



**HAL**  
open science

## Etude de la fissuration d'un revêtement polymère dédié à la fonctionnalisation de réservoirs composites

Yann Accettura, Christophe Bois, Jean-Christophe Wahl, Djamel-Edine Edine  
Yagoubi, Tanguy Briand

### ► To cite this version:

Yann Accettura, Christophe Bois, Jean-Christophe Wahl, Djamel-Edine Edine Yagoubi, Tanguy Briand. Etude de la fissuration d'un revêtement polymère dédié à la fonctionnalisation de réservoirs composites. JNC23: Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606781

**HAL Id: hal-04606781**

**<https://hal.science/hal-04606781v1>**

Submitted on 10 Jun 2024

**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.

# Etude de la fissuration d'un revêtement polymère dédié à la fonctionnalisation de réservoirs composites

## *Study of the cracking of a polymer coating dedicated to the functionalization of composite tanks*

Y. Accettura<sup>[1,2,3]</sup>, C. Bois<sup>[1,2]</sup>, J-C.Wahl<sup>[1,2]</sup>, J. El Yagoubi<sup>[1,2]</sup> and T.Briand<sup>[3]</sup>

1 : Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, I2M, UMR R295, F-33400, Talence, France  
e-mail : yann.accettura@u-bordeaux.fr et christophe.bois@u-bordeaux.fr

2 : Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, Bordeaux INP, HESAM Université, I2M, UMR 5295, F-33400, Talence, France

3 : CMP Composites,  
37 Impasse du Taillan, 33320 Eysines, France  
e-mail : yann.accettura@cmpcomposites.fr et [tanguy.briand@cmpcomposites.fr](mailto:tanguy.briand@cmpcomposites.fr)

### Résumé

L'allègement des structures spatiales est un enjeu crucial, indissociable de la réduction des coûts de production et du développement durable. La conception de réservoirs de stockage réutilisables tout-composite sans liner répond à ces exigences. Pour autant, la recherche de solutions technologiques séparant les fonctions d'étanchéité et de résistance mécanique des réservoirs composites permettrait une réduction significative du rapport coût/performance des lanceurs. De plus, l'utilisation de propergols particuliers peut provoquer des incompatibilités chimiques avec le réservoir [1], entraînant la défaillance des systèmes de stockage. Ainsi, cette étude vise à fonctionnaliser le stratifié composite par un dépôt interne polymère permettant d'annihiler l'effet de la fissuration transverse sur la perméabilité [2]–[4]. Cette fonctionnalisation induirait une diminution de la masse du réservoir en supprimant les plis de composite nécessaire à l'étanchéité. Le système étudié est un stratifié constitué de plis à matrice thermodurcissable et fibres de carbone revêtu par un polymère inerte en surface interne dédié au stockage d'ergols cryogéniques. Un protocole de fabrication a été mis en place pour obtenir des éprouvettes droites représentatives de structures tubulaires bobinées. L'étude vise à caractériser la fissuration transverse du composite et son transfert à travers le revêtement. Des essais avec suivi microscopique du processus de fissuration sous chargement thermomécanique ont été réalisés pour analyser les scénarios d'endommagement l'origine des fuites.

### Abstract

The lightening of space structures is a crucial issue, inseparable from the reduction of production costs and sustainable development. The design of reusable all-composite storage tanks without liner meets these requirements. The search for technological solutions that separate the sealing from the mechanical strength of composite tanks would significantly reduce the cost/performance ratio of launchers. Moreover, the use of particular propellants can cause chemical incompatibilities with the tank [1], leading to the failure of the storage systems. A study is envisaged on a functionalized polymer internal deposit to stop transverse cracking [2]–[4]. This polymer would have a dual functionality: stopping the crack prematurely and reducing mass by eliminating the composite plies used for sealing. Thus, the coating has an ambivalent effect on permeability. The system studied is a thermoset laminate with an inert polymer on the surface. A fabrication protocol was set up to obtain straight specimens representative of tubular structures. The study aims at characterizing the transverse cracking of the composite and its transfer through the coating. Tests with microscopic monitoring of the cracking process under thermomechanical loading were carried out to analyze the transverse cracks at the origin of the leaks.

**Mots Clés :** Perméabilité, Couche barrière, Composite, endommagement

**Keywords:** Permeability, Barrier layer, Composite, Damage

## 1. Introduction

Avec l'émergence de nombreux acteurs, le secteur spatial est devenu extrêmement concurrentiel, favorisant ainsi l'avancement de nouvelles technologies. Comme pour les autres secteurs d'activités du transport, l'allègement des structures, la réduction des coûts de production, ainsi que le développement durable constituent des défis majeurs. Par ailleurs, le concept de lanceur réutilisable, qui était considéré comme une utopie il y a dix ans, est aujourd'hui devenu une réalité

tangible. En combinant cette technologie avec l'utilisation de matériaux plus facilement recyclables et l'adoption de méthodes d'industrialisation robustes qui limitent les déchets et les besoins en ressources énergétiques, le secteur spatial peut aspirer à atteindre les mêmes normes environnementales élevées que d'autres secteurs tels que l'automobile et l'aéronautique.

Les acteurs industriels cherchent en permanence des solutions innovantes pour améliorer les performances, et les réservoirs de carburant offrent un potentiel d'amélioration considérable. Un coefficient, exprimé par la formule  $(\text{Pression} \times \text{Volume}) / \text{Masse}$  (en bar.L.kg-1), est utilisé pour comparer les performances mécaniques entre différents types de réservoirs [5]. Actuellement, selon ce coefficient, les réservoirs en composite avec liner polymère, dit de type IV, présentent une amélioration de performance de +278 % par rapport aux réservoirs en aluminium de type I. Cependant, le développement des réservoirs en composite sans liner, dit de type V, pourrait encore accroître ce gain à condition de pallier à certaines limitations actuelles.

Une des solutions envisagées serait d'avoir recours à l'utilisation d'un revêtement interne. Ce dernier, à la différence d'un liner, est bien plus fin et n'est pas structurant pour le réservoir. En effet, un liner est souvent épais de l'ordre de quelques millimètres et est structurant pour l'ensemble, alors qu'un revêtement interne n'est qu'une couche qui se fixe sur la surface. Ce revêtement permettrait de séparer la fonction structurelle de la fonction d'étanchéité des réservoirs composites, et d'offrir également une solution aux problèmes d'incompatibilité entre les matériaux composites et les ergols cryogéniques tels que l'oxygène liquide. Cela ouvre la voie à de nouvelles possibilités et permet de repousser les limites actuelles de performance des réservoirs composites dans le secteur spatial.

Cette étude se propose d'établir une liste de critères à caractère industriel pour choisir un revêtement adéquat afin de caractériser ses propriétés mécaniques en fonction de la température. La plage de température des caractérisations mécaniques s'étale de l'ambiante (20°C) aux températures de l'azote liquide (-196°C). Dans un premier temps, les critères de sélection et les différents revêtements seront exposés. Le comportement du revêtement sélectionné pour l'étude sera ensuite étudié seul, puis sur son substrat composite pour analyser notamment les modes d'endommagement. Enfin, le rôle du revêtement dans l'étanchéité est discuté à la lumière de ces résultats, puis des perspectives sont proposées.

## **2. Sélection du revêtement et comportement mécanique du matériau du revêtement**

### **2.1 Critères de sélection**

Étant donné le fort contexte industriel de cette étude, il est nécessaire de prendre en compte certaines contraintes liées aux réglementations et aux besoins associés. La législation concernant les produits potentiellement dangereux évolue au fil du temps, et ces considérations ne peuvent être ignorées. Depuis le décret européen de 2009 sur les produits cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR), de nombreux produits ont vu leur composition évoluer ou ont été remplacés par des alternatives. Cette réglementation a un impact majeur sur les industries chimiques et plastiques, et elle continuera d'évoluer dans les années à venir. Il est donc essentiel pour les industries de se conformer à la réglementation. Nos produits doivent répondre aux critères de la législation, en tenant notamment compte de son évolution. Ils ne doivent pas être CMR, ni le devenir dans les années à venir.

Dans une perspective industrielle, il est essentiel que le produit utilisé puisse être adapté aux cadences de production industrielle, en présentant une adaptabilité notable pour son processus de dépôt au sein du réservoir. Le stockage de fluides cryogéniques se situe dans des plages de températures allant jusqu'à -269°C. Dans cette étude, on cible une plage de température d'utilisation comprise entre +60°C et -196°C (oxygène liquide), mais les analyses pourront servir à

terme à des pages de température plus larges. Ainsi, la température de transition vitreuse du revêtement et de la matrice du composite doit être supérieure ou égale à 60°C.

Pour repousser les seuils de création de point de fuite, et au regard des résultats de la littérature [4], le revêtement doit présenter une grande ductilité sur la plage de température et notamment à très basse température.

En résumé le revêtement doit répondre aux critères suivants :

- Ne pas être CMR ou le devenir
- Avoir une mise en œuvre compatible avec une production en moyenne série
- Avoir une température de transition vitreuse  $\geq 60^\circ\text{C}$
- Avoir une grande ductilité sur la plage de température  $+60^\circ\text{C}$  à  $-196^\circ\text{C}$

Un ensemble de 7 produits candidats a été retenu pour être testé sur la base de ces critères, des fiches techniques et des échanges avec différents fournisseurs (Tab. 1). Par souci de confidentialité, les noms des produits ont été anonymisés. Les 5 premiers sont des époxydes. Les tests ont principalement consisté à réaliser des essais de traction uni-axiaux à différentes températures, allant de 20°C à -196°C. Suite à une première série d'essais, le ?? est apparu comme la meilleure option à étudier selon nos critères de sélection.

Les moyens expérimentaux ainsi que les résultats sont détaillés dans la suite pour le matériau retenu. Des essais supplémentaires ont été réalisés pour compléter les informations manquantes de certaines fiches techniques

Un tableau résume les avantages et les inconvénients des systèmes.

Nom	E1	E2	E3	E4	C1	E5	EC1
Type	Époxyde	Époxyde	Époxyde	Époxyde	Cyanate	Époxyde	Epoxyde-Cyanate
Avantages	TV* >120°C	Process industriel	Ductile			Ductile	Ductile TV*=60°C
Inconvénients	Process industriel  CMR	Fragile	TV*<60°C	TV*<60°C	Fragile	TV*<60°C	

Tab. 1. Tableau de sélection des systèmes

\* Transition vitreuse

## 2.2 Comportement du revêtement sélectionné de l'ambiante aux températures cryogéniques

Le comportement mécanique du TP a été évalué sur la plage de température correspondant à son utilisation potentielle à l'aide d'éprouvettes de traction uni-axiale. Les essais sont réalisés à l'intérieur d'une enceinte climatique à vitesse de déplacement imposée. Les éprouvettes de traction (voir Figure 1) sont fabriquées avec un moule d'éprouvette haltère par coulée, uniquement avec le matériau de revêtement, et possèdent une longueur utile de 90 mm. Elles sont instrumentées avec des jauges de déformation.



Fig. 1. Photo d'éprouvettes de traction de résine pure, de deux systèmes différents

Les figures 2 et 3 montrent les courbes de comportement du polymère EC1 en traction uni-axiale à différentes températures :

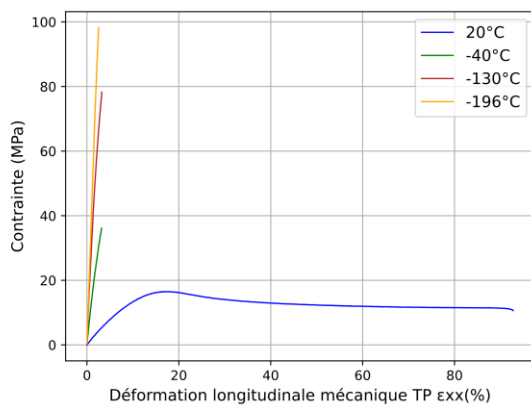


Fig. 2(a) Courbes contrainte déformation Complètes

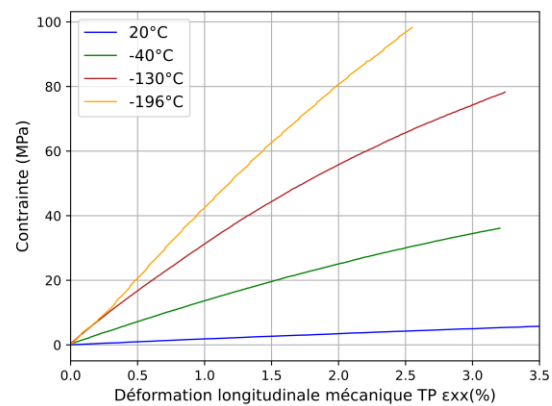


Fig. 2(b) Courbes contrainte déformation entre 0 et 3,5 % de déformation

Comme beaucoup de polymères le comportement du revêtement sélectionné est très affecté par la température [6]–[8]. Il passe d'un comportement fortement ductile à un comportement plutôt fragile, cependant il maintient un allongement à rupture conséquent (>1%) pour des très basses températures, ce qui n'a pas été observé sur les matériaux concurrents.

### 3. Méthodes d'essai pour l'étude de l'endommagement du composite et son revêtement

#### 3.1 Eprouvettes et montage expérimental

Le substrat qui servira de support à notre revêtement est un composite à matrice thermosensible renforcé avec de la fibre de carbone. La stratification choisie pour le substrat est une stratification simple représentative de couches de protection que l'on peut retrouver dans certains réservoirs, elle se compose de 4 plis empilés comme suit  $[90^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ]$ . La fabrication du substrat est réalisée par drapage puis infusion de tissus bi-biais d'un grammage de  $800 \text{ g/m}^2$ . Ce grammage permet une épaisseur de pli conséquente d'environ  $400 \text{ micromètres}$ , ce qui facilite l'apparition d'un endommagement par fissuration transverse. Le revêtement est déposé à l'aide de contreplaqué de coulée, conduisant à une épaisseur d'environ  $400 \text{ micromètres}$ . Une microscopie de l'éprouvette est également présentée à la figure 3.

Pour générer l'endommagement du composite, nous exposons nos éprouvettes à un chargement uni-axial permettant de créer de l'endommagement, notamment dans notre cas, de la fissuration transverse au sein du composite. Le banc d'essais utilisé pour la caractérisation mécanique est présenté dans la figure 3.

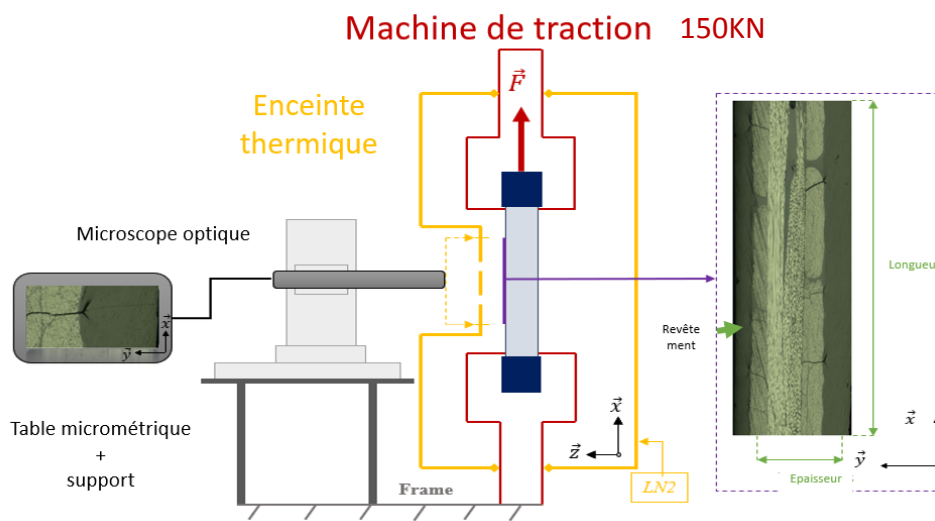


Fig. 3. Montage expérimental pour le suivi de la fissuration de composites revêtus sous chargement mécanique dans une enceinte thermique

### 3.2 Principe d'essai

Les chargements se feront par palier, comme illustré dans la figure 4. A chaque palier, la traverse de la machine est immobilisée et la tranche de l'éprouvette est observée pour visualiser son niveau d'endommagement. On pourra alors repérer et compter les fissures apparues afin d'en déduire les cinétiques d'endommagements.

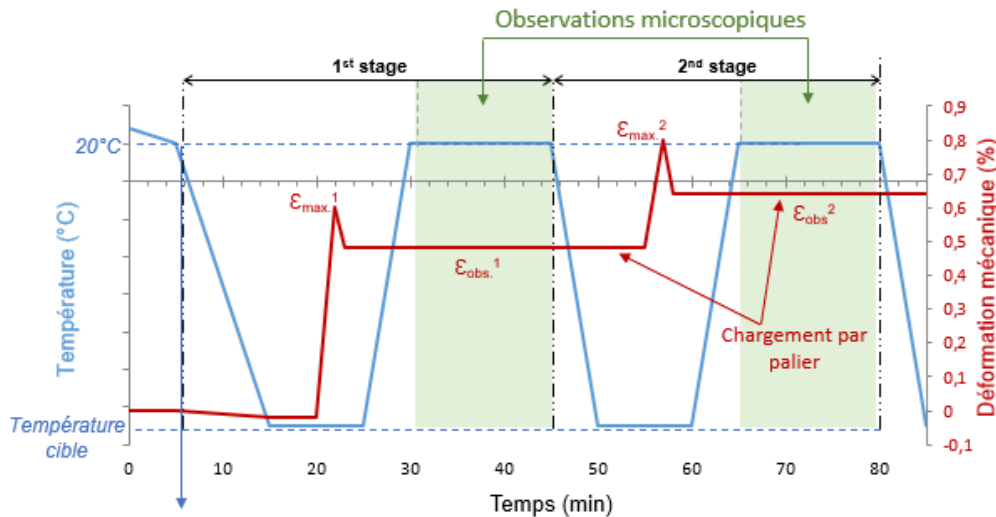


Fig. 4. Principe de chargement mécanique par palier

L'objectif de l'essai est d'observer, à l'ambiante puis pour les basses températures, la morphologie des fissures créées et de mesurer les niveaux de chargement associés. En particulier, il s'agit d'analyser la propagation des fissures transverses du composite à travers le revêtement. Ce principe d'essai a été mis en place dans [9] et repris pour des travaux dans [10].

## 4. Résultats

### 4.1 Endommagement à température ambiante

Le suivi de l'endommagement à température ambiante révèle un processus de fissuration complexe au sein du revêtement, en effet ce dernier survient dès lors qu'une fissure transverse s'amorce au sein du composite stratifié. Ce transfert est observé figure 5 à 0,7% de déformation. Il y a un effet d'interactions entre le composite et le revêtement. Ce phénomène se retrouve sur la totalité de la longueur observée. La fissure au sein du composite stratifié est comme expliqué précédemment traversante au sein du pli du composite. L'interaction engendrée entre la fissure du composite et le revêtement provoque une fissure se séparant en deux branches distinctes dans ce dernier. Cette fissuration ne traverse pas le revêtement dans son épaisseur totale mais s'arrête au sein de celui-ci, on peut observer ce phénomène sur la Fig.5. En augmentant le chargement via notre méthodologie de chargement incrémental, on observe que les branches de la fissure s'ouvrent et progressent. Au dernier palier de chargement avant rupture nous observons que l'ensemble des fissures ayant cette forme de « V » (Fig.5) ne traverse pas l'entièreté de l'épaisseur du revêtement. Il est important de noter que les fissures créées dans le revêtement sont toutes engendrées par une fissure du composite et qu'il n'y a aucune fissure dans le revêtement sans fissures dans le composite.

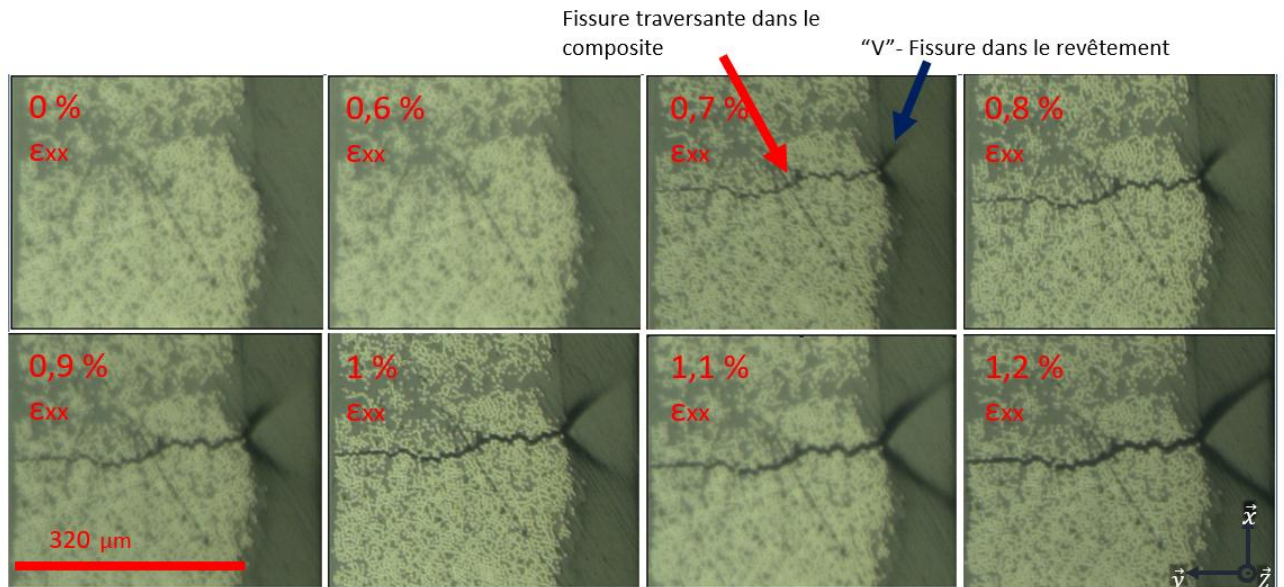


Fig. 5. Formation d'une fissure transverse dans le composite et propagation dans le revêtement en forme de "V" au cours d'un essai de traction à température ambiante

#### 4.2 Endommagement à -130°C

À basse température, la cinétique d'endommagement du stratifié est décalée, ce phénomène est observé notamment dans l'étude [11]. Comme prévu, à des températures froides, la morphologie de l'endommagement au sein du stratifié reste inchangée, c'est-à-dire une fissuration transverse droite dans le composite. Cependant, contrairement aux essais à température ambiante, les fissures à travers le revêtement restent droites et traversantes, comme illustré dans la figure 6.

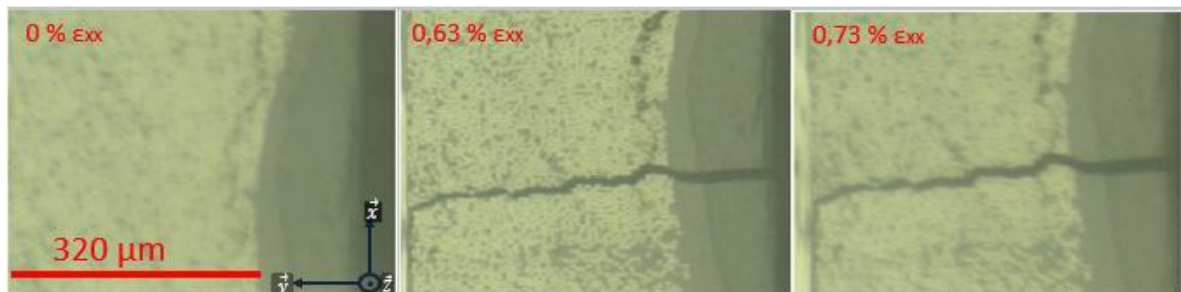


Fig. 6 Formation d'une fissure transverse dans le composite et propagation dans le revêtement au cours d'un essai de traction à -130°C

### 5. Synthèse et perspectives

#### 5.1 Synthèse

À température ambiante, les essais effectués sur les éprouvettes témoins (sans revêtement) ont démontré que celui-ci n'avait aucun impact sur l'amorçage et la cinétique de fissuration du composite. Cependant, dès que le revêtement est ajouté, on constate que sa présence permet d'arrêter la fissuration transverse. La morphologie des fissures observées diffère de celle du composite et présente deux branches distinctes. Ce type de fissuration empêche la propagation des fissures à travers toute l'épaisseur de l'éprouvette, composée à la fois du composite et du revêtement, ce qui le rend particulièrement intéressant pour les applications visées. À température ambiante, le matériau exhibe un comportement mécanique très ductile, avec une grande capacité d'allongement avant rupture. Le matériau choisi pour jouer le rôle de revêtement présente des



caractéristiques intéressantes pour l'objectif final. Les résultats obtenus à température ambiante sont encourageants, et l'apparition de fissures dans le revêtement en même temps que dans le composite ne semble pas constituer une limitation pour les applications visées.

À  $-130^{\circ}\text{C}$ , le comportement du revêtement est beaucoup moins ductile et sa déformation à rupture est également réduite. En revanche, celle-ci reste supérieure à 1%. Sur le composite revêtu, l'endommagement du revêtement devient quant à elle une fissuration droite et traversante, ce qui ne permet pas de répondre aux besoins.

À  $-196^{\circ}\text{C}$ , aucun résultat n'a encore pu être obtenu pour l'instant. Un décollement du revêtement de son substrat a été observé en raison probablement de l'état de surface du composite, ainsi qu'aux contraintes d'origine thermique liées à la différence de coefficient de dilatation entre le composite et le revêtement. De plus, la présence de bords libres sur les éprouvettes droites semble être impactante car l'apparition des décollements du revêtement se situe en premier lieu sur les bords.

## 5.2 Perspectives

Les problèmes de décollement du revêtement semblent être récurrents lors de l'exposition à de basses températures. Pour remédier aux phénomènes de décollement en lien avec les bords libres, la solution envisagée consiste à réaliser des éprouvettes tubulaires sollicitées en pression interne, qui seront plus représentatives des structures de réservoirs et permettront également de réaliser des mesures de perméabilité. Ces dernières seront testées dans les mêmes conditions que les éprouvettes droites. Des tronçons seront coupés dans les tubes pour visualiser le processus d'endommagement après chargement thermomécanique.

## Références

- [1] N. Liu *et al.*, « Progress in research on composite cryogenic propellant tank for large aerospace vehicles », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 143, p. 106297, avr. 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106297.
- [2] F. Hugot et É. Abgrall, « Étude statistique de la fissuration des revêtements et modélisation du comportement mécanique de films déposés sur des substrats Inox 316L », *Mécanique & Industries*, vol. 9, n° 3, p. 177- 182, mai 2008, doi: 10.1051/meca:2008023.
- [3] S. Takeda, T. Yokozeki, et T. Ogasawara, « Damage monitoring of polymer-lined carbon fibre-reinforced plastic using small-diameter fibre Bragg grating sensors », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 34, n° 6, p. 454- 462, mars 2015, doi: 10.1177/0731684415573813.
- [4] Yokozeki T., Yamagata T., et Ogasawara T., « Research on the Damage Behaviors of CFRP Laminates with Polymer Films for Cryogenic Tank Application », *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, vol. 34, n° 1, p. 3- 13, 2008, doi: 10.6089/jscm.34.3.
- [5] P. Krawczak, « Réservoirs haute pression en composites », *Plastiques et composites*, avr. 2002, doi: 10.51257/a-v1-am5530.
- [6] J. Dymant et H. Ziebland, « The tensile properties of some plastics at low temperatures », *J. Appl. Chem.*, vol. 8, n° 4, p. 203- 206, mai 2007, doi: 10.1002/jctb.5010080402.
- [7] O. Yano et H. Yamaoka, « Cryogenic properties of polymers », *Progress in Polymer Science*, vol. 20, n° 4, p. 585- 613, janv. 1995, doi: 10.1016/0079-6700(95)00003-X.
- [8] R. P. Reed et R. P. Walsh, « Tensile Properties of Resins at Low Temperatures », in *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, R. P. Reed, F. R. Fickett, L. T. Summers, et M. Stieg, Éd., Boston, MA: Springer US, 1994, p. 1129- 1136. doi: 10.1007/978-1-4757-9053-5\_143.
- [9] P. T. Briand, « Sciences Physiques et de l'Ingénieur ».
- [10] Y. Accettura, T. Briand, C. Bois, et J.-C. Wahl, « Characterization of damage of laminated composite with a barrier layer under thermomechanical loading », *ECCM20*, Lausanne, 2022.

- [11] T. Briand, C. Bois, J.-C. Wahl, E. Le Goff, et F. Lavelle, « Effect of ply thickness and temperature on transverse cracking process in composite laminates », Melbourne, août 2019.