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D et de la résine qui constitue leur matrice (*Chapitre 4*). La comparaison avec des échantillons de résine de faible épaisseur nous permet d'observer des états plus avancés de vieillissement. L'immersion a été choisie afin de provoquer plus d'interactions avec l'eau qu'avec un conditionnement en air humide. Dans les deux cas, la diffusion semble dévier d'un modèle réversible. En immersion, l'augmentation de la température augmente le coefficient de diffusion mais sans suivre une loi d'Arrhenius. Un changement de l'énergie d'activation E_a s'observe au delà de 70 °C. L'absorption d'eau est alors plus importante que les pertes de masse liée à l'hydrolyse et la migration de particules. Les mesures de gravimétrie en désorption font apparaître des variations de prises en masse négatives une fois arrivées à stabilisation, ce qui confirme que des pertes de masse, masquées, ont lieu lors de l'absorption d'eau. Des particules à base de silicium apparaissent dans l'eau des béciers d'immersion au fur et à mesure du vieillissement. La spectroscopie IRTF permet d'observer l'absorption

d'humidité par augmentation des liaisons O–H, de l'oxydation par greffage de liaisons C=O et l'hydrolyse des groupements chimiques C–H et N–H, mais également le dépôt des particules par l'apparition d'une large bande correspondant à la liaison Si–O. La spectroscopie XPS permet de confirmer ces constats et d'observer la mise à nu de fibres par la dégradation superficielle de la matrice, se traduisant par l'apparition de la bande $\pi - \pi^*$. Cette mise à nu de fibres n'est pas observée sur les échantillons vieillis sous air humide. Néanmoins, des dégradations de la matrice, de l'oxydation et la migration des particules y sont aussi observées. Ces altérations s'illustrent sur les images MEB d'échantillons immergés ou à 95 % RH par des fissures et des agglomérats de particules. Enfin, le comportement thermomécanique des matériaux composites tissés 3D et des résines mesuré par DMA permet d'observer une chute des propriétés mécaniques avec le vieillissement. La présence de molécules d'eau provoque une diminution de T_α d'environ 15 °C est observée après 100 jours de vieillissement des éprouvettes. Elle s'accompagne de l'apparition d'un épaulement sur le pic de relaxation α . Les molécules d'eau occasionnent également la rupture des liaisons faibles intermoléculaires et la relaxation des contraintes des macromolécules, ce qui atténue le pic de relaxation ω . Enfin, elles mènent aussi à une diminution de la mobilité des macromolécules à très basse température, ce qui fait chuter T_β de 2 à 8 °C et diminue l'amplitude de sa relaxation β .

La caractérisation du vieillissement a permis d'observer une évolution de la surface des matériaux composites tissés 3D. Il est connu dans la littérature que l'amélioration de l'état de surface des matériaux à coller passe par l'utilisation de traitements de surface. Sur des échantillons neufs dans un premier temps, différents traitements de surface, à savoir le sablage, le ponçage et le traitement au plasma atmosphérique, ont été comparés (*Chapitre 5*). Le sablage comme le ponçage sont des traitements qui agissent sur l'ancrage mécanique des surfaces. Ces deux traitements modifient la rugosité en retirant les ondulations surfaciques naturelles des échantillons. Ils provoquent également l'apparition de microporosités et la mise à nu de fibres, visibles au MEB. Des particules de corindon sont également visibles suite au traitement par sablage. Ces porosités et ces particules sont responsables d'une hausse des angles de contact entre l'eau et les surfaces sablées et poncées. Des poches d'air peuvent se former du fait de ces modifications surfaciques, ce qui rend hydrophobes les surfaces traitées. Une augmentation des interactions dispersives est tout de même remarquable, ce qui permet une hausse de l'énergie libre de surface de 5,6 mJ/m² après ponçage et 5,5 mJ/m² après sablage. Le plasma atmosphérique n'a pas le même impact que le sablage et le ponçage sur les surfaces de matériaux composites tissés 3D. Il provoque le greffage d'oxygène, visible par augmentation des liaisons C=O par spectroscopie IRTF et des pourcentage d'oxygène par spectroscopie XPS. Cette fonctionnalisation chimique se traduit par une diminution des angles de contact entre la surface et l'eau ainsi que les autres liquides sondes. La composante polaire ainsi que l'énergie libre de surface augmentent alors fortement, respectivement de 27,4 et 33,3 mJ/m². En revanche, le traitement plasma provoque aussi la dégradation superficielle de la matrice, car la bande $\pi - \pi^*$, signe de présence fibres de carbone, apparaît par XPS. Les particules à base de silicium étant moins sensibles à la chaleur, elles ne se dégradent pas suite au plasma et se retrouvent davantage agglomérées en surface. Par mesures d'hystérèses d'angle de contact, nous observons une sensibilité du paramètre $\theta_a - \theta_i$ sur les surfaces traitées au plasma, ce qui traduit une certaine hydrophilie qui a maintenu la goutte d'eau dans son aire initiale lors de son augmentation. A contrario, une sensibilité du paramètre $\theta_i - \theta_r$ est mesurée sur les

surfaces poncées et sablées, suggérant une rugosité importante qui a retenu la goutte d'eau lors de son aspiration. De par sa forte activation de surface et l'absence de contaminations apportées, le plasma atmosphérique est retenu pour l'étude sur les matériaux composites tissés 3D vieilliss. La présence d'eau ne permet pas d'évaluer les énergies libres de surface des échantillons vieilliss par dépôt de goutte de liquides tests. Néanmoins, la spectroscopie XPS met en évidence l'effet désorbant du traitement plasma sur les surfaces vieilliss, par la diminution du pourcentage de liaisons C-O et C-N qui avaient augmenté avec la présence d'eau. Le plasma atmosphérique permet aussi d'atteindre des ratios O/C similaires que la surface soit neuve ou vieilliss, les greffages d'oxygène par oxydation sont donc proches. Le ratio Si/O augmente également fortement sur les échantillons vieilliss et traité au plasma ; le dépôt de particules se forme lors du vieillissement tandis que le traitement plasma dégrade la matrice et fait ressortir des agglomérats de particules non dégradées. Le plasma atmosphérique permet donc d'apporter un greffage d'oxygène similaire pour les surfaces neuves et vieilliss. Il permet en outre de désorber en surface. Ces deux effets permettraient de restaurer certaines propriétés des matériaux composites tissés 3D vieilliss. En revanche, certaines altérations irréversibles telles que la présence de particules, les fissures et la dégradation de la matrice ne peuvent pas être supprimées et pourraient altérer la qualité des réparations collées.

La dernière étape de ce projet a été d'évaluer l'adhérence et la tenue des collages des réparations collées par essai de plot collé et essai de micro-rayage (*Chapitre 6*). Ces deux tests d'adhérence ont été choisis par rapport à la configuration de la réparation, simplifiée en un substrat en matériau composite tissé 3D neuf ou vieilliss, traité plasma ou non, et d'un film de colle. Par essai de plot collé, les contraintes d'arrachement diminuent lorsque le substrat a subi un vieillissement. L'utilisation du traitement plasma sur les substrats vieilliss ou non vieilliss avant collage permet d'obtenir des contraintes d'arrachement plus élevées que leurs équivalents non traités. Les assemblages aux substrats neufs traités au plasma arborent effectivement les plus hautes contraintes d'arrachement, avec une augmentation de 39 % par rapport aux substrats neufs. Une augmentation des contraintes d'arrachement se constate aussi avec des substrats vieilliss traités au plasma par rapport à leurs homologues non traités : 7 % après 100 jours, 35 % après 200 jours et 194 % après 650 jours. Les ruptures mixtes montrent une part de rupture cohésive dans le substrat, mais montre également le comportement aléatoire de propagation des fissures au sein des assemblages, et donc les limites de l'essai dans cette configuration. Avant de réaliser les essais de micro-rayage sur les matériaux composites revêtus, des rayures ont été effectuées sur les matériaux composites massifs. Le vieillissement des substrats provoque leur fragilisation. Lors du micro-rayage des échantillons massifs, l'indenteur provoque le déplacement et la rupture de plus en plus de fibres au fil du vieillissement. L'utilisation du traitement plasma atmosphérique permet de limiter la hauteur des bourrelets pour les vieillissements de 200 et 300 jours et la diminution de la valeur des forces critiques pour les trois temps de vieillissement. Lors du micro-rayage sur les échantillons neufs revêtus de colle, le plasma atmosphérique permet d'obtenir des rayures avec de faibles bourrelets latéraux et dépourvus d'endommagements comme des écaillages ou des cloquages. Les déformations sont donc faibles, comme le montrent les coefficients de frottement qui sont les plus faibles dans cette configuration. En micro-rayage, le vieillissement du substrat augmente la hauteur des bourrelets jusqu'à leur rupture sous forme d'imposants cloquages. Le plasma atmosphérique sur le substrat permet de limiter ces déformations, et des rayures assez

similaires sont obtenues quel que soit le temps de vieillissement. Les rayures ainsi obtenues arborent des bourrelets en compression et des cloquages peu imposants. Cette stabilité dans le temps pourrait être due à l'effet désorbant du plasma. En revanche, le dépôt de particules et les fissures ne peuvent pas être supprimés et pourraient être responsables des endommagements des fissures, non présents sur les matériaux composites revêtus neufs traités au plasma. Le vieillissement de la colle est responsable de bourrelets plus hauts et de sillons plus profonds. Néanmoins, sur des substrats déjà vieillis, la colle vieillie ne se déforme plus autant et se brise plus rapidement lors du rayage, ce qui est associé à une fragilisation de celle-ci avec l'absorption d'humidité.

Perspectives

Les perspectives de recherche à l'issue de ce travail sont variées. Pour commencer, les analyses de données du Chapitre 3 ont été réalisées sous formes de boîtes à moustaches, nuages de points et analyses en composantes principales (ACP). Dans cette étude, nous avons essentiellement utilisé des paramètres provenant des modèles de diffusion. D'autres variables pourraient être ajoutées pour diversifier l'étude, comme des propriétés thermiques et mécaniques (par exemple : T_g ou T_α , module d'élasticité ou de cisaillement, résistance mécanique) ou des pourcentages associés à la composition chimique (par exemple : pourcentage d'augmentation ou de diminution d'un élément chimique). Pour pouvoir exploiter l'ensemble des données précitées, elles doivent être relevées dans chaque publication. Cela s'avère impossible car les objectifs et les méthodes diffèrent d'une publication à l'autre.

Dans le Chapitre 4, le suivi du vieillissement hygrothermique des matériaux composites tissés 3D a mis en évidence des pertes de masse masquées se produisant en même temps que l'absorption d'eau. La mesure de prise en masse ainsi réalisée par gravimétrie n'est donc pas la réelle prise en eau des matériaux. Cette réelle teneur en eau pourrait être intéressante à connaître. Certains auteurs ont travaillé sur l'utilisation de capteurs à fibre optique inséré dans l'échantillon lors de sa fabrication pour suivre in situ sa prise en eau (Grangeat et al., 2020b; Grangeat et al., 2022; Mieloszyk and Ostachowicz, 2017). D'autres auteurs ont appliqué la spectroscopie Terahertz pour la détection, la localisation et la mesure de taille de clusters d'eau dans un matériau composite (Mieloszyk et al., 2018). Enfin la titration de Karl Fischer est également une méthode permettant de mesurer la teneur en eau d'échantillons par coulométrie. Bien que non mentionnée dans ce manuscrit, cette méthode a été utilisée dans cette thèse pour mesurer et modéliser la répartition d'eau dans des OGV rebutées du service. Elle n'a en revanche pas été déployée pour le suivi longue durée d'échantillons. La quantification des pertes de masses et plus précisément des pertes de particules à travers le temps sont aussi des paramètres intéressants à prendre en compte pour l'étude du vieillissement comportant des endommagements. Ces particules pourraient être récupérées et pesées à divers temps de vieillissement, ce qui impliquerait l'utilisation de grandes quantités de matériaux. La micro-tomographie à rayons X pourrait aussi être utilisée pour observer la distribution des particules dans le matériau en cours de vieillissement et de leur extraction, comme l'ont fait (Abdessalem et al., 2020). Puisque les modèles de diffusion n'ont pas été utilisés, du fait

d'une diffusion non purement physique, la prédiction de l'évolution des échantillons pourrait être pensée par utilisation d'outils d'intelligence artificielle tels que les réseaux de neurones (*long short-term memory* notamment). Cette prédiction ne peut se faire à long terme mais pourrait être utilisée au fur et à mesure des relevés gravimétriques. Des abaques avec plusieurs conditionnements pourraient être mis en oeuvre à défaut de pouvoir utiliser un modèle de diffusion.

Lors de la caractérisation de l'état de surface en fonction du traitement de surface (Chapitre 5), la mesure d'énergie libre de surface est effectuée par mesures d'angles de contact entre des gouttes de liquides tests et la surface du matériau composite tissé 3D. La mesure peut ne pas être pertinente lorsqu'elle est réalisée sur des échantillons ayant vieilli, du fait de la présence d'eau en extrême surface. Désorber les échantillons vieillis jusqu'à stabilisation en masse pourrait permettre de réaliser les dépôts de goutte sur des surfaces sèches, mais ayant subi les endommagements liés à l'eau. Des mesures de tension de surface en fonction du traitement plasma pourraient également être mises en place sur les différents éléments composant le matériau composite, à savoir la matrice, les fibres de carbone et les particules. Des dépôts de gouttes d'eau à différents pH pourraient également renseigner sur les interactions acides-bases A :B (Hüttinger et al., 1991a; Hüttinger et al., 1991b) de ces différentes matières, mais également de la colle de rebouchage avant et après réticulation. Du côté industriel, la caractérisation de l'état de surface avec ou sans traitement de surface pourrait être réalisée sur des échantillons ayant subi d'autres types de vieillissements.

Enfin, la caractérisation de l'interface des assemblages matériau composite tissé 3D/colle a permis d'évaluer leur adhérence selon la durée du vieillissement et le traitement au plasma atmosphérique (Chapitre 6). Il pourrait être intéressant de vérifier si la surface traitée au plasma ou vieillie a un effet sur la réticulation de la couche superficielle de colle avec qui elle est en contact (modification de la T_g , évolution de la chimie) et donc sur son adhésion. Ce travail a permis de montrer que le plasma a un effet bénéfique sur la tenue des assemblages collés dont le substrat est vieilli, bien qu'il ne permette pas de retrouver les valeurs de contraintes d'arrachement et les comportements des substrats neufs traités plasma. En plus d'assurer une excellente mouillabilité équivalente, voire meilleure que le plasma, la combinaison ponçage + plasma pourrait permettre de retirer, partiellement ou entièrement, la couche de matériau composite tissé 3D comportant le dépôt de particules et les fissures, mais aussi de s'affranchir de l'ondulation naturelle des surfaces. Le plasma, de son côté, jouerait son rôle désorbant et oxydant.

Annexes

Annexe 1 : Liste des pré-polymères époxy et durcisseurs de l'étude statistique

L'ensemble des pré-polymères époxy et des durcisseurs, dont la nature est connue, utilisés dans l'étude statistique (Chapitre 3), est listé dans les Tableaux 6.3 et 6.4. Pour chaque élément, le nom et le motif sont donnés.

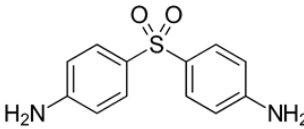
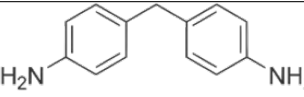
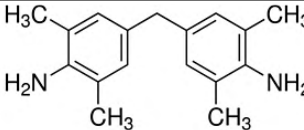
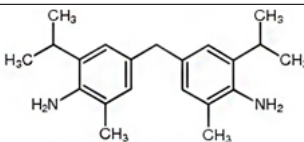
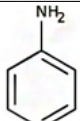
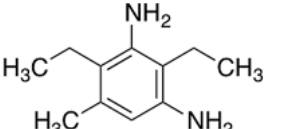
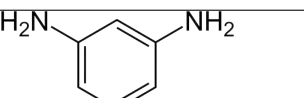
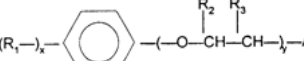
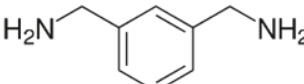
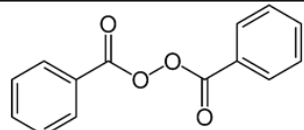
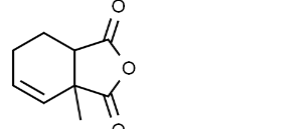
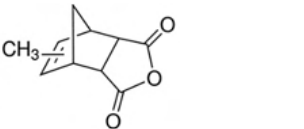
TABLEAU 6.3 – Liste des pré-polymères époxy de l'étude : noms et motifs.

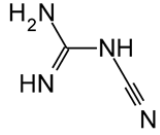
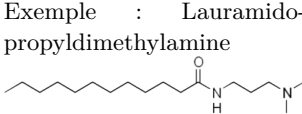
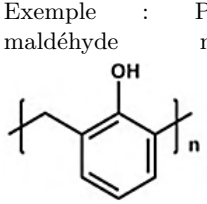
Nom et détails	Motif
<u>DGEBA</u> <i>Diglycidyléther de bisphénol A</i> Epoxy aromatique	
<u>DGEBF</u> <i>Diglycidyléther de bisphénol F</i> Epoxy aromatique	
<u>DGEBD</u> <i>Diglycidyléther de butanédiol</i> Epoxy aliphatique	
<u>ESO</u> <i>Huile de lin époxydée</i> Epoxy aliphatique	
<u>mTGAP</u> <i>m-triglycidylaminophénol</i> Epoxy aromatique	
<u>ECC</u> <i>Epoxy cyclohexylmethyl-epoxycyclohexane carboxylate</i> Epoxy cycloaliphatique	
<u>Epoxy novolaque</u>	Exemple : Crésol novolaque
<u>Epoxy modifié au caoutchouc</u>	—

<u>TCDAM</u> <i>Diaminotétrachlorodiphénylméthane</i> Epoxy aromatique	
<u>TGDDM</u> <i>Tétraglycidyl méthylènedianiline</i> Epoxy aromatique	

TABLEAU 6.4 – Liste des durcisseurs de l'étude : catégories, noms et motifs.

Groupe	Nom et détails	Motif
Amine aliphatique	<u>DETA</u> <i>Diéthylènetriamine</i>	
	<u>TETA</u> <i>Triéthylènetétramine</i>	
	<u>EDA</u> <i>Ethylène diamine</i>	
	<u>Polyoxypropylènediamine</u>	
	<u>TAEA</u> <i>Trisaminoéthylamine</i>	
Amine cycloaliphatique	<u>IPDA</u> <i>Isophorone diamine</i>	
	<u>DACH</u> <i>Diaminocyclohexane</i>	
	<u>Aminoimidazoline</u>	

Amine aromatique	<u>DDS</u> <i>Diaminodiphénylsulfone</i>	
	<u>DDM</u> <i>Diaminodiphénylméthane</i>	
	<u>MDEA</u> <i>Méthylénébis diéthylaniline</i>	
	<u>M-MIPA</u> <i>Méthylénébis isopropyl méthylaniline</i>	
	<u>Aniline</u>	
	<u>DETDA</u> <i>Diéthyltoluènediamine</i>	
	<u>MPD</u> <i>Métaphénylènediamine</i>	
	<u>POEA</u> <i>Polyoxyalkylèneamine</i>	
	<u>Xylylène amine</u>	
Anhydride d'acide	<u>Dibenzol peroxyde</u>	
	<u>MHHPA</u> <i>Méthyltétrahydrophthalique anhydride</i>	
	<u>MNA</u> <i>Méthylnorbornène dicarboxylique anhydride</i>	

Amide	<u>DDA</u> <i>Dicyandiamide</i>	
	<u>Amidoamide</u>	<p>Exemple : Lauramido-propyldiméthylamine</p> 
PN	<u>Phénol novolaque</u>	<p>Exemple : Phénolformaldéhyde novolaque</p> 

Annexe 2 : Énergies libres de surface calculées par la méthode d'Owens-Wendt

Les énergies libres de surface d'échantillons de matériaux composites tissés 3D 11 mm ont été calculées en fonction du traitement de surface (Chapitre 5). La méthode d'(Owens and Wendt, 1969) a été utilisée. Les droites ont été tracées en utilisant sept points, c'est-à-dire sept liquides tests, trois apolaires et quatre polaires (Figure 6.46). Pour certains traitements de surface, des liquides ont été écartés car l'angle de contact de leur goutte posée sur la surface de l'échantillon était inférieure à 5°. Le calcul a néanmoins toujours été réalisé avec au moins un liquide apolaire et deux liquides polaires. Les paramètres des droites d'Owens-Wendt et les coefficients de détermination R^2 sont donnés pour chaque configuration. Les traitements de surface ponçage et sablage, c'est-à-dire ceux apportant uniquement de la texturation de surface, donne les résultats les moins bons car les liquides polaires eau et glycérol ont provoqué des gouttes avec un fort angle de contact.

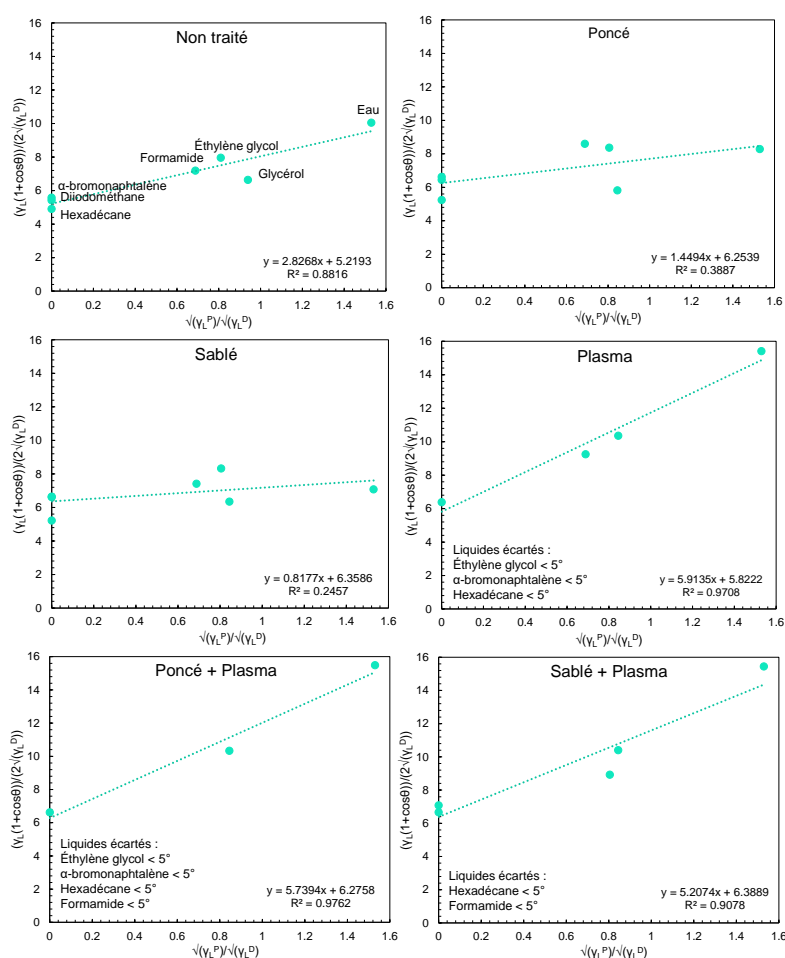


FIGURE 6.46 – Droites d'Owens-Wendt en fonction du traitement de surface pour les matériaux composites tissés 3D 11 mm.

Bibliographie

- Abacha, N., Kubouchi, M., Sakai, T., and Tsuda, K. (2009). Diffusion behavior of water and sulfuric acid in epoxy/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(2) :1021–1029. *Citée page 54*
- Abdelkader, A. F. and White, J. R. (2005). Water absorption in epoxy resins : The effects of the crosslinking agent and curing temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(6) :2544–2549. *Citée pages 54, 60, 61, et 62*
- Abdessalem, A. (2020). *Étude et modélisation de l'endommagement mécanique des matériaux composites sous l'effet de l'humidité : Couplage hydrolyse et endommagement*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), Paris, France. *Citée pages 45, 48, 95, 97, et 111*
- Abdessalem, A., Tamboura, S., Fitoussi, J., Ben Daly, H., and Tcharkhtchi, A. (2020). Biphasic water diffusion in sheet molding compound composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(7) :1–12. *Citée pages 86, 95, 108, 165, et 233*
- Adams, R. and Singh, M. (2001). Low temperature transitions in fibre reinforced polymers. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(6) :797–814. *Citée pages 21 et 126*
- Adamson, M. J. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7) :1736–1745. *Citée pages 46, 61, et 93*
- Ahagon, A. and Gent, A. (1975). Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 13(7) :1285–1300. *Citée page 131*
- Akay, M., Ah Mun, S. K., and Stanley, A. (1997). Influence of moisture on the thermal and mechanical properties of autoclaved and oven-cured Kevlar-49/epoxy laminates. *Composites Science and Technology*, 57(5) :565–571. *Citée page 54*
- Aktas, L., Hamidi, Y., and Altan, M. C. (2002). Effect of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Resin Transfer Molded Composites. In *Materials : Processing, Characterization and Modeling of Novel Nano-Engineered and Surface Engineered Materials*, volume 2002, pages 173–181, ASME 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, Louisiana, USA. ASME. *Citée page 54*
- Al-Maharma, A. Y. and Al-Huniti, N. (2019). Critical review of the parameters affecting the effectiveness of moisture absorption treatments used for natural composites. *Journal of Composites Science*, 3(1) :27. *Citée page 63*
- Alam, P., Robert, C., and Ó Brádaigh, C. M. (2018). Tidal turbine blade composites - A review on the effects of hygrothermal aging on the properties of CFRP. *Composites Part B : Engineering*, 149 :248–259. *Citée pages 46 et 61*
- Almudaihesh, F., Holford, K., Pullin, R., and Eaton, M. (2020). The influence of water absorption on unidirectional and 2D woven CFRP composites and their mechanical performance. *Composites Part B : Engineering*, 182 :107626. *Citée page 65*

- Alston, S., Korkees, F., and Arnold, C. (2012). Finite element modelling of moisture uptake in carbone fibre/epoxy composites : a multi-scale approach. In *ECCM15 Proceedings*, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy. *Citée pages 52, 53, 64, 86, et 111*
- Alves, P., Pinto, S., de Sousa, H. C., and Gil, M. H. (2011). Surface modification of a thermoplastic polyurethane by low-pressure plasma treatment to improve hydrophilicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4) :2302–2308. *Citée pages 141, 155, et 165*
- Ansar, M., Xinwei, W., and Chouwei, Z. (2011). Modeling strategies of 3D woven composites : A review. *Composite Structures*, 93(8) :1947–1963. *Citée pages 43 et 44*
- Apicella, A. and Nicolais, L. (1984). Role of processing on the durability of epoxy composites in humid environments. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23(2) :288–297. *Citée page 54*
- Apicella, A., Nicolais, L., and de Cataldis, C. (2005). Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments. *Advances in Polymer Science*, 66 :189–207. *Citée page 47*
- Arnold, C., Korkees, F., and Alston, S. (2012). The long-term water absorption and desorption behaviour of carbon-fibre/epoxy composites. In *ECCM15 Proceedings*, volume 15, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy. *Citée pages 47, 51, 52, 54, 64, 69, et 114*
- Aronhime, M. T., Neumann, S., and Marom, G. (1987). The anisotropic diffusion of water in Kevlar-epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 22 :2435–2446. *Citée pages 54 et 63*
- Assarar, M., Scida, D., El Mahi, A., Poilâne, C., and Ayad, R. (2011). Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials : Flax-fibres and glass-fibres. *Materials & Design*, 32(2) :788–795. *Citée page 54*
- Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J., and De Bruijn, J. (1994). Role of oxygen diffusion in polymer ageing : kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials science*, 29(3) :569–583. *Citée page 98*
- Augl, J. M. and Berger, A. E. (1976). The effect of moisture on carbon fiber reinforced epoxy composites. I. Diffusion. Technical report 76-7, White Oak Laboratory, Naval Surface Weapons Center, USA, Silver Spring, Maryland. *Citée pages 54 et 102*
- Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., and Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9) :948–968. *Citée page 133*
- Azarshin, S., Moghadasi, J., and A Aboosadi, Z. (2017). Surface functionalization of silica nanoparticles to improve the performance of water flooding in oil wet reservoirs. *Energy Exploration & Exploitation*, 35(6) :685–697. *Citée page 34*
- Azwa, Z., Yousif, B., Manalo, A., and Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47 :424–442. *Citée page 63*
- Baglio, V., Di Blasi, A., Antonucci, V., et al. (2003). FTIR spectroscopic investigation of inorganic fillers for composite DMFC membranes. *Electrochemistry communications*, 5(10) :862–866. *Citée pages 34 et 107*

- Bahei-El-Din, Y. A. and Zikry, M. A. (2003). Impact-induced deformation fields in 2D and 3D woven composites. *Composites Science and Technology*, 63(7) :923–942. Citée page 43
- Bailly, L. (2019). *Étude du comportement de deux grades cyanates esters pour des applications structurales en matériaux composites en environnement tiède*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. Citée page 98
- Baker, A., Dutton, S., and Kelly, D. (2004). *Composite materials for aircraft structures*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. Citée page 129
- Baker, A. A., Gunnion, A. J., and Wang, J. (2015). On the certification of bonded repairs to primary composite aircraft components. *The Journal of Adhesion*, 91 :4–38. Citée pages 129 et 171
- Baldan, A. (2012). Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 38 :95–116. Citée pages 23 et 133
- Baley, C. (2013). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, AM5130 V2 :1–25. Citée page 42
- Baltzis, D., Bekas, D., Tsirka, K., Parlamas, A., Ntaflou, A., Zafeiropoulos, N., Lekatou, A., and Paipetis, A. (2020). Multi-scaled carbon epoxy composites underwater immersion : A durability study. *Composites Science and Technology*, 199 :108373. Citée page 189
- Banea, M. D. and da Silva, L. F. M. (2009). Adhesively bonded joints in composite materials : An overview. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L : Journal of Materials : Design and Applications*, 223(1) :1–18. Citée page 172
- Bao, L.-R. and Yee, A. F. (2002). Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I : uni-weave composites. *Composites Science and Technology*, 62(16) :2099–2110. Citée pages 64 et 106
- Bardonnnet, P. (1992). Résines époxydes (EP) - Mise en oeuvre et applications. *Techniques de l'ingénieur*, (A3466) :1–22. Citée pages 40 et 41
- Barrer, R. M., Barrie, J. A., and Slater, J. (1958). Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber. *Journal of Polymer Science*, 27(115) :177–197. Citée page 50
- Barthès-Labrousse, M. G. (1996). Adhesion Mechanisms at Amine Cured Epoxy/Aluminium Interfaces. *The Journal of Adhesion*, 57(1-4) :65–75. Citée page 176
- Barton, S. J. and Pritchard, G. (1994). The moisture absorption characteristics of crosslinked vinyl terminated polyethers compared with epoxies. *Polymers for Advanced Technologies*, 5(5) :245–252. Citée pages 47, 52, 54, et 68
- Baucom, J. and Zikry, M. (2005). Low-velocity impact damage progression in woven E-glass composite systems. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36(5) :658–664. Citée page 43
- Beamson, G. (1992). High resolution XPS of organic polymers. *The Scienta ESCA 300 Database*. Citée page 26
- Belaud, V. (2014). *Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation*. Thèse de doctorat, École centrale de Lyon. Citée page 146

- Bellamy, L. (2013). *The infra-red spectra of complex molecules*. Springer Science & Business Media. *Citée page 34*
- Bellenger, V., Decelle, J., and Huet, N. (2005). Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications. *Composites Part B : Engineering*, 36(3) :189–194. *Citée pages 46 et 61*
- Bellenger, V., Ganem, M., Mortaigne, B., and Verdu, J. (1995). Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 49 :91–97. *Citée page 97*
- Bellenger, V., Verdu, J., and Morel, E. (1989). Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures. Part 2 : Water absorption and diffusion. *Journal of Materials Science*, 24 :63–68. *Citée pages 47, 54, et 60*
- Benayoun, S. and Hantzpergue, J.-J. (2004). Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique. *Matériaux & Techniques*, 92(10-11-12) :23–32. *Citée pages 177, 178, et 179*
- Benjamin, P. and Weaver, C. (1960). Measurement of adhesion of thin films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 254(1277) :163–176. *Citée pages 178 et 183*
- Bensaude-Vincent, B. (2014). *Eloge du mixte : Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*. Hachette Littératures, Paris, France. *Citée page 39*
- Berthelot, J.-M. (1999). *Composite Materials : Mechanical Behavior and Structural Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA. *Citée pages 42 et 45*
- Berthé, V., Ferry, L., Bénézet, J., and Bergeret, A. (2010). Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3) :262–269. *Citée pages 42, 86, 111, et 165*
- Bhatt, A. T., Gohil, P. P., and Chaudhary, V. (2018). Primary manufacturing processes for fiber reinforced composites : History, development & future research trends. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 330, page 012107. IOP Publishing. *Citée page 66*
- Bikerman, J. J. (1968). *The science of adhesive joints*. Academic Press, New York. *Citée page 131*
- Billy, F. (2013). *Vieillessement et propriétés résiduelles de matériaux issus du démantèlement d'avions en fin de vie*. Thèse de doctorat, École nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, Institut Pprime, Poitiers, France. *Citée pages 54 et 60*
- Bismarck, A., Brostow, W., Chiu, R., Hagg Lobland, H. E., and Ho, K. K. (2008). Effects of surface plasma treatment on tribology of thermoplastic polymers. *Polymer Engineering & Science*, 48(10) :1971–1976. *Citée pages 186 et 187*
- Blackman, B., Johnsen, B., Kinloch, A., and Teo, W. (2008). The effects of pre-bond moisture on the fracture behaviour of adhesively-bonded composite joints. *The Journal of Adhesion*, 84(3) :256–276. *Citée pages 143 et 187*
- Blees, M., Winkelman, G., Balkenende, A., and Den Toonder, J. (2000). The effect of friction on scratch adhesion testing : application to a sol-gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films*, 359(1) :1–13. *Citée page 182*

- Bonniau, P. and Bunsell, A. R. (1981). A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 15(3) :272–293.
Citée pages 51, 53, 54, 62, 68, 86, 111, et 114
- Bonon, A. J., Weck, M., Bonfante, E. A., and Coelho, P. G. (2016). Physicochemical characterization of three fiber-reinforced epoxide-based composites for dental applications. *Materials Science and Engineering : C*, 69 :905–913. *Citée page 34*
- Bora, M. O., Coban, O., Sinmazcelik, T., and Gunay, V. (2010). Effect of fiber orientation on scratch resistance in unidirectional carbon-fiber-reinforced polymer matrix composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, 29(10) :1476–1490. *Citée page 201*
- Borcia, G., Dumitrascu, N., and Popa, G. (2005). Influence of helium-dielectric barrier discharge treatments on the adhesion properties of polyamide-6 surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 197(2-3) :316–321. *Citée page 165*
- Bordes, M., Davies, P., Cognard, J.-Y., Sohier, L., Sauvant-Moynot, V., and Galy, J. (2009). Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(6) :595–608. *Citée pages 54, 67, et 189*
- Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., and Ayedi, H. (2009). Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material. *Materials & Design*, 30(10) :3958–3965. *Citée page 189*
- Boukhoulda, B., Adda-Bedia, E., and Madani, K. (2006). The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing. *Composite Structures*, 74(4) :406–418. *Citée pages 54 et 100*
- Bourrel, T. (2017). *Influence des longueurs internes sur la tenue mécanique d'un film anti-rayure*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron, Strasbourg, France. *Citée pages 184, 185, 186, 208, et 209*
- Bousquet, A., Ibarboure, E., Teran, F. J., Ruiz, L., Garay, M. T., Laza, J. M., Vilas, J. L., Papon, E., and Rodríguez-Hernández, J. (2010). pH responsive surfaces with nanoscale topography. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 48(14) :2982–2990. *Citée page 157*
- Bouteau, M. (2007). *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes*. Phd thesis, Université de Cergy-Pontoise, Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces, Cergy-Pontoise, France. *Citée pages 25 et 156*
- Bouvet, G. (2014). *Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles*. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement. *Citée page 46*
- Bouvet, G., Cohendoz, S., Feugas, X., Touzain, S., and Mallarino, S. (2017). Microstructural reorganization in model epoxy network during cyclic hygrothermal ageing. *Polymer*, 122 :1–11. *Citée page 113*
- Bowden, N., Huck, W. T. S., Paul, K. E., and Whitesides, G. M. (1999). The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. *Applied Physics Letters*, 75(17) :2557–2559. *Citée page 140*
- Bowditch, M. (1996). The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16(2) :73–79. *Citée pages 188, 189, et 199*

- Bres, L. (2017). *Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface*. Thèse de doctorat, Université Toulouse-III-Paul-Sabatier, Laboratoire LAPLACE.
Citée pages 134, 135, 139, et 140
- Bres, L., Sanchot, A., Rives, B., Ghérardi, N., Naudé, N., and Aufray, M. (2019). Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement. *Surface and Coatings Technology*, 362 :388–396. *Citée page 186*
- Brewis, D. M., Comyn, J., and Raval, A. K. (1990). The effect of humidity on the durability of aluminium-epoxide joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 10(4) :247–253. *Citée page 189*
- Briggs, D. and Beamson, G. (1993). High resolution XPS of organic polymers : The scienta ESCA300 database. *Journal of Chemical Education*, 70(A25). *Citée page 26*
- Browning, R., Lim, G.-T., Moyse, A., Sue, H.-J., Chen, H., and Earls, J. (2006). Quantitative evaluation of scratch resistance of polymeric coatings based on a standardized progressive load scratch test. *Surface and Coatings Technology*, 201(6) :2970–2976. *Citée page 182*
- Bréthous, R. (2013). *Assemblages collés modèles à base d'adhésifs nanostructurés : interdif-fusion entre des copolymères triblocs et une résine époxyde*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée page 134*
- Bréthous, R., Colin, X., Fayolle, B., and Gervais, M. (2016). Non-Fickian behavior of water absorption in an epoxy-amidoamine network. In *AIP Conference Proceedings*, page 020070, VIII International Conference on Times of Polymers and Composites, Naples, Italy. *Citée page 54*
- Bucaille, J.-L. (2001). *Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris. *Citée pages 181 et 207*
- Buch, X. and Shanahan, M. (2000). Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3) :403–411. *Citée page 32*
- Budhe, S., Rodríguez-Bellido, A., Renart, J., Mayugo, J., and Costa, J. (2014). Influence of pre-bond moisture in the adherents on the fracture toughness of bonded joints for composite repairs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 49 :80–89. *Citée pages 143 et 187*
- Bull, S. (1997). Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology international*, 30(7) :491–498. *Citée pages 181 et 183*
- Bull, S. and Berasetegui, E. (2006). An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39(2) :99–114. *Citée pages 182, 185, 186, et 213*
- Bull, S., Davidson, R., Harvathova, K., Mitchell, D., and White, J. (2002). Preliminary investigation into the application of scratch testing to marine coatings. *Journal of materials science*, 37(22) :4937–4943. *Citée pages 182 et 183*

- Bull, S., Rickerby, D., Matthews, A., Leyland, A., Pace, A., and Valli, J. (1988). The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion : the importance of frictional drag. *Surface and Coatings technology*, 36(1-2) :503–517. *Citée page 182*
- Burnett, P. and Rickerby, D. (1987). The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin solid films*, 154(1-2) :403–416. *Citée page 183*
- Butler, D., Stoddart, C., and Stuart, P. (1971). Some factors affecting the adhesion of thin metal films. *Aspects of Adhesion*, 6 :53–63. *Citée page 180*
- Cadu, T., Van Schoors, L., Sicot, O., Moscardelli, S., Divet, L., and Fontaine, S. (2019). Cyclic hygrothermal ageing of flax fibers' bundles and unidirectional flax/epoxy composite. Are bio-based reinforced composites so sensitive? *Industrial Crops and Products*, 141(111730) :1–12. *Citée page 54*
- Cao, Y., Qian, X., Liu, C., Yang, J., Xie, K., and Zhang, C. (2019). Controllable preparation of a novel epoxy/anhydride system with polyether - Polyester semi-interpenetrating structure and the excellent hydrothermal aging resistance properties. *Polymer Degradation and Stability*, 168(108935) :1–10. *Citée page 54*
- Capiel, G., Miccio, L. A., Montemartini, P. E., and Schwartz, G. A. (2017). Water diffusion and hydrolysis effect on the structure and dynamics of epoxy-anhydride networks. *Polymer Degradation and Stability*, 143 :57–63. *Citée page 54*
- Carter, H. G. and Kibler, K. G. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12 :118–131. *Citée pages 52, 54, 55, 68, et 69*
- Casamassima, M., Darque-Ceretti, E., Etcheberry, A., and Aucouturier, M. (1991). Acid—base behavior of aluminum and silicon oxides—a combination of two approaches : XPS and lewis acido-basicity ; rest potential and brönsted acido-basicity. *Applied surface science*, 52(3) :205–213. *Citée page 159*
- Cassie, A. and Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40 :546–551. *Citée page 152*
- Cavasin, M., Sangermano, M., Thomson, B., and Giannis, S. (2019). Exposure of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites in Seawater and the Effect on Their Physical Performance. *Materials*, 12(807) :1–22. *Citée pages 54 et 92*
- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., and Casari, P. (2014). The hygroscopic behavior of plant fibers : a review. *Frontiers in chemistry*, 1 :43. *Citée page 63*
- Cerisier, A. (2017). *Prédiction du comportement d'une réparation structurale collée en escalier : application d'une méthodologie par évaluateurs technologiques*. Thèse de doctorat, Université Toulouse-III-Paul-Sabatier, Institut Clément Ader, Toulouse. *Citée pages 170 et 171*
- Chaabani, C. (2017). *Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, Centre RAPSODEE, Albi, France. *Citée page 42*
- Chambers, J. M., Cleveland, W. S., Kleiner, B., and Tukey, P. A. (2018). *Graphical methods for data analysis*. Chapman and Hall/CRC. *Citée page 57*

- Charlas, M. (2009). *Étude et durabilité de solutions de packaging polymère de module d'électronique de puissance à application aéronautique*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux, Pau, France. *Citée page 70*
- Charlas, M. (2020). *Réparation de pièces en matériau composite à matrice organique*. Brevet n°WO2020120902A1, Safran Aircraft Engines. *Citée pages 173 et 174*
- Chateauminois, A., Vincent, L., Chabert, B., and Soulier, J. (1994). Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer*, 35(22) :4766–4774. *Citée pages 114 et 185*
- Chatel, T. (2010). *Fluage et recouvrance d'empreintes et de sillons sur surface de polymère*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Institut Charles Sadron, Strasbourg, France. *Citée pages 181 et 207*
- Chen, C. (2015). *Contribution à la prise en compte des effets de l'environnement sur la tolérance aux dommages d'impact de stratifiés composites*. Thèse de doctorat, Institut Supérieur d'Aéronautique et de l'Espace. *Citée pages 54 et 68*
- Chen, X., Yao, L., Xue, J., Zhao, D., Lan, Y., Qian, X., Wang, C., and Qiu, Y. (2008). Plasma penetration depth and mechanical properties of atmospheric plasma-treated 3D aramid woven composites. *Applied Surface Science*, 255(5) :2864–2868. *Citée page 139*
- Choi, D., Park, C., Cho, K., and Park, C. (1997). Adhesion improvement of epoxy resin/polyethylene joints by plasma treatment of polyethylene. *Polymer*, 38(25) :6243–6249. *Citée pages 140 et 164*
- Choi, H. S. and Ahn, K. J. (2001). Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(5) :709–720. *Citée pages 54 et 122*
- Chong, A. (2018). Turbine blade corrosion caused Jet ATR engine fire. *Flight Global*. *Citée page 8*
- Clark, G., Saunders, D., van Blaricum, T., and Richmond, M. (1990). Moisture absorption in graphite/epoxy laminates. *Composites Science and Technology*, 39(4) :355–375. *Citée pages 54 et 102*
- Cocaud, J., Célineo, A., Fréour, S., and Jacquemin, F. (2018). What about the relevance of the diffusion parameters identified in the case of incomplete Fickian and non-Fickian kinetics? *Journal of Composite Materials*. *Citée page 87*
- Cognard, J. (1992). *Le vide, les couches minces*, volume 263. *Citée page 188*
- Cognard, J. (2000). *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes. *Citée pages 177 et 189*
- Cognard, J. (2006). Some recent progress in adhesion technology and science. 9(1) :13–24. *Citée page 129*
- Cognard, J. Y., Davies, P., Gineste, B., and Sohier, L. (2005). Development of an improved adhesive test method for composite assembly design. *Composites Science and Technology*, 65(3-4) :359–368. *Citée page 177*

- Colin, X., Essatbi, F., Delozanne, J., and Moreau, G. (2020). Towards a general kinetic model for the thermal oxidation of epoxy-diamine networks. effect of the molecular mobility around the glass transition temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 181 :109314.
Citée page 31
- Colin, X., Mavel, A., Marais, C., and Verdu, J. (2005). Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites. *Journal of Composite Materials*, 39(15) :1371–1389.
Citée page 98
- Colin, X., Richaud, E., and Monchy-Leroy, C. (2009). Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques. *Matériaux & Techniques*, 97 :325–337.
Citée page 8
- Colin, X. and Verdu, J. (2005). Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Composites Science and technology*, 65(3-4) :411–419.
Citée page 98
- Colin, X., Verdu, J., and Rabaud, B. (2011). Stabilizer Thickness Profiles in Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water Disinfected by Bleach. *Polymer Engineering and Science*, 51(8) :1539–1549.
Citée pages 86, 94, et 95
- Collings, T. and Stone, D. (1985). Hygrothermal effects in CFC laminates : Damaging effects of temperature, moisture and thermal spiking. *Composite Structures*, 3(3-4) :341–378.
Citée pages 7 et 54
- Collombet, F., Grunevald, Y.-H., Crouzeix, L., Douchin, B., Zitoune, R., Davila, Y., Cerisier, A., and Thévenin, R. (2015). Repairing composites. In Boisse, P., editor, *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, pages 197–227. Woodhead Publishing.
Citée page 129
- Coniglio, N., Nguyen, K., Kurji, R., and Gamboa, E. (2013). Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76(9) :1168–1177.
Citée page 113
- Cornillon, P.-A., Husson, F., Jégou, N., Matzner-Lober, E., Josse, J., Guyader, A., Rouvière, L., and Kloareg, J. (2012). *Statistiques avec R. Pratique de la statistique*. Presses universitaires de Rennes.
Citée pages 57, 73, et 74
- Cotugno, S., Larobina, D., Mensitieri, G., Musto, P., and Ragosta, G. (2001). A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers : the case of water–epoxy system. *Polymer*, 42(15) :6431–6438.
Citée page 48
- Couchman, P. and Karasz, F. (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, 11(1) :117–119.
Citée page 101
- Coulon, J., Tournerie, N., and Maillard, H. (2013). Adhesion enhancement of Al coatings on carbon/epoxy composite surfaces by atmospheric plasma. *Applied surface science*, 283 :843–850.
Citée page 186
- Cox, B. N., Dadkhah, M. S., and Morris, W. (1996). On the tensile failure of 3D woven composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 27(6) :447–458.
Citée page 43
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford. *Citée pages 52 et 69*
- Creton, C. and Ciccotti, M. (2016). Fracture and adhesion of soft materials : a review. *Reports on Progress in Physics*, 79(4) :046601.
Citée page 177

- Cândido, G. M., Costa, M. L., Rezende, M. C., and Almeida, S. F. M. (2008). Hygrothermal effects on quasi-isotropic carbon epoxy laminates with machined and molded edges. *Composites Part B : Engineering*, 39 :490–496. *Citée page 54*
- Cénac, F., Collombet, F., Zitoune, R., and Déléris, M. (2011). Usinage des composites par jet d'eau abrasif. In *EECM17 Proceedings*, page 11, 17^{èmes} Journées Nationales sur les Composites, Poitiers, France. *Citée page 171*
- Dao, B., Hodgkin, J., Krstina, J., Mardel, J., and Tian, W. (2010). Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. V. The effects of hot/wet aging in a structural epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2) :901–910. *Citée pages 54, 68, 69, et 99*
- Dao, B., Hodgkin, J. H., Krstina, J., Mardel, J., and Tian, W. (2007). Accelerated aging versus realistic ageing in aerospace composite materials. IV. Hot/wet ageing effects in a low temperature cure epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(6) :4264–4276. *Citée pages 54, 68, 69, et 99*
- Darteville, C., McAlpine, E., Thompson, G. E., and Alexander, M. R. (2003). Low pressure plasma treatment for improving the strength and durability of adhesively bonded aluminium joints. *Surface and Coatings Technology*, 173(2-3) :249–258. *Citée page 189*
- de Geyter, N., Morent, R., Leys, C., Gengembre, L., and Payen, E. (2007). Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, 201 :7066–7075. *Citée page 141*
- de Luycker, E. (2009). *Simulation et expérimentation en mise en forme de renforts composites 3D interlocks*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures, Villeurbanne, France. *Citée pages 39, 42, et 43*
- de Parscau du Plessix, B., Jacquemin, F., Lefébure, P., and Le Corre, S. (2016). Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material. *Journal of Composite Materials*, 50(18) :2495–2505. *Citée page 52*
- Dell'Anno, G. and Lees, R. (2012). Effect of water immersion on the interlaminar and flexural performance of lowcost liquid resin infused carbon fabric composites. *Composites Part B : Engineering*, 43 :1368–1372. *Citée pages 47 et 54*
- Delozanne, J., Desgardin, N., Coulaud, M., Cuvillier, N., and Richaud, E. (2018). Failure of epoxies bonded assemblies : comparison of thermal and humid ageing. *The Journal of Adhesion*, pages 1–24. *Citée page 54*
- Demirci, I. (2004). *Mécanique de l'endommagement par rayure de polymères*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, Institut Charles Sadron, UPR CNRS n°22, Strasbourg, France. *Citée pages 182, 183, et 208*
- De'Nève, B. and Shanahan, M. (1993). Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer*, 34(24) :5099–5105. *Citée pages 54 et 125*
- Deroiné, M. (2014). *Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud, Laboratoire d'ingénierie de matériaux de Bretagne, Lorient, France. *Citée pages 97, 111, et 165*

- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., and Bruzaud, S. (2014). Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments : Comparative study between distilled water and seawater. *Polymer Degradation and Stability*, 108 :319–329. *Citée pages 67 et 86*
- Deryaguin, B. V. and Krotova, N. A. (1948). *Doklady Akademii Nauk*, (61) :843. *Citée page 131*
- Dewimille, B. and Bunsell, A. (1982). The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 15(10) :2079. *Citée page 53*
- Dexter, H. B. and Baker, D. J. (1994). Flight service environmental effects on composite materials and structures. *Advanced Performance Materials*, 1(1) :51–85. *Citée pages 7 et 54*
- Dhanawade, A. and Kumar, S. (2019). Study on carbon epoxy composite surfaces machined by abrasive water jet machining. *Journal of Composite Materials*, 53(20) :1–16. *Citée page 134*
- Divin-Mariotti, S. (2019). *Texturation micrométrique de surface par procédé mécanique de moletage pour optimiser la tenue des assemblages collés*. Thèse de doctorat, École centrale de Lyon, Laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes. *Citée page 25*
- Doroudgarian, N., Pupure, L., and Joffe, R. (2015). Moisture uptake and resulting mechanical response of bio-based composites. II. Composites. *Polymer Composites*, 36(8) :1510–1519. *Citée page 54*
- Doğan, A. and Arman, Y. (2018). The Effect of Hygrothermal Aging on the Glass and Carbon Reinforced Epoxy Composites for different Stacking Sequences. *Mechanics*, 24(1) :19–25. *Citée page 54*
- Durier, A.-L. (2008). *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, Paris, France. *Citée page 93*
- Egitto, F. D. and Matienzo, L. J. (1994). Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *IBM Journal of Research and Development*, 38(4) :423–439. *Citée page 140*
- El Gazzani, S. (2016). *De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée page 41*
- El Yagoubi, J., Lubineau, G., Roger, F., and Verdu, J. (2012). A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer*, 53(24) :5582–5595. *Citée pages 54, 86, et 165*
- Elsaka, S. E. (2013). Influence of chemical surface treatments on adhesion of fiber posts to composite resin core materials. *Dental Materials*, 29(5) :550–558. *Citée page 134*
- Encinas, N., Abenojar, J., and Martínez, M. (2012). Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications. *International journal of adhesion and adhesives*, 33 :1–6. *Citée page 186*
- Eral, H., 't Mannetje, D., and Oh, J. (2013). Contact angle hysteresis : a review of fundamentals and applications. *Colloid and polymer science*, 291(2) :247–260. *Citée page 156*

- Errotabehere, X. (2012). *Nouveaux revêtements hybrides élaborés par voie sol-gel pour la protection de substrats ligno-cellulosiques : étude des microstructures et des propriétés mécaniques surface*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Institut de mécanique et d'ingénierie, Talence, France. *Citée page 181*
- Escalé, P., Rubatat, L., Derail, C., Save, M., and Billon, L. (2011). pH sensitive hierarchically self-organized bioinspired films. *Macromolecular rapid communications*, 32(14) :1072–1076. *Citée page 152*
- Evieux, J. (2002). *Durabilité de joints adhésifs structuraux en milieu chaud/humide. Application au packaging en électronique de puissance*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée page 188*
- Extrand, C. W. (2003). Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. *Langmuir*, 19 :3793–3796. *Citée page 156*
- Faou, J.-Y. (2013). *Mécanique des couches minces fonctionnelles : instabilité et adhésion*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, Laboratoire Surface du Verre et Interfaces, Aubervilliers, France. *Citée page 183*
- Farrar, N. R. and Ashbee, K. H. G. (1978). Destruction of epoxy resins and of glass-fibre-reinforced epoxy resins by diffused water. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 11 :1009–1015. *Citée pages 86 et 94*
- Fawcett, A. J. and Oakes, G. D. (2006). Boeing Composite Airframe Damage Tolerance and Service Experience. *Citée page 170*
- Fayolle, B. and Verdu, J. (2005). Vieillesse physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*, (AM3150) :22. *Citée pages 38, 51, 94, 99, et 116*
- Fedors, R. F. (1980). Osmotic effects in water absorption by polymers. *Polymer*, 21(2) :207–212. *Citée pages 48, 86, et 94*
- Feng, W., Xu, F., Yuan, J., Zang, Y., and Zhang, X. (2019). Focusing on in-service repair to composite laminates of different thicknesses via scarf-repaired method. *Composite Structures*, 207 :826–835. *Citée page 173*
- Fernández-García, M. and Chiang, M. (2002). Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive. *Journal of applied polymer science*, 84(8) :1581–1591. *Citée pages 34 et 107*
- Ferrari, M.-C., Piccinini, E., Giacinti Baschetti, M., Doghieri, F., and Sarti, G. C. (2008). Solvent-induced stresses during sorption in glassy polycarbonate : experimental analysis and model simulation for a novel bending cantilever apparatus. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(4) :1071–1080. *Citée page 53*
- Fick, A. (1855). Über diffusion. *Annalen der Physik Hg. : Poggendorff*, 170(1) :59–86. *Citée pages 51 et 69*
- Fidan, S., Özgür Bora, M., Çoban, O., and Akagündüz, E. (2016). The scratch behavior of accelerated aged carbon fiber-reinforced epoxy matrix composite. *Polymer Composites*, 37(12) :3527–3534. *Citée page 189*

- Fischer, F., Romoli, L., Kling, R., and Kracht, D. (2012). Laser-based repair for carbon fiber reinforced composites. In *Machining Technology for Composite Materials*, pages 309–330. Elsevier. *Citée page 173*
- Fox, T. G. (1956). Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society*, 1 :123. *Citée page 100*
- Frank, K., Childers, C., Dutta, D., Gidley, D., Jackson, M., Ward, S., Maskell, R., and Wiggins, J. (2013). Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends. *Polymer*, 54(1) :403–410. *Citée pages 54, 60, et 61*
- François, D. (2005). Essais mécaniques des métaux - essais de dureté. *Techniques de l'ingénieur*, (M4160) :21. *Citée page 28*
- Frigione, M., Aiello, M., and Naddeo, C. (2006). Water effects on the bond strength of concrete/concrete adhesive joints. *Construction and building materials*, 20(10) :957–970. *Citée page 200*
- Fuller, R. T., Fornes, R. E., and Memory, J. D. (1979). NMR study of water absorbed by epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(6) :1871–1874. *Citée pages 46 et 60*
- Funke, W. and Haagen, H. (1983). Influence of sulfur dioxide on organic coatings. ACS Publications. *Citée page 8*
- Gaussens, C. (2010). *Solutions adhésives et durabilité d'une liaison structurale d'un capteur céramique sur un roulement acier*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée pages 47, 54, 126, et 189*
- Gautier, L., Mortaigne, B., Bellenger, V., and Verdu, J. (2000). Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix. *Polymer*, 41 :2481–2490. *Citée pages 86 et 94*
- Gent, A. N. and Schultz, J. (1972). Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. *The Journal of Adhesion*, 3(4) :281–294. *Citée page 131*
- Ghorbel, I. and Valentin, D. (1993). Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins. *Polymer Composites*, 14(4) :324–334. *Citée page 53*
- Ghouse Shaik, M. and Karuppaiyan, V. (2020). Effect of ageing on the tracking characteristics of high-temperature vulcanized silicone rubber hybrid composites for high voltage insulation. *Materials*, 13(10) :2242. *Citée page 107*
- Gillet, C., Hassoune-Rhabbour, B., Poncin-Epaillard, F., Tchalla, T., and Nassiet, V. (2022a). Contributions of atmospheric plasma treatment on a hygrothermal aged carbon/epoxy 3D woven composite material. *Polymer Degradation and Stability*, 202 :110023. *Citée page 167*
- Gillet, C., Nassiet, V., Poncin-Epaillard, F., Hassoune-Rhabbour, B., and Tchalla, T. (2022b). Chemical behaviour of water absorption in a carbon/epoxy 3D woven composite. In *Macromolecular Symposia, 10th International Conference on Times of Polymers and Composites*, Ischia, Italy. Wiley Online Library. *Citée page 86*
- Gillet, C., Tamssaouet, F., Hassoune-Rhabbour, B., Tchalla, T., and Nassiet, V. (2022c). Parameters influencing moisture diffusion in epoxy-based materials during hygrothermal ageing – a review by statistical analysis. *Polymers*, 14(14) :2832. *Citée page 89*

- Gillham, J. K. (1986). Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. *Polymer Engineering and Science*, 26(20) :1429–1433. *Citée page 41*
- Gollins, K., Chiu, J., Delale, F., Liaw, B., and Gursel, A. (2014). Comparison of manufacturing techniques subject to high speed impact. In *ASME Proceedings Series*, volume 46583, page V009T12A019, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers. *Citée page 66*
- González, M. G., Cabanelas, J. C., and Baselga, J. (2012). Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In Theophanides, T., editor, *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, pages 261–284. InTech, Rijeka, Croatia. *Citée page 34*
- Grammatikos, S., Zafari, B., Evernden, M., Mottram, J., and Mitchels, J. (2015). Moisture uptake characteristics of a pultruded fibre reinforced polymer flat sheet subjected to hot/wet aging. *Polymer Degradation and Stability*, 121 :407–419. *Citée pages 53, 95, et 122*
- Grangeat, R. (2019). *Durabilité des assemblages collés en environnement humide – Instrumentation par capteurs à fibre optique*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), Nantes, France. *Citée pages 52, 54, 99, 100, et 113*
- Grangeat, R., Girard, M., Jacquemin, F., and Lupi, C. (2020a). Method of characterizing the interphase’s mean water diffusion properties of a bonded assembly in immersion. *The Journal of Adhesion*, pages 1–20. *Citée page 188*
- Grangeat, R., Girard, M., Lupi, C., and Jacquemin, F. (2022). Local water content field within an epoxy/metal bonded assembly in immersion. *The Journal of Adhesion*, pages 1–17. *Citée page 233*
- Grangeat, R., Girard, M., Lupi, C., Leduc, D., and Jacquemin, F. (2019). Détermination de la teneur en eau locale par mesure de l’indice de réfraction d’un matériau polymère avec un capteur de Fresnel. In *Comptes Rendus des JNC 21*, page 11, 21^{èmes} Journées Nationales sur les Composites, Bordeaux, France. *Citée page 52*
- Grangeat, R., Girard, M., Lupi, C., Leduc, D., and Jacquemin, F. (2020b). Measurement of the local water content of an epoxy adhesive by fiber optic sensor based on fresnel reflection. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 141 :106439. *Citée page 233*
- Gravis, D. (2019). *Étude de l’influence de la physico-chimie et de la texturation de surface sur l’adhérence métal-PEEK*. Thèse de doctorat, Université Le Mans, Laboratoire Matériaux ECAM. *Citée pages 135, 139, 140, 142, et 176*
- Gravis, D., Moisan, S., and Poncin-Epaillard, F. (2020a). Surface characterization of plasma-modified carbon fiber : Correlation between surface chemistry and morphology of the single strand. *Surfaces and Interfaces*, 21(100731) :1–9. *Citée page 157*
- Gravis, D., Poncin-Epaillard, F., and Coulon, J.-F. (2018). Role of adsorbed water on PEEK surfaces prior to and after atmospheric plasma activation. *Plasma Processes and Polymers*, 15 :1–15. *Citée pages 179, 186, et 187*
- Gravis, D., Poncin-Epaillard, F., and Coulon, J.-F. (2020b). Correlation between the surface chemistry, the surface free energy and the adhesion of metallic coatings onto

- plasma-treated poly (ether ether ketone). *Applied Surface Science*, 501(144242).
Citée pages 119 et 164
- Greenhalgh, E. and Hiley, M. (2003). The assessment of novel materials and processes for the impact tolerant design of stiffened composite aerospace structures. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 34(2) :151–161. Citée page 43
- Gros, C. (2006). *Durabilité de joints adhésifs silicone sous conditions environnementales sévères : application au packaging en électronique de puissance*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. Citée page 132
- Gude, M., Prolongo, S., and Ureña, A. (2013). Hygrothermal ageing of adhesive joints with nanoreinforced adhesives and different surface treatments of carbon fibre/epoxy substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 40 :179–187. Citée pages 189 et 200
- Guermazi, N., Elleuch, K., Ayedi, H., and Kapsa, P. (2008). Aging effect on thermal, mechanical and tribological behaviour of polymeric coatings used for pipeline application. *Journal of materials processing technology*, 203(1-3) :404–410. Citée page 189
- Guermazi, N., Haddar, N., Elleuch, K., and Ayedi, H. (2014). Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures. *Materials & Design*, 56 :714–724. Citée page 54
- Guloglu, G. E., Hamidi, Y. K., and Altan, M. C. (2017). Fast recovery of non-fickian moisture absorption parameters for polymers and polymer composites. *Polymer Engineering & Science*, 57(9) :921–931. Citée page 87
- Guo, B., Jia, D., Fu, W., and Qiu, Q. (2003). Hygrothermal stability of dicyanate-novolac epoxy resin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3) :521–528. Citée page 54
- Guo, F., Zhang, Z.-Z., Liu, W.-M., Su, F.-H., and Zhang, H.-J. (2009). Effect of plasma treatment of kevlar fabric on the tribological behavior of kevlar fabric/phenolic composites. *Tribology International*, 42(2) :243–249. Citée page 186
- Gupta, V. B., Drzal, L. T., and Rich, M. J. (1985). The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(11) :4467–4493. Citée pages 53 et 54
- Gurtin, M. E. and Yatomi, C. (1978). On a Model for Two Phase Diffusion in Composite Materials. *Journal of Composite Materials*, 13 :126–130. Citée page 52
- Görrn, P. and Wagner, S. (2010). Topographies of plasma-hardened surfaces of poly(dimethylsiloxane). *Journal of Applied Physics*, 108 :1–7. Citée page 140
- Habas, J.-P. (1995). *Physico-chimie de polymères hautes performances, études rhéologiques et spectroscopiques*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, Pau, France. Citée page 21
- Hahn, H. T. and Kim, K. S. (1988). Hygroscopic Effects in Aramid Fiber/Epoxy Composite. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 110(2) :153–157. Citée page 54
- Hall Jr, H. (1957). Correlation of the base strengths of amines 1. *Journal of the American Chemical Society*, 79(20) :5441–5444. Citée page 158

- Halliday, S., Banks, W., and Pethrick, R. (2000). Dielectric studies of adhesively bonded CFRP/epoxy/CFRP structures—design for ageing. *Composites science and technology*, 60(2) :197–207. *Citée page 200*
- Hamid, M. R. Y., Ab Ghani, M. H., and Ahmad, S. (2012). Effect of antioxidants and fire retardants as mineral fillers on the physical and mechanical properties of high loading hybrid biocomposites reinforced with rice husks and sawdust. *Industrial Crops and Products*, 40 :96–102. *Citée page 63*
- Hammer, B., Perry, A., Laeng, P., and Steinmann, P. (1982). The scratch test adhesion of tic deposited industrially by chemical vapour deposition on steel. *Thin Solid Films*, 96(1) :45–51. *Citée page 182*
- Hand, H., Arah, C. O., McNamara, D. K., and Mecklenburg, M. F. (1991). Effects of environmental exposure on adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 11(11) :15–23. *Citée page 191*
- Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters : a user's handbook*. CRC Press, Boca Raton, 2nd ed edition. *Citée page 70*
- Hassoune, B. (1998). *Étude d'une liaison par adhésion alumine poreuse-polymère*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée page 178*
- Hautier, M. (2010). *Analyse des réparations des matériaux composites : mise en œuvre d'un procédé par infiltration et étude du comportement mécanique*. Thèse de doctorat, Université Toulouse-III-Paul-Sabatier, Institut Clément Ader (ICA) et Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA), Toulouse, France. *Citée page 172*
- Hautier, M., Lévêque, D., Huchette, C., and Olivier, P. (2010). Investigation of composite repair method by liquid resin infiltration. *Plastics, Rubber and Composites*, 39(3-5) :200–207. *Citée page 174*
- Helt, S. (1998). *Traitement de surface et propriétés acido-basiques d'un carbure de silicium : application au collage structural du SiC*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée pages 158 et 159*
- Heman, M.-B. (2008). *Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre*. Thèse de doctorat, Université du Sud-Toulon-Var, Laboratoire Matériaux à Finalités Spécifiques, La Garde, France. *Citée pages 54, 100, et 107*
- Henry, L. and Kris, N. (1967). *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill, New York. *Citée page 39*
- Hodzic, A., Kalyanasundaram, S., Kim, J., Lowe, A., and Stachurski, Z. (2001). Application of nano-indentation, nano-scratch and single fibre tests in investigation of interphases in composite materials. *Micron*, 32(8) :765–775. *Citée page 189*
- Hodzic, A., Kim, J. K., Lowe, A., and Stachurski, Z. (2004). The effects of water aging on the interphase region and interlaminar fracture toughness in polymer–glass composites. *Composites science and technology*, 64(13-14) :2185–2195. *Citée page 189*

- Hokkirigawa, K., Kato, K., and Li, Z. (1988). The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism of steels. *Wear*, 123(2) :241–251. *Citée page 208*
- Hopfenberg, H. and Stannett, V. (1973). The diffusion and sorption of gases and vapours in glassy polymers. In *The physics of glassy polymers*, pages 504–547. Springer. *Citée page 50*
- Husson, F., Lê, S., and Pagès, J. (2011). *Exploratory multivariate analysis by example using R*. Chapman & Hall/CRC Computer Science & Data Analysis. CRC Press. *Citée page 74*
- Hutchings, I., Wang, P., and Parry, G. (2003). An optical method for assessing scratch damage in bulk materials and coatings. *Surface and Coatings Technology*, 165(2) :186–193. *Citée page 183*
- Hüttinger, K., Höhmann, S., and Krekel, G. (1991a). Works of adhesion at the carbon fibre-liquid interface determined using a modified wetting technique. *Carbon*, 29(8) :1282–1286. *Citée pages 25, 26, 157, et 234*
- Hüttinger, K. J., Höhmann, S., and Seiferling, M. (1991b). A modified sessile drop technique for the determination of the interactions at carbon-liquid interfaces. *Carbon*, 29(3) :449–455. *Citée pages 25, 26, 157, et 234*
- Iqbal, H., Bhowmik, S., and Benedictus, R. (2010). Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(6) :418–424. *Citée page 186*
- Islam, M. S. (2008). *The Influence of Fibre Processing and Treatments on Hemp Fibre/Epoxy and Hemp Fibre/PLA Composites*. Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand. *Citée page 54*
- Jakubowicz, I. and Möller, K. (1992). An FTIR, impact strength and thermal analysis investigation of a pvc window frame naturally aged for 20 years. *Polymer degradation and stability*, 36(2) :111–120. *Citée page 8*
- Jardret, V. and Morel, P. (2003). Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers : relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. *Progress in organic coatings*, 48(2-4) :322–331. *Citée pages 181, 182, 183, 184, et 185*
- Jindal, P. C., Quinto, D. T., and Wolfe, G. J. (1987). Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on wc co substrates. *Thin Solid Films*, 154(1-2) :361–375. *Citée pages 181 et 217*
- Johncok, P. and Tudgey, G. F. (1986). Some Effects of Structure, Composition and Cure on the Water Absorption and Glass Transition Temperature of Amine-cured Epoxies. *British Polymer Journal*, 18(5) :292–302. *Citée pages 47 et 54*
- Johnson, K. L. (1987). *Contact mechanics*. Cambridge university press. *Citée page 224*
- Jolliffe, I. T. (1986). *Principal Component Analysis*. Springer-Verlag, New York. *Citée pages 72, 73, et 75*
- Jolliffe, I. T. and Cadima, J. (2016). Principal component analysis : a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065) :1–16. *Citée page 72*

- Jones, C., Dickson, R., Adam, T., Reiter, H., and Harris, B. (1984). The environmental fatigue behaviour of reinforced plastics. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 396(1811) :315–338. *Citée pages 63 et 99*
- Kaminski-Morrow, D. (2019). Corrosion crack led Korean 777-300's axle to snap. *Flight Global*. *Citée page 8*
- Kang, Y., Park, J., and Lee, K.-J. (2017). Surface treatment of stainless steel by electrolytic oxidation and deposition of titanium complexing ion solution to improve metal-ceramic adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31(23) :2571–2580. *Citée page 134*
- Karad, S. K. and Jones, F. R. (2005). Mechanisms of moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices : the clustering of water molecules. *Polymer*, 46(8) :2732–2738. *Citée page 48*
- Kassambara, A. (2017). *Practical Guide To Principal Component Methods in R*, volume Multivariate Analysis II. Statistical Tools for High-throughput Data Analysis (STHDA). *Citée page 74*
- Katnam, K., Da Silva, L., and Young, T. (2013). Bonded repair of composite aircraft structures : A review of scientific challenges and opportunities. *Progress in Aerospace Sciences*, 61 :26–42. *Citée pages 137, 170, 171, et 172*
- Kelley, F. N. and Bueche, F. (1961). Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. *Journal of Polymer Science*, 50(154) :549–556. *Citée page 101*
- Kendall, K. (1971). The adhesion and surface energy of elastic solids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4(8) :1186. *Citée page 177*
- Khan, A. S., Khalid, H., Sarfraz, Z., Khan, M., Iqbal, J., Muhammad, N., Fareed, M. A., and Rehman, I. U. (2017). Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(6) :507–540. *Citée pages 34 et 107*
- Kim, J. G., Choi, I., Lee, D. G., and Seo, I. S. (2011a). Flame and silane treatments for improving the adhesive bonding characteristics of aramid/epoxy composites. *Composite Structures*, 93(11) :2696–2705. *Citée pages 134, 139, 140, 141, et 186*
- Kim, J. K., Kim, H. S., and Lee, D. G. (2003a). Adhesion characteristics of carbon/epoxy composites treated with low- and atmospheric pressure plasmas. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(13) :1751–1771. *Citée pages 139, 140, et 186*
- Kim, J. K., Kim, H. S., and Lee, D. G. (2003b). Investigation of optimal surface treatments for carbon epoxy composite adhesive joints. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17(3) :329–352. *Citée page 186*
- Kim, M. T., Kim, M. H., Rhee, K., and Park, S. (2011b). Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy woven composites. *Composites Part B : Engineering*, 42(3) :499–504. *Citée page 186*
- Kim, S. H. (2008). Fabrication of superhydrophobic surfaces. *Journal of adhesion science and technology*, 22(3-4) :235–250. *Citée page 152*
- Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and adhesives*. Science and Technology. Chapman & Hall. *Citée pages 177 et 189*

- Klemberg-Sapieha, J., Küttel, O., Martinu, L., and Wertheimer, M. (1991). Dual-frequency n_2 and nh_3 plasma modification of polyethylene and polyimide. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(6) :2975–2981. *Citée page 140*
- Knight, J., Page, T., and Hutchings, I. (1990). Surface deformation behaviour of tic and tin coated steels : 2 scratch response and friction. *Surface engineering*, 6(1) :55–63. *Citée pages 181 et 217*
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1) :1–46. *Citée page 137*
- Kondo, K. and Taki, T. (1982). Moisture Diffusivity of Unidirectional Composites. *Journal of Composite Materials*, 16(2) :82–93. *Citée pages 55, 64, et 106*
- Krauklis, A. and Echtermeyer, A. (2018). Mechanism of Yellowing : Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy. *Polymers*, 10(1017) :1–15. *Citée page 34*
- Kumano, N., Mori, K., Kato, M., and Ishii, M. (2019). Degradation of scratch resistance of clear coatings by outdoor weathering. *Progress in Organic Coatings*, 135 :574–581. *Citée page 189*
- Kumar, R., Ul Haq, M. I., Sharma, S. M., Raina, A., and Anand, A. (2021). Effect of water absorption on mechanical and tribological properties of indian ramie/epoxy composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J : Journal of Engineering Tribology*, page 13506501211005635. *Citée page 189*
- Kumosa, L., Armentrout, D., and Kumosa, M. (2002). The effect of sandblasting on the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites used in high voltage composite non ceramic insulators. *Composites Science and Technology*, 62(15) :1999–2015. *Citée pages 134 et 145*
- Lafaye, S. (2002). *Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, Institut Charles Sadron, UPR CNRS n°22, Strasbourg, France. *Citée page 183*
- Lafaye, S., Gauthier, C., and Schirrer, R. (2005). A surface flow line model of a scratching tip : apparent and true local friction coefficients. *Tribology international*, 38(2) :113–127. *Citée page 182*
- Lam, M. T., Clem, W., and Takayama, S. (2008). Reversible on-demand cell alignment using reconfigurable microtopography. *Biomaterials*, 29(11) :1705–1712. *Citée page 140*
- Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14(8) :627–637. *Citée page 135*
- Larbi, S., Bensaada, R., Bilek, A., and Djebali, S. (2015). Hygrothermal ageing effect on mechanical properties of FRP laminates. In *AIP Conference Proceedings*, 4th International Congress in Advances in Applied Physics and Materials Science, Fethiye, Turkey. *Citée page 54*
- Laugier, M. T. (1984). An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test. *Thin solid films*, 117(4) :243–249. *Citée page 183*

- Le Hou  rou, V., Gauthier, C., and Schirrer, R. (2010). Mechanical analysis of the blistering of a thin film deposited on a glassy polymer. *Tribology international*, 43(1-2) :129–135. *Cit  e page 209*
- Le Hou  rou, V., Robert, C., Gauthier, C., and Schirrer, R. (2008). Mechanisms of blistering and chipping of a scratch-resistant coating. *Wear*, 265(3-4) :507–515. *Cit  e page 185*
- Leahy, W., Barron, V., Buggy, M., Young, T., Mas, A., Schue, F., McCabe, T., and Bridge, M. (2001). Plasma surface treatment of aerospace materials for enhanced adhesive bonding. *The Journal of Adhesion*, 77(3) :215–249. *Cit  e pages 140, 141, et 186*
- Lee, M., Wang, C. H., and Yeo, E. (2013). Effects of adherend thickness and taper on adhesive bond strength measured by portable pull-off tests. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 44 :259–268. *Cit  e page 179*
- Lee, M. C. and Peppas, N. A. (1993). Water transport in graphite/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(8) :1349–1359. *Cit  e pages 54, 86, 93, et 114*
- Li, C., Dickie, R., and Morman, K. (1990). Dynamic mechanical response of adhesively bonded beams : effect of environmental exposure and interfacial zone properties. *Polymer Engineering & Science*, 30(4) :249–255. *Cit  e page 125*
- Li, H., Liang, H., He, F., Huang, Y., and Wan, Y. (2009). Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites. *Surface and Coatings Technology*, 203 :1317–1321. *Cit  e pages 139 et 140*
- Li, R., Ye, L., and Mai, Y.-W. (1997). Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites : a review of recent developments. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 28(1) :73–86. *Cit  e page 164*
- Li, S., Sun, T., Liu, C., Yang, W., and Tang, Q. (2018). A study of laser surface treatment in bonded repair of composite aircraft structures. *Royal Society Open Science*, 5(3). *Cit  e page 134*
- Lin, Y. and Chen, X. (2005). Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. *Polymer*, 46(25) :11994–12003. *Cit  e page 113*
- Liu, S., Zhang, J., Shi, B., Wang, L., Gu, B., and Sun, B. (2019). Damage and failure mechanism of 3D carbon fiber/epoxy braided composites after thermo-oxidative ageing under transverse impact compression. *Composites Part B : Engineering*, 161 :677–690. *Cit  e page 174*
- Loh, W. K., Crocombe, A. D., Abdel Wahab, M. M., and Ashcroft, I. A. (2005). Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(1) :1–12. *Cit  e pages 52, 54, et 55*
- Lomov, S. V., Bogdanovich, A. E., Ivanov, D. S., Mungalov, D., Karahan, M., and Verpoest, I. (2009). A comparative study of tensile properties of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass composites. Part 1 : Materials, methods and principal results. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(8) :1134–1143. *Cit  e page 43*

- Loos, A. C. and Springer, G. S. (1979). Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air. *Journal of Composite Materials*, 13(2) :131–147.
Citée page 69
- Luo, H., Xiong, G., Ren, K., Raman, S. R., Liu, Z., Li, Q., Ma, C., Li, D., and Wan, Y. (2014). Air DBD plasma treatment on three-dimensional braided carbon fiber-reinforced PEEK composites for enhancement of in vitro bioactivity. *Surface and Coatings Technology*, 242 :1–7.
Citée pages 139, 141, 164, et 165
- Lê, S., Josse, J., and Husson, F. (2008). FactoMineR : An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25(1) :1–18.
Citée page 74
- Machado, A. C., Vilela, A. L. R., Souza, P. G., Pereira, A. G., Raposo, L. H. A., Faria, A. L., de Sousa Menezes, M., Soares, P. V., et al. (2014). Critical analysis of fiber post surface treatment : a review. *Bioscience Journal*, 30(3).
Citée page 145
- Mackie, N. M., Castner, D. G., and Fisher, E. R. (1998). Characterization of pulsed-plasma-polymerized aromatic films. *Langmuir*, 14(5) :1227–1235.
Citée page 119
- Mannberg, P., Nyström, B., and Joffe, R. (2014). Service life assessment and moisture influence on bio-based thermosetting resins. *Journal of Materials Science*, 49(10) :3687–3693.
Citée page 54
- Mario, O. (2008). *Étude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre des Matériaux Pierre Marie Fourt, Evry, France.
Citée page 100
- Markatos, D., Tserpes, K., Rau, E., Markus, S., Ehrhart, B., and Pantelakis, S. (2013). The effects of manufacturing-induced and in-service related bonding quality reduction on the mode-I fracture toughness of composite bonded joints for aeronautical use. *Composites Part B : Engineering*, 45(1) :556–564.
Citée pages 143, 187, et 224
- Martin, R. (2008). *Ageing of composites*. Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing Series, Cambridge, England.
Citée page 55
- Maxwell, I. D. and Pethrick, R. A. (1983). Dielectric studies of water in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(7) :2363–2379.
Citée page 48
- McBain, J. W. and Hopkins, D. G. (1925). *The Journal of Physical Chemistry*, 29 :88.
Citée pages 131 et 132
- McKague, E., Halkias, J., and Reynolds, J. (1975). Moisture in composites : the effect of supersonic service on diffusion. *Journal of Composite Materials*, 9(1) :2–9.
Citée pages 7, 38, et 54
- McKague, E. L., Reynolds, J. D., and Halkias, J. E. (1978). Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(6) :1643–1654.
Citée page 48
- Meglen, R. R. (1991). Examining large databases : a chemometric approach using principal component analysis. *Journal of chemometrics*, 5(3) :163–179.
Citée pages 72 et 74
- Mercier, J. (2007). *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, Centre des Matériaux P.M. Fourt, Evry, France.
Citée pages 53, 64, et 111

- Merlinge, N. (2020). *Formulation et caractérisation physico-chimique d'un adhésif à double réticulation pour réparations peintures sur structure avion*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France. *Citée page 28*
- Mieloszyk, M., Majewska, K., and Ostachowicz, W. (2018). THz spectroscopy application for detection and localisation of water inclusion in glass composite. *Composite Structures*, 192 :537–544. *Citée page 233*
- Mieloszyk, M. and Ostachowicz, W. (2017). Moisture contamination detection in adhesive bond using embedded FBG sensors. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 84 :1–14. *Citée page 233*
- Mills, R. H., Tze, W. T., Gardner, D. J., and Van Heiningen, A. (2008). Inverse gas chromatography for the determination of the dispersive surface free energy and acid–base interactions of a sheet molding compound. I. matrix material and glass. *Journal of applied polymer science*, 109(6) :3519–3524. *Citée page 157*
- Minford, J. D. (1991). Durability evaluation of adhesive bonded structures. In Lee, L.-H., editor, *Adhesive Bonding*, pages 239–290. Springer, Boston, USA. *Citée pages 188 et 189*
- Mittal, K. (1976). Adhesion measurement of thin films. *Electrocomponent science and technology*, 3(1) :21–42. *Citée page 179*
- Miyazaki, T., Matsunami, C., and Shirotsaki, Y. (2017). Bioactive carbon-PEEK composites prepared by chemical surface treatment. *Materials Science and Engineering : C*, 70(1) :71–75. *Citée page 134*
- Moghbelli, E., Banyay, R., and Sue, H.-J. (2014). Effect of moisture exposure on scratch resistance of pmma. *Tribology International*, 69 :46–51. *Citée page 189*
- Moisan, J.-Y. (1980). Diffusion des additifs du polyéthylène I : Influence de la nature du diffusant. *European Polymer Journal*, 16(12) :979–987. *Citée pages 86 et 94*
- Moneke, M., Seeger, P., and Stengler, R. (2019). Capability of scratch testing- a view on the influence of injection molding, water absorption, and blend systems of polymeric materials. In *Macromolecular Symposia*, volume 384, page 1800176, Polymertec 2018. Wiley Online Library. *Citée page 189*
- Montois, P., Nassiet, V., Petit, J. A., and Baziard, Y. (2006). Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases. Part I : Thermal and thermomechanical behaviour. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 :391–399. *Citée page 176*
- Morel, E., Bellenger, V., and Verdu, J. (1984). Relations structure-hydrophilie des réticulats époxyde-amine. In *Pluralis ed*, pages 597–614, Paris, France. *Citée pages 47, 60, et 62*
- Moutsompegka, E., Tserpes, K., Polydoropoulou, P., Tornow, C., Schlag, M., Brune, K., Mayer, B., and Pantelakis, S. (2017). Experimental study of the effect of pre-bond contamination with de-icing fluid and ageing on the fracture toughness of composite bonded joints. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 40(10) :1581–1591. *Citée pages 143 et 187*
- Musić, S., Filipović-Vinceković, N., and Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*, 28(1) :89–94. *Citée page 34*

- Musto, P., Ragosta, G., and Mascia, L. (2000). Vibrational spectroscopy evidence for the dual nature of water sorbed into epoxy resins. *Chemistry of materials*, 12(5) :1331–1341. *Citée page 107*
- Mutua, F. N., Lin, P., Koech, J. K., and Wang, Y. (2012). Surface modification of hollow glass microspheres. *Citée page 34*
- Nakanishi, K., Solomon, P. H., et al. (1977). *Infrared absorption spectroscopy*. Holden-day. *Citée page 34*
- Nassiet, V., Habas, J., Hassoune-Rhabbour, B., Baziard, Y., and Petit, J. (2006). Correlation between viscoelastic behavior and cooling stresses in a cured epoxy resin system. *Journal of applied polymer science*, 99(3) :679–690. *Citée pages 21 et 126*
- Newman, R. H. (2009). Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(10) :1615–1620. *Citée page 54*
- Nečasová, B., Liška, P., Kelar, J., and Šlanhof, J. (2019). Comparison of Adhesive Properties of Polyurethane Adhesive System and Wood-plastic Composites with Different Polymers after Mechanical, Chemical and Physical Surface Treatment. *Polymers*, 11(3) :1–17. *Citée page 134*
- Ngan, A. and Tang, B. (2002). Viscoelastic effects during unloading in depth-sensing indentation. *Journal of Materials Research*, 17(10) :2604–2610. *Citée page 215*
- Nguyen, D. C. (2016). *Caractérisation de l'interface fibre/matrice : application aux composites polypropylène/chanvre*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée, Troyes, France. *Citée page 44*
- Nguyen, T.-C., Bai, Y., Zhao, X.-L., and Al-Mahaidi, R. (2012). Durability of steel/CFRP double strap joints exposed to sea water, cyclic temperature and humidity. *Composite Structures*, 94(5) :1834–1845. *Citée page 189*
- Nguyen, T. H. (2013). *Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases*. Thèse de doctorat, Université du Sud-Toulon-Var, Laboratoire Matériaux Polymères - Interfaces - Environnement Marin, La Garde, France. *Citée page 54*
- Nguyen-Dinh, N., Hejjaji, A., Zitoune, R., Bouvet, C., and Crouzeix, L. (2018). Machining of FRP composites : surface quality, damage, and material integrity : critical review and analysis. *Futuristic Composites*, pages 1–35. *Citée page 171*
- Ni, B. and Le Faou, A. (1996). Scratching behaviour of polymer films using blunt spherical styli. *Journal of materials science*, 31(15) :3955–3963. *Citée pages 184 et 185*
- Njuhovic, E., Witt, A., Kempf, M., Wolff-Fabris, F., Glöde, S., and Altstädt, V. (2013). Influence of the composite surface structure on the peel strength of metallized carbon fibre-reinforced epoxy. *Surface and Coatings Technology*, 232 :319–325. *Citée page 145*
- Núñez, L., Villanueva, M., Fraga, F., and Núñez, M. R. (1999). Influence of Water Absorption on the Mechanical Properties of a DGEBA (n=0)/1, 2 DCH Epoxy System. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 :353–358. *Citée page 54*

- Obeid, H. (2016). *Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygro-mécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure - propriétés - états mécaniques*. Thèse de doctorat, Université Bretagne-Loire, Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), Nantes, France. *Citée page 69*
- Orliac, J.-G. (2012). *Analyse et simulation du comportement anisotrope lors de la mise en forme de renforts tissés interlock*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures, Villeurbanne, France. *Citée page 43*
- Owens, D. K. and Wendt, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8) :1741–1747. *Citée pages 23, 154, et 239*
- Park, J. K. and Kim, M. O. (2021). The effect of different exposure conditions on the pull-off strength of various epoxy resins. *Journal of Building Engineering*, 38 :102223. *Citée page 189*
- Park, S. Y., Choi, C. H., Choi, W. J., and Hwang, S. S. (2019). A Comparison of the Properties of Carbon Fiber Epoxy Composites Produced by Non-autoclave with Vacuum Bag Only Prepreg and Autoclave Process. *Applied Composite Materials*, 26(1) :187–204. *Citée page 67*
- Parker, B. (1983). The effect of composite prebond moisture on adhesive-bonded CFRP-CFRP joints. *Composites*, 14(3) :226–232. *Citée pages 143 et 187*
- Pascault, J.-P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R. J. J. (2002). *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker, New York. *Citée pages 41, 47, 50, et 60*
- Pei, Y.-m., Wang, K., Zhan, M.-s., Xu, W., and Ding, X.-J. (2011). Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system : chemical structure and thermal–mechanical properties. *Polymer degradation and Stability*, 96(7) :1179–1186. *Citée page 34*
- Peres-Neto, P. R., Jackson, D. A., and Somers, K. M. (2005). How many principal components? Stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited. *Computational Statistics & Data Analysis*, 49 :974–997. *Citée page 75*
- Perreux, D. and Suri, C. (1997). A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes. *Composites Science and Technology*, 57(9-10) :1403–1413. *Citée pages 52 et 54*
- Perrier, A., Touchard, F., Chocinski-Arnault, L., and Mellier, D. (2017). Quantitative analysis by micro-CT of damage during tensile test in a woven hemp/epoxy composite after water ageing. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 102 :18–27. *Citée page 54*
- Perry, A. (1983). Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin solid films*, 107(2) :167–180. *Citée pages 181 et 217*
- Perry, A., Valli, J., and Steinmann, P. (1988). Adhesion scratch testing : A round-robin experiment. *Surface and Coatings Technology*, 36(1-2) :559–575. *Citée pages 181 et 182*
- Peters, S. T., editor (1998). *Handbook of composites*. Springer Science+Business Media Dordrecht, London, 2nd edition edition. OCLC : 833259792. *Citée page 39*

- Peters, S. T., Ann F. Whitaker, Finckenor, M. M., Dursch, H. W., and Tennyson, R. (1998). Environmental effect on composites. In *Handbook of composites*, pages 810–821.
Citée page 98
- Piasecki, F. (2013). *Résines polyépoxydes nanostructurées aux propriétés d'adhésion et à la tenue au vieillissement améliorées*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux-I, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux, France.
Citée pages 41, 54, 92, 96, et 165
- Piccinini, E., Gardini, D., and Doghieri, F. (2006). Stress effects on mass transport in polymers : a model for volume relaxation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(4) :546–555.
Citée page 53
- Pierron, F., Poirette, Y., and Vautrin, A. (2002). A novel procedure for identification of 3D moisture diffusion parameters on thick composites : theory, validation and experimental results. *Journal of Composite Materials*, 36(19) :2219–2243. *Citée pages 54, 62, 69, et 114*
- Pinzelli, R. (1995). Fibres aramides pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, A3985 V1 :1–16.
Citée page 42
- Pizzorni, M., Lertora, E., Gambaro, C., Mandolino, C., Salerno, M., and Prato, M. (2019). Low-pressure plasma treatment of CFRP substrates for epoxy-adhesive bonding : an investigation of the effect of various process gases. *The International Journal of Advances Manufacturing Technology*, 102(9-12) :3021–3035.
Citée pages 139, 140, 141, 155, 165, 186, et 187
- Pizzorni, M., Lertora, E., and Mandolino, C. (2020). Low pressure plasma treatment of CFRP substrates for adhesive bonding : an investigation of joint durability under severe temperature-moisture conditioning. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 99 :102592.
Citée page 189
- Placette, M. D. and Fan, X. (2011). A Dual Stage Model of Anomalous Moisture Diffusion and Desorption in Epoxy Mold Compounds. Linz, Autriche.
Citée page 53
- Podgorski, L., Chevet, B., Onic, L., and Merlin, A. (2000). Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20 :103–111.
Citée page 137
- Popineau, S., Rondeau-Mouro, C., Sulpice-Gaillet, C., and Shanahan, M. E. (2005). Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24) :10733–10740.
Citée pages 48, 52, 54, et 99
- Poussines, L. (2012). *Développement de nouveaux matériaux pour l'infusion de composites*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT), Tarbes, France.
Citée pages 34, 44, 111, et 165
- Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Bühlmann, P., and Affolter, C. (2000). *Structure determination of organic compounds*. Springer.
Citée page 34
- Préau, M. (2016). *Defect Management in Vacuum Bag Only Semipreg Processing of Co-bonded Composite Repairs*. PhD thesis, McGill University, Department of Mechanical Engineering, Montréal, Québec, Canada.
Citée pages 129 et 134
- Pupure, L., Doroudgarian, N., and Joffe, R. (2013). Moisture uptake and resulting mechanical response of biobased composites. I. constituents. *Polymer Composites*, 35(6) :1150–1159.
Citée pages 54 et 79

- Pérez-Pacheco, E., Cauich-Cupul, J. I., Valadez-González, A., and Herrera-Franco, P. J. (2013). Effect of moisture absorption on the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites. *Journal of Materials Science*, 48(5) :1873–1882. *Citée pages 54 et 68*
- Raju, K. S., Sowntharya, L., Lavanya, S., and Subasri, R. (2012). Effect of plasma pre-treatment on adhesion and mechanical properties of sol-gel nanocomposite coatings on polycarbonate. *Composite Interfaces*, 19(3-4) :259–270. *Citée page 186*
- Ramirez, F. A., Carlsson, L. A., and Acha, B. A. (2008). Evaluation of water degradation of vinylester and epoxy matrix composites by single fiber and composite tests. *Journal of Materials Science*, 43(15) :5230–5242. *Citée pages 47 et 54*
- Randall, N., Favaro, G., and Frankel, C. (2001). The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method. *Surface and Coatings Technology*, 137(2-3) :146–151. *Citée page 182*
- Ray, B. C. (2006). Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 :111–117. *Citée pages 54, 86, et 200*
- Rayleigh, L. (1892). On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34(211) :481–502. *Citée page 55*
- Ren, Y., Wang, C., and Qiu, Y. (2007). Influence of aramid fiber moisture regain during atmospheric plasma treatment on aging of treatment effects on surface wettability and bonding strength to epoxy. *Applied Surface Science*, 253(23) :9283–9289. *Citée page 165*
- Rhee, K., Park, S., Hui, D., and Qiu, Y. (2012). Effect of oxygen plasma-treated carbon fibers on the tribological behavior of oil-absorbed carbon/epoxy woven composites. *Composites Part B : Engineering*, 43(5) :2395–2399. *Citée page 186*
- Rhee, K. Y. and Yang, J.-H. (2003). A study on the peel and shear strength of aluminum/CFRP composites surface-treated by plasma and ion assisted reaction method. *Composites Science and Technology*, 63 :33–40. *Citée page 186*
- Riccardi, C. C. and Williams, R. J. J. (1986). A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(2) :3445–3456. *Citée page 41*
- Richard, P., Thomas, J., Landolt, D., and Gremaud, G. (1997). Combination of scratch-test and acoustic microscopy imaging for the study of coating adhesion. *Surface and coatings technology*, 91(1-2) :83–90. *Citée pages 182 et 183*
- Richaud, E. and Verdu, J. (2011). Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation. *Techniques de l'ingénieur*, (AM3151) :23. *Citée page 38*
- Richaud, E. and Verdu, J. (2012). Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation. *Techniques de l'ingénieur*, (AM3153) :18. *Citée page 38*
- Rives, B. (1999). *Adhérence de primaires aéronautiques sur oxydes d'aluminium*. Thèse de doctorat, Université Toulouse-III-Paul Sabatier. *Citée page 131*
- Robbins, M. O. and Joanny, J. F. (1987). Contact angles hysteresis on random surfaces. *Europhysics Letters*, 3(6) :729–735. *Citée page 156*

- Rocha, I., Raijmaekers, S., Van Der Meer, F., Nijssen, R., Fischer, H., and Sluys, L. (2017a). Combined experimental/numerical investigation of directional moisture diffusion in glass/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 151 :16–24. *Citée page 122*
- Rocha, I. B. C. M., Raijmaekers, S., Nijssen, R., Van Der Meer, F., and Sluys, L. J. (2017b). Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Composite Structures*, 174 :110–122. *Citée pages 113 et 125*
- Roirand, Q. (2018). *Modélisation multiéchelle du comportement et de l'endommagement de composites tissés 3D. Développement d'outils numériques d'aide à la conception des structures tissées*. Thèse de doctorat, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, Centre des Matériaux, École Nationale Supérieure des Mines de Paris. *Citée page 43*
- Rose, N., Le Bras, M., Delobel, R., Costes, B., and Henry, Y. (1993). Thermal oxidative degradation of an epoxy resin. *Polymer degradation and stability*, 42(3) :307–316. *Citée page 32*
- Roy, S., Lefebvre, D. R., Dillard, D. A., and Reddy, J. N. (1989). A Model for the Diffusion of Moisture in Adhesive Joints. Part III : Numerical Simulations. *The Journal of Adhesion*, 27(1) :41–62. *Citée page 55*
- Russell, A. and Bowers, C. (1992). Repairing delaminations with low viscosity epoxy resins. In *AGARD Conference Proceedings 530*, page 10, 74th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, Patras, Greece. AGARD, NATO. *Citée page 174*
- Russell, A. J. and Ferguson, J. S. (1994). Composite repair issues on the CF-18 Aircraft. In *AGARD Conference Proceedings 550*, volume 14, pages 1–8, 79th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel on "Composite Repair of Military Aircraft Structures", Sevilla, Spain. *Citée page 174*
- Sala, G. (2000). Composite degradation due to fluid absorption. *Composites Part B : Engineering*, 31(5) :357–373. *Citée pages 8 et 54*
- Schutze, A., Jeong, J., Babayan, S., Jaeyoung Park, Selwyn, G., and Hicks, R. (1998). The atmospheric-pressure plasma jet : a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6) :1685–1694. *Citée pages 134, 135, 136, 137, et 138*
- Scida, D., Aboura, Z., and Benzeggagh, M. (2002). The effect of ageing on the damage events in woven-fibre composite materials under different loading conditions. *Composites Science and Technology*, 62(4) :551–557. *Citée page 54*
- Scida, D., Assarar, M., Poilâne, C., and Ayad, R. (2013). Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. *Composites Part B : Engineering*, 48 :51–58. *Citée page 54*
- Selzer, R. and Friedrich, K. (1995). Influence of water up-take on interlaminar fracture properties of carbon fibre-reinforced polymer composites. *Journal of Materials Science*, 30 :334–338. *Citée pages 47 et 54*
- Shahidzadeh-Ahmadi, N., Arefi-Khonsari, F., and Amouroux, J. (1995). Characterization of the acid-base properties of NH₃ or O₂ plasma-treated polypropylene films and the effects of ageing. *Journal of Materials Chemistry*, 5(2) :229–236. *Citée page 158*
- Shao, T., Liu, F., Hai, B., Ma, Y., Wang, R., and Ren, C. (2017). Surface modification of epoxy using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge to accelerate surface charge

- dissipation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(3) :1557–1565. *Citée pages 139 et 140*
- Sharpe, L. H. and Schonhorn, H. (1963). *Chemistry Engineering News*, 15 :67. *Citée pages 131 et 132*
- Shen, C.-H. and Springer, G. S. (1976). Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of composite materials*, 10(1) :2–20. *Citée pages 49, 54, 55, 69, et 105*
- Shenton, M., Lovell-Hoare, M., and Stevens, G. (2001). Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(18) :2754. *Citée page 186*
- Shinozaki, D. and Lu, Y. (1997). Micro-indentation relaxation measurements in polymer thin films. *Journal of Electronic Materials*, 26(7) :852–858. *Citée page 224*
- Shirrell, C. D. and Halpin, J. (1977). Moisture absorption and desorption in epoxy composite laminates. In *Composite Materials : Testing and Design*, pages 514–528, West Conshohocken, Pennsylvanie, États-Unis. ed. J. Davis West, PA : ASTM International. *Citée page 55*
- Siau, S., Vervaet, A., Van Calster, A., Swennen, I., and Schacht, E. (2004). Epoxy polymer surface roughness modeling based on kinetic studies of wet chemical treatments. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8) :54–61. *Citée page 134*
- Simar, A. (2014). *Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice*. Thèse de doctorat, École nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, Institut Pprime, Poitiers, France. *Citée pages 54 et 98*
- Simar, A., Gigliotti, M., Grandidier, J.-C., and Ammar-Khodja, I. (2018). Decoupling of water and oxygen diffusion phenomena in order to prove the occurrence of thermo-oxidation during hygrothermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications. *Journal of Materials Science*, 53(16) :11855–11872. *Citée pages 86, 98, et 165*
- Simha, R. and Boyer, R. (1962). On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 37(5) :1003–1007. *Citée page 101*
- Sinchuk, Y., Pannier, Y., Antoranz-Gonzalez, R., and Gigliotti, M. (2019). Analysis of moisture diffusion induced stress in carbon/epoxy 3D textile composite materials with voids by μ -CT based Finite Element Models. *Composite Structures*, 212 :561–570. *Citée page 54*
- Smith, J. (1968). Basicity and complex formation. *The Amino Group (1968)*, pages 161–204. *Citée page 158*
- Smith, M. and March, J. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley Sons. *Citée page 158*
- Soles, C. L. and Yee, A. F. (2000). A Discussion of the Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(5) :792–802. *Citée pages 46, 48, et 60*

- Sourd, X. (2022). *Étude de l'usinage par jet d'eau abrasif de pièces multimatériaux de moteurs d'aéronefs en vue de leur réparation*. Thèse de doctorat, Université Toulouse-III-Paul-Sabatier, Institut Clément Ader (ICA), Toulouse, France. *Citée page 171*
- Sourd, X., Zitoune, R., Hejjaji, A., Salem, M., Crouzeix, L., and Lamouche, D. (2020). Multi-scale analysis of the generated damage when machining pockets of 3D woven composite for repair applications using abrasive water jet process : Contamination analysis. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 139 :106118. *Citée page 171*
- Stadtlander, D. M. (2013). Bond and stitch repair for delaminated composites. *Citée page 174*
- Startsev, O., Vapirov, Y. M., Deev, I., Yartsev, V., Krivonos, V., Mitrofanova, E., and Chubarova, M. (1987). Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic. *Mechanics of Composite Materials*, 22(4) :444–449. *Citée page 126*
- Steinmann, P., Tardy, Y., and Hintermann, H. (1987). Adhesion testing by the scratch test method : the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin solid films*, 154(1-2) :333–349. *Citée pages 182 et 212*
- Stone, R. H. (1987). Flight service evaluation of advanced composite ailerons on the L-1011 transport aircraft. NASA Contractor Report 178321, NASA, Langley Research Center, Hampton, Virginia, USA. *Citée page 7*
- Strobel, M., Walzak, M. J., Hill, J. M., Lin, A., Karbasheski, E., and Lyons, C. S. (1995). A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9(3) :365–383. *Citée pages 140, 141, 155, et 165*
- Su, C.-Y., Lin, C.-K., Lin, C.-R., and Lin, C.-H. (2006). Polymerization-like grafting of thermoplastic polyurethane by microwave plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 200(10) :3380–3384. *Citée pages 141 et 155*
- Sugiman, S. and Salman, S. (2019). Hygrothermal effects on tensile and fracture properties of epoxy filled with inorganic fillers having different reactivity to water. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(7) :691–714. *Citée page 54*
- Sugita, Y., Le, P.-T., and Saponara, V. L. (2007). Effect of jet fuel, hydraulic fluid, water on performance of carbon/epoxy lap-joints. Technical report. *Citée page 8*
- Sugita, Y., Winkelmann, C., and La Saponara, V. (2010). Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 70(5) :829–839. *Citée page 54*
- Suzuki, T., Oki, Y., Numajiri, M., Miura, T., and Kondo, K. (1996). Free-volume characteristics and water absorption of novolac epoxy resins investigated by positron annihilation. *Polymer*, 37(14) :3025–3030. *Citée page 54*
- Tang, X., Whitcomb, J. D., Li, Y., and Sue, H.-J. (2005). Micromechanics modeling of moisture diffusion in woven composites. *Composites Science and Technology*, 65(6) :817–826. *Citée page 64*
- Tangena, A., Franklin, S., and Franse, J. (1989). Scratch tests on hard layers. *Mechanics of coatings*, pages 169–174. *Citée pages 181 et 217*
- Tchalla, T. S. (2017). *Durabilité d'assemblages métal/élastomère en milieu marin*. Thèse de doctorat, Université Bretagne-Loire, IFREMER - Laboratoire Comportement des Structures en Mer (ENSTA Bretagne), Boulogne-sur-Mer. *Citée pages 93, 94, 95, et 98*

- Tcharkhtchi, A., Bronnec, P., and Verdu, J. (2000). Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15) :5777–5785. *Citée pages 53, 54, 86, 93, 96, 101, et 165*
- Tendero, C. (2005). *Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et des Traitements de Surfaces, Limoges. *Citée page 138*
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., and Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas : A review. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 61(1) :2–30. *Citée pages 135, 137, et 139*
- Terpilowski, K., Wiącek, A. E., and Jurak, M. (2018). Influence of nitrogen plasma treatment on the wettability of polyetheretherketone and deposited chitosan layers. *Advances in Polymer Technology*, 37(6) :1557–1569. *Citée page 139*
- Thunga, M. (2013). Low viscosity cyanate ester resin for the injection repair of hole-edge delaminations in bismaleimide/carbon fiber composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 52 :31–37. *Citée pages 174 et 175*
- Thévenin, R. (2006). *Composites @ Airbus Maintenance & Repairs Validations*. *Citée page 170*
- Tian, W. and Hodgkin, J. (2010). Long-term aging in a commercial aerospace composite sample : Chemical and physical changes. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5) :2981–2985. *Citée page 7*
- Torres, M. and Plissonneau, B. (1986). *Repair of Helicopter Composite Structure : Techniques and Substantiations*. Rapport technique ADP005165, Aérospatiale Division Hélicoptères, Marignane, France. *Citée page 171*
- Tsai, Y., Bosze, E., Barjasteh, E., and Nutt, S. (2009). Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites. *Composites Science and Technology*, 69(3-4) :432–437. *Citée pages 54 et 92*
- Tserpes, K., Moutsompegka, E., Schlag, M., Brune, K., Tornow, C., Reguero Simón, A., and Ecault, R. (2021). Characterization of pre-bond contamination and aging effects for CFRP bonded joints using reference laboratory methods, mechanical tests, and numerical simulation. In *Adhesive Bonding of Aircraft Composite Structures*, pages 51–117. Springer, Cham. *Citée page 224*
- Tsotsis, T. (2012). Considerations of failure mechanisms in polymer matrix composites in the design of aerospace structures. In *Failure Mechanisms in Polymer Matrix Composites*, pages 227–278. Elsevier. *Citée pages 8, 63, et 93*
- Turunen, M. P., Marjamäki, P., Paajanen, M., Lahtinen, J., and Kivilahti, J. K. (2004). Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface. *Microelectronics Reliability*, 44(6) :993–1007. *Citée page 179*
- Ugarte, M. D., Militino, A. F., and Arnholt, A. T. (2008). *Probability and Statistics with R*. CRC press. *Citée page 57*
- Vallet, M. (1988). *Matériaux macromoléculaires*. *Citée pages 131 et 132*

- Van Deynse, A., Cools, P., Leys, C., de Geyter, N., and Morent, R. (2015). Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet : Influence of applied power and flow rate. *Applied Surface Science*, 328 :269–278. *Citée page 141*
- Van Krevelen, D. W. (2009). *Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, 4th edition edition. *Citée pages 46, 60, et 70*
- Vandencastele, N. and Reniers, F. (2004). Surface characterization of plasma-treated ptfе surfaces : an oes, xps and contact angle study. *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(8) :1027–1031. *Citée page 165*
- Vanlandingham, M. R., Eduljee, R. F., and Gillespie, J. W. (1999). Moisture diffusion in epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(5) :787–798. *Citée page 54*
- Venkataraman, S., Kohlstedt, D., and Gerberich, W. (1992). Microscratch analysis of the work of adhesion for Pt thin films on NiO. *Journal of materials research*, 7(5) :1126–1132. *Citée page 183*
- Venkataraman, S. K., Nelson, J. C., Hsieh, A. J., Kohlstedt, D. L., and Gerberich, W. W. (1993). Continuous microscratch measurements of thin film adhesion strengths. *Journal of adhesion science and technology*, 7(12) :1279–1292. *Citée page 183*
- Verdu, J. (2000). Action de l’eau sur les plastiques. *Techniques de l’ingénieur*, (AM3165) :1–11. *Citée pages 38, 46, 51, 60, 62, 92, et 96*
- Verge, P., Toniazzo, V., Ruch, D., and Bomfim, J. A. (2014). Unconventional plasticization threshold for a biobased bisphenol-A epoxy substitution candidate displaying improved adhesion and water-resistance. *Industrial Crops and Products*, 55 :180–186. *Citée page 54*
- Vergheese, K., Haramis, J., Patel, S., Senne, J., Case, S., and Lesko, J. (2001). Enviro-mechanical durability of polymer composites. *Long term durability of structural materials*, pages 121–132. *Citée page 54*
- Villar Montoya, M. (2018). *Procédé de soudage laser de polymères haute performance : établissement des relations entre les paramètres du procédé, la structure et la morphologie du polymère et les propriétés mécaniques de l’assemblage*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Laboratoire Génie de Production (INP-ENIT). *Citée page 72*
- Vodicka, R., Nelson, B., van der Berg, J., and Chester, R. (1999). Long-term environmental durability of F/A-18 composite material. Technical report DSTO-TR-0826, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, Australia. *Citée pages 7, 38, et 54*
- Voyutskii, S. S. (1963). Autohesion and adhesion of high polymers. *Polymers reviews*, 4. *Citée page 131*
- Wade, G. A., Cantwell, W. J., and Pond, R. C. (2000). Plasma surface modification of glass fibre-reinforced Nylon-6, 6 thermoplastic composites for improved adhesive bonding. *Interface science*, 8(4) :363–373. *Citée page 186*
- Wake, W. (1978). Theories of adhesion and uses of adhesives : a review. *Polymer*, 19(3) :291–308. *Citée page 176*

- Wan, Y., Wang, Y., Huang, Y., He, B., and Han, K. (2005). Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36(8) :1102–1109. *Citée pages 65 et 66*
- Wan, Y., Wang, Y., Huang, Y., Luo, H., He, F., and Chen, G. (2006). Moisture absorption in a three-dimensional braided carbon/Kevlar/epoxy hybrid composite for orthopaedic usage and its influence on mechanical performance. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(9) :1480–1484. *Citée page 54*
- Wan, Y. Z., Wang, Y. L., Cheng, G. X., and Han, K. Y. (2002). Three-dimensionally braided carbon fiber-epoxy composites, a new type of material for osteosynthesis devices. I. Mechanical properties and moisture absorption behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(5) :1031–1039. *Citée page 54*
- Wang, C. H. and Gunnion, A. J. (2008). On the design methodology of scarf repairs to composite laminates. *Composites Science and Technology*, 68(1) :35–46. *Citée page 129*
- Wang, M., Xu, X., Ji, J., Yang, Y., Shen, J., and Ye, M. (2016). The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. *Composites Part B : Engineering*, 107 :1–8. *Citée pages 54 et 125*
- Wang, M.-J., Chang, Y.-I., and Poncin-Epaillard, F. (2005). Acid and basic functionalities of nitrogen and carbon dioxide plasma-treated polystyrene. *Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 37(3) :348–355. *Citée pages 119 et 164*
- Weitsman, Y. (2006). Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(4) :617–623. *Citée pages 51, 62, 86, et 93*
- Weitsman, Y. J. (2012). Diffusion models. In *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*, pages 69–94. Springer US, New York. *Citée pages 51 et 64*
- Weitsman, Y. J. and Guo, Y.-J. (2002). A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites. *Composites Science and Technology*, 62(6) :889–908. *Citée page 54*
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994. *Citée page 152*
- White, J. and Turnbull, A. (1994). Weathering of polymers : mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of materials science*, 29(3) :584–613. *Citée page 8*
- Williams, T. S., Yu, H., Yeh, P.-C., Yang, J.-M., and Hicks, R. F. (2014). Atmospheric pressure plasma effects on the adhesive bonding properties of stainless steel and epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 48(2) :219–233. *Citée pages 140 et 186*
- Wolter, N., Beber, V. C., Yokan, C. M., Storz, C., Mayer, B., and Koschek, K. (2021). The effects of manufacturing processes on the physical and mechanical properties of basalt fibre reinforced polybenzoxazine. *Composites Communications*, 24 :100646. *Citée page 67*
- Wong, K. J. (2014). *Moisture absorption characteristics and effects on mechanical behaviour of carbon/epoxy composite : application to bonded patch repairs of composite structures.*

- Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Laboratoire DRIVE ISAT, Nevers, France.
Citée pages 53, 54, et 189
- Wu, S. (1992). Secondary relaxation, brittle–ductile transition temperature, and chain structure. *Journal of applied polymer science*, 46(4) :619–624. *Citée page 21*
- Xiao, G., Delamar, M., , and Shanahan, M. (1997). Irreversible interactions between water and dgeba/dda epoxy resin during hygrothermal aging. *Journal of applied polymer science*, 65(3) :449–458. *Citée pages 38, 119, 164, 165, et 166*
- Xiao, G. and Shanahan, M. (1998a). Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(2) :363–369. *Citée pages 53, 86, et 125*
- Xiao, G. and Shanahan, M. (1998b). Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39(14) :3253–3260. *Citée pages 54, 86, 96, et 165*
- Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., and Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites : A review. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(7) :806–819. *Citée pages 63 et 86*
- Yahiaoui, M., Chabert, F., Paris, J.-Y., Nassiet, V., and Denape, J. (2019). Friction, acoustic emission, and wear mechanisms of a PEKK polymer. *Tribology International*, 132 :154–164. *Citée pages 182 et 212*
- Yahiaoui, M., Marconnet, M., Jlaiel, K., Paris, J.-Y., and Denape, J. (2021). Acoustic emission characterization of transgranular cracks in WC–Co cemented carbides during a one-way scratch. *Tribology Letters*, 69(4) :1–8. *Citée pages 182 et 212*
- Yan, L. and Chouw, N. (2015). Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering applications. *Construction and Building Materials*, 99 :118–127. *Citée page 54*
- Yuan, Y. and Zhou, C.-w. (2016). Meso-Scale Modeling to Characterize Moisture Absorption of 3D Woven Composite. *Applied Composite Materials*, 23(4) :719–738. *Citée pages 54 et 65*
- Yıldırım Erbil, H. (2006). Contact Angle of Liquid Drops on Solids. In *Surface Chemistry : Of Solid and Liquid Interfaces*, pages 308–337. Wiley-Blackwell. *Citée page 24*
- Zafar, A., Bertocco, F., Schjødt-Thomsen, J., and Rauhe, J. (2012). Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites. *Composites Science and Technology*, 72(6) :656–666. *Citée pages 54 et 67*
- Zainuddin, S., Hosur, M., Zhou, Y., Kumar, A., and Jeelani, S. (2009). Durability studies of montmorillonite clay filled epoxy composites under different environmental conditions. *Materials Science and Engineering : A*, 507(1-2) :117–123. *Citée page 54*
- Zanni-Deffarges, M. P. and Shanahan, M. E. R. (1995). Diffusion of water into an epoxy adhesive : comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15(3) :137–142. *Citée page 188*
- Zeng, W., Du, Y., Xue, Y., and Frisch, H. L. (2006). Solubility parameters. In Mark, J. E., editor, *Physical properties of polymers handbook*, pages 289–305. Springer, New York, 2nd edition. *Citée page 70*

- Zhang, G., Pitt, W. G., Goates, S. R., and Owen, N. L. (1994). Studies on oxidative photodegradation of epoxy resins by IR-ATR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(4) :419–427. *Citée page 98*
- Zhou, J. and Lucas, J. (1995). The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 53(1) :57–64. *Citée pages 53, 54, 64, 86, 93, et 111*
- Zhou, J. and Lucas, J. P. (1999a). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I : the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40(20) :5505–5512. *Citée pages 47 et 54*
- Zhou, J. and Lucas, J. P. (1999b). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II : variations of glass transition temperature. *Polymer*, 40(20) :5513–5522. *Citée page 126*

Résumé — Ce travail vise à étudier les conséquences du vieillissement hygrothermique sur la réparation collée de matériaux composites tissés 3D carbone/époxy, qui constituent les aubes fans du moteur CFM LEAP. Dans un contexte d'introduction massive de pièces en matériaux composites à matrice organique dans les moteurs d'avions, la maîtrise de leur réparation, notamment par collage, devient essentielle et prend de l'essor. L'optimisation de ces réparations collées est rendue possible par l'utilisation de traitements de surface, comme le traitement plasma atmosphérique dont l'intérêt a déjà été prouvé. Cependant, ces pièces en composite sont sensibles aux conditions climatiques dans lesquelles elles évoluent, notamment la chaleur et l'humidité, et subissent de ce fait des dégradations. La première étape de ce travail a permis de mettre en lumière les paramètres influençant la diffusion d'humidité via une étude statistique. Par la suite, l'analyse des effets vieillissement hygrothermique sur les matériaux composites tissés 3D a mis en évidence des altérations physico-chimiques, massiques et surfaciques, telles que la migration de particules, un lessivage de la matrice, ou l'apparition de fissures, ce qui va affecter l'efficacité des collages. L'utilisation du plasma atmosphérique sur le matériau vieilli a montré un effet désorbant sur les surfaces et des niveaux d'oxydation semblables à ceux des surfaces neuves traitées au plasma, ce qui pourrait permettre d'activer chimiquement la surface en vue d'un collage et de restaurer certaines de ses propriétés. La caractérisation mécanique via des tests d'adhérence des assemblages matériau composite vieilli/colle a montré une nette amélioration de la résistance mécanique suite à l'utilisation du traitement de surface par plasma.

Mots clés : Matériau composite tissé 3D, vieillissement hygrothermique, vieillissement pré-collage, réparation collée, plasma atmosphérique, adhérence.

Abstract — This work aims to study the consequences of hygrothermal ageing on the bonded repair of 3D woven carbon/epoxy composite materials, which constitute the fan blades of the CFM LEAP engine. In the context of massive introduction of polymer matrix composite material parts in aircraft engines, the control of their repair, especially by bonding, becomes essential and is taking off. The optimisation of these bonded repairs is enabled thanks to surface treatments, such as atmospheric plasma treatment, which has already proved its worth. However, these composite parts are sensitive to the climatic conditions in which they are exposed, especially heat and humidity, and are therefore subject to degradation. The first step of this work was to highlight the parameters influencing the humidity diffusion via a statistical study. Subsequently, the analysis of hygrothermal ageing effects on 3D woven composites revealed bulk and surface physicochemical alterations, such as particle migration, matrix leaching, and cracks development, which will affect the bonding effectiveness. The use of atmospheric plasma treatment on aged material has shown a desorbing effect on surfaces and similar levels of oxidation to new plasma-treated surfaces, which could allow the surface to be chemically activated for bonding and restore some of its properties. Mechanical characterisation via adhesion tests of the aged composite/adhesive assemblies showed a significant improvement in mechanical strength following plasma surface treatment.

Keywords : 3D woven composite material, hygrothermal ageing, pre-bond ageing, bonded repair, atmospheric plasma, adherence.
