



**HAL**  
open science

# Evolution structurale d'un composite Carbone / Résine Phénolique lors du processus "assèchement - pyrolyse"

Pascal Mosnier

## ► To cite this version:

Pascal Mosnier. Evolution structurale d'un composite Carbone / Résine Phénolique lors du processus "assèchement - pyrolyse". Matériaux. Université Bordeaux 1, 2008. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-03618584⟩

**HAL Id: tel-03618584**

**<https://hal.science/tel-03618584v1>**

Submitted on 24 Mar 2022

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.



HAL Authorization

N° d'ordre : 3614

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Pascal MOSNIER

Ingénieur ENSC Montpellier

Pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

Evolution structurale d'un  
composite Carbone / Résine Phénolique  
lors du processus "assèchement – pyrolyse"

---

Soutenue le 10/07/2008

Après avis de : M. Jean-François Maire  
M. Malk Benzeggagh

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. S. Baste  
M. J.F. Maire  
M. M. Benzeggagh  
M. G. Savignat  
M. G. Vignoles  
Mme. M.A. Dourges  
M. J.F. Epherre

Président du jury  
Examineurs

2008



## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, je tiens à remercier son directeur Alain Guette pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son laboratoire.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à messieurs Malk Benzeggagh et Jean-François Maire pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Stéphane Baste pour avoir présidé le jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Gérard Vignoles pour l'aide qu'il m'a apportée, pour sa patience et son encouragement à finir un travail commencé il y a longtemps. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Pour ses précieux conseils de tous ordres, sa disponibilité et sa confiance, je remercie tout particulièrement Marie-Anne Dourges. Son expérience et ses grandes compétences ont permis l'accomplissement de ce travail.

Un merci à Jean-François Epherre pour la qualité de sa collaboration, ses nombreux conseils, son aide constante et pour la façon efficace avec laquelle il a suivi ce travail.

Un merci également à Marie-Paule Kovacs pour l'attention qu'elle m'a portée et sa constante bonne humeur.

Je tiens également à remercier Guillaume Savignat, ingénieur-chercheur au C.E.A., qui a su remettre ce travail en contact avec les impératifs industriels quand il le fallait.

De plus, un merci particulier aux stagiaires Anne Gillant et Julien Rey, dont les calculs lumineux ont éclairé ce mémoire.

Je remercie également l'ensemble des stagiaires, doctorants, techniciens, chercheurs permanents et employés administratifs du LCTS : la constante bonne humeur au laboratoire permet de traverser bien des journées.

L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par de nombreuses discussions avec des collègues du laboratoire. Je ne citerai pas de noms ici, pour ne pas en oublier certains.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble de ma famille et de mes amis pour leur soutien et leur encouragement durant ce travail.

---

---



## TABLE DES MATIERES

---

<b>Introduction générale</b>	p. 3
------------------------------	------

---

<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	p. 8
--	------

---

*Les différents processus que subit le matériau lors de son utilisation*

---

<b>Chapitre II : Caractérisation de l'évolution structurale du composite C/R</b>	p. 31
--	-------

---

*Suivi du phénomène de fissuration*

---

<b>Chapitre III : Modélisation de l'histoire subie par le matériau lors de la phase d'assèchement</b>	p. 91
---	-------

---

*Elaboration du gradient d'humidité et développement des contraintes internes*

---

<b>Conclusion générale</b>	p. 137
----------------------------	--------

---

---

<b>Références bibliographiques</b>	p. 141
------------------------------------	--------

---

---

---

# **Introduction générale**

L'idée d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires au sein d'un même solide, dit composite, en vue de lui confier un ensemble de propriétés originales n'est pas nouvelle : il s'agit d'un concept largement employé par la nature. Ainsi le bois (souple et résistant) ou les os (rigides et légers) sont des composites naturels, constitués d'un renfort fibreux (fibres de cellulose pour le bois et de collagène pour les os) associé à une matrice de nature différente (lignine pour le bois et hydroxy-apatite pour les os).

De nos jours, les composites synthétiques, c'est-à-dire fabriqués par l'Homme, sont utilisés de manière systématique là où les matériaux conventionnels ne répondent plus aux exigences de la technologie moderne. La très grande variété de constituants disponibles aussi bien pour les fibres que pour les matrices permet de satisfaire à une très large gamme de propriétés. Les principales caractéristiques recherchées pour ces composites sont la résistance, la rigidité, la légèreté et dans certains cas, le caractère réfractaire.

L'essor des matériaux composites a d'abord été lié au développement des industries aéronautique, aérospatiale et militaire (voir les illustrations ci-dessous). Puis, le champ d'application de ce type de matériaux s'est largement étendu à de nombreux domaines civils, et, notamment, dans les constructions mécaniques, les industries automobile et navale, les systèmes de freinage, les matériels sportifs (club de golf, raquettes, planeurs, cannes à pêches, tir à l'arc...), mais aussi grâce à leur biocompatibilité dans les prothèses médicales.



**Quelques domaines d'utilisation des matériaux composites**



### **Frein composite carbone / carbone d'Airbus A320 juste après utilisation**

En ce qui concerne le domaine des applications à très haute température, des composites carbone / carbone (C/C) ont été développés, à l'origine, pour les tuyères d'engins propulsifs et les boucliers thermiques de véhicules balistiques. Pour ces emplois spécifiques, ces matériaux répondent aux principaux critères suivants :

- Chaleur d'ablation élevée,
- Bon rapport propriétés mécaniques / densité, la masse volumique de ce type de composite est près de 10 fois inférieure au tungstène utilisé antérieurement. Le carbone est aussi un matériau qui conserve de bonnes propriétés mécaniques même à très hautes températures,
- Forte conductivité thermique et bonne résistance aux chocs thermiques,
- Faible coefficient de dilatation.

Dans le cas qui nous intéresse, i.e. principalement la rentrée de véhicules spatiaux dans l'atmosphère, la structure externe est fortement sollicitée sur le plan thermique par rayonnement et frottement. En certains points, les flux thermiques peuvent atteindre plusieurs dizaines de méga-watts par mètre-carré et donc des températures très élevées (environ 3000°C) avec de très hautes cinétiques de chauffe notamment en surface du matériau. D'où le besoin d'utiliser une protection à l'extérieur des structures thermiquement sensibles. Ce bouclier thermique ne doit transmettre qu'en petite quantité l'énergie engendrée par la rentrée atmosphérique, il doit également posséder des propriétés thermomécaniques capables de supporter les sollicitations engendrées au cours de son utilisation. Pour les engins à mono utilisation comme les capsules de secours ou les sondes spatiales, un des matériaux adaptés à cette problématique est un composite ablatif à renfort fibre de carbone et à matrice organique pyrolysable, qui va se dégrader sous l'action de la chaleur et se transformer en une matrice

carbone. Les phénomènes qui se déroulent soit dans le volume, soit en surface du matériau participent à la protection thermique :

- Dans le corps du matériau, la pyrolyse s'effectue à travers des réactions chimiques globalement endothermiques, ce qui absorbe l'énergie thermique. De plus la migration des gaz issus de la décomposition de la résine organique, en bloquant les échanges au niveau de la couche limite freine le transfert thermique qui s'effectue dans le sens opposé.
- En surface du matériau, les phénomènes couplés d'oxydation, de sublimation du carbone et d'érosion thermomécaniques provoquent l'ablation du composite, c'est-à-dire une réduction de l'épaisseur de ce dernier. L'injection de gaz dans la couche limite permet de limiter le flux thermique incident, et jouent donc un rôle important dans la protection de la structure.

Utilisé depuis les années 70, notamment sur les divergents de propulseurs à poudre le matériau fibre de carbone ex-cellulose / résine phénolique (C/R) constitue, de par sa faible conductivité thermique, un des meilleurs compromis performance / masse / coût : la conductivité thermique des fibres ex-cellulose utilisées est dans la gamme 2-5 W/m/K (à comparer à 15-50 pour les fibres ex-Pan et 100-200 pour les ex-Brai), ceci au détriment des performances mécaniques qui ne sont pas nécessaires à ce type d'utilisation, les efforts étant dans la plupart des cas repris en zone froide par une sous-structure métallique ; la résine phénolique était la seule résine de l'époque à posséder une bonne tenue en température, elle est toujours couramment employée dans le domaine aérospatial de par sa température de mise en œuvre raisonnable (100-200°C) et son bon rendement en carbone lors de sa dégradation par pyrolyse(>50%). Afin d'établir les spécifications des écrans thermiques et de guider les concepteurs, il est nécessaire de décrire et pouvoir prédire qualitativement et quantitativement le comportement du composite en cours d'utilisation. Ce projet s'inscrit donc dans une étude plus globale, visant à optimiser le dimensionnement du matériau en vue d'un gain de masse sur l'ensemble de la structure.

Les travaux qui suivent, centrés sur les phénomènes à l'origine de l'évolution structurale du composite, ont été réalisés afin de compléter l'étude du matériau sur certains points peu décrits dans la littérature, et notamment la phase d'assèchement qui précède la pyrolyse proprement dite. Ce séchage, brutal du fait de la vitesse de chauffe élevée, provoque une dégradation particulière du composite qui aura, à son tour, une certaine influence sur la

structure du matériau en cours de pyrolyse et donc sur ces propriétés de transport. Dans cette optique, ce mémoire se compose de trois parties :

- Dans un premier temps, une synthèse bibliographique portant sur les différents processus que subit le matériau en cours d'utilisation permettra de mettre en exergue les points auxquels la littérature s'est peu attachée. Cette étude abordera également les quelques différences d'approches scientifiques sur certaines questions, comme notamment le développement des contraintes internes lors de la phase d'assèchement.
- Dans un second temps, une étude à la fois physique, mécanique et morphologique du composite C/R pendant la phase d'assèchement, mais également celle de pyrolyse, permettra de mettre en évidence le phénomène de fissuration particulier engendré par la présence d'humidité. Par exemple, la caractérisation de la perte d'eau liée à l'initiation et à la propagation des fissures dans les fils du composite est une donnée expérimentale nouvelle qui, en expliquant les connections entre structure du matériau et propriétés du matériau, a permis de modifier le scénario de fissuration issu de la littérature.
- Enfin, la dernière partie s'attache à modéliser la phase d'assèchement afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans ce processus. Grâce à des techniques de changement d'échelle, un modèle permettra de décrire le gradient d'activité de l'eau, qui influence le développement des contraintes internes. Dans notre cas, le principal intérêt de la modélisation multi-échelle est de pouvoir identifier des propriétés des constituants aux échelles microscopique (fibre entouré de résine) et mésoscopique (fil entouré de matrice) à partir des caractérisations macroscopiques et des caractéristiques de la résine organique, et ce afin d'avoir une description précise du comportement du matériau homogénéisé. Ceci permettra de mettre en relation les données de diffusion d'eau et le développement des contraintes mécaniques aboutissant à la fissuration observée expérimentalement.
- On notera enfin que pour des raisons de confidentialité, et à la demande des partenaires industriels, la technique d'élaboration et ses paramètres, la composition exacte du matériau étudié, etc... ont été volontairement éludés.

# **Synthèse bibliographique**

## ***Les différents processus que subit le matériau lors de son utilisation***

## Sommaire

I. Introduction.....	10
II. L'ablation des composites C/C .....	13
III. La pyrolyse du composite C/R.....	16
III. 1) Mécanismes chimiques et cinétique de la pyrolyse.....	16
III. 2) Modélisation de la phase de pyrolyse.....	19
IV. L'assèchement du composite C/R .....	24
IV. 1) La vaporisation de l'eau.....	24
IV. 2) Différences de dilatation entre fibre et résine.....	27
V. Conclusion.....	30

## I. Introduction

Les composites "ablatifs" à matrice organique de type fibre de carbone ex-cellulose / résine phénolique chargée de carbone (dénommés composites C/R) sont couramment utilisés en tant que protection thermique dans le domaine de l'aérospatiale, notamment comme bouclier thermique pour les véhicules effectuant des rentrées atmosphériques (sondes, ogives ou capsules de secours) [NASA, 2004] ou pour les protections des cols de tuyères de la fusée Ariane 5 [Borie, 1990] (voir figure I.1).

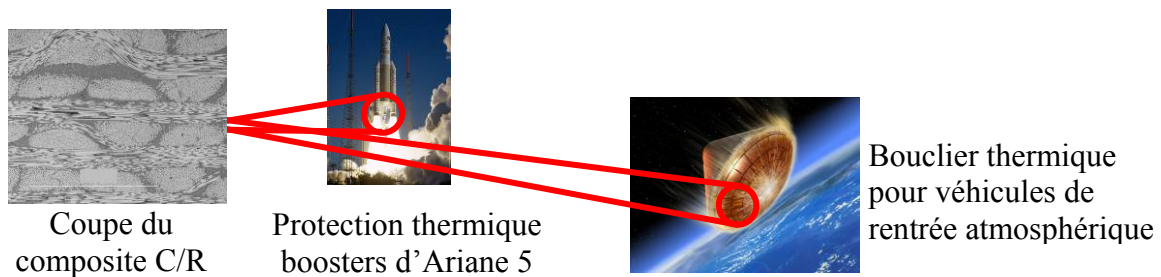


Figure I.1 : Exemples d'utilisation du composite C/R

En cours d'utilisation, ces matériaux endurent des conditions extrêmes en termes de flux thermiques : jusqu'à plusieurs dizaines de  $\text{MW/m}^2$  en certains points [Capuron, 1999] (voir figure I.2).

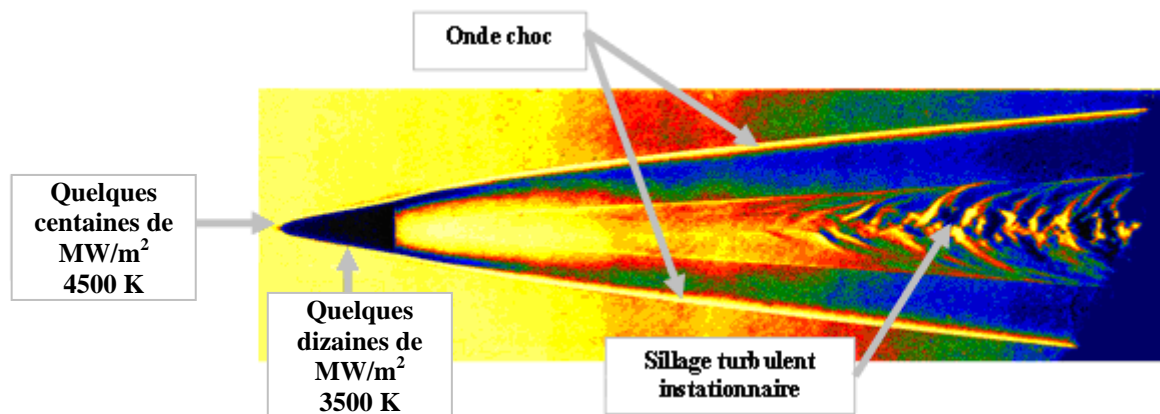


Figure I.2 : Ecoulement turbulent autour d'une maquette (tunnel hypersonique, Institut Saint Louis)

Ces quantités importantes de flux reçues se traduisent par des températures de surface élevées ( $> 3300 \text{ K}$ ), des cinétiques de montées très rapides (plusieurs centaines de  $^{\circ}\text{C/s}$ ) et de forts gradients thermiques. Le matériau subit alors d'importantes modifications morphologiques et thermochimiques. Le gradient de température qui s'établit dans l'épaisseur du composite induit un processus de dégradation, qui peut être séparé en trois stades : le séchage brutal

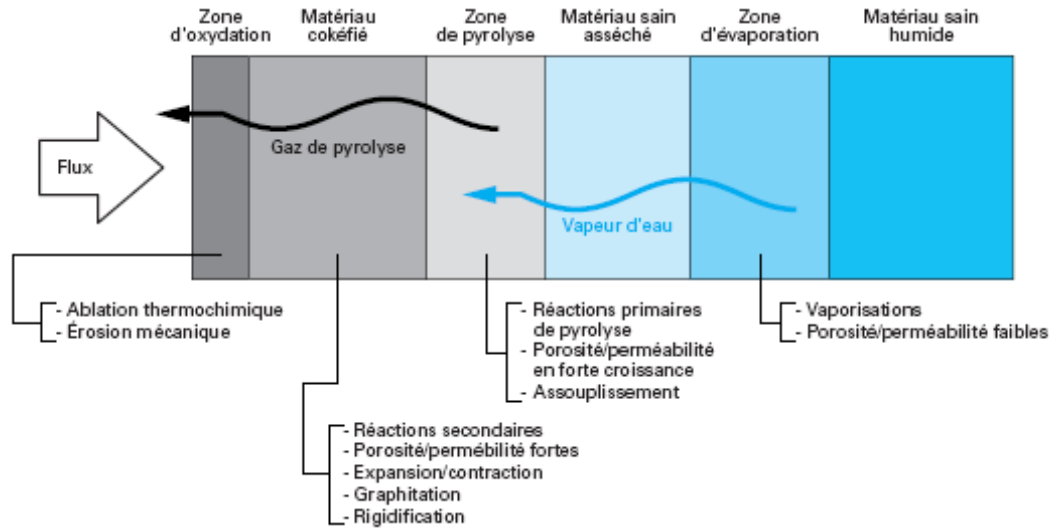
(évacuation de l'eau entraînant des contraintes internes), la pyrolyse (évolution thermochimique de la matrice en un coke) et enfin l'ablation (la consommation en surface du composite carbone/carbone par oxydation et sublimation). Ce sont ces transformations successives qui vont être décrites dans ce chapitre.

Pour un matériau subissant un échauffement en paroi, la littérature permet de proposer une description du composite en six zones distinctes partant de la surface échauffée et allant jusqu'au matériau non encore affecté par la hausse de température [**Cavalier, 2002**] :

- (i) à basse température, le matériau sain et humide contenant à la fois de l'eau de polycondensation non évacuée lors de la polycondensation de la résine et de l'eau provenant de la reprise hydrique (par l'intermédiaire des fibres de carbone) qui s'effectue pendant le temps de stockage du matériau [**Stokes2, 1992**]. Comme on le verra, le comportement thermostructural du matériau est fortement influencé par cette eau;
- (ii) la zone de désorption / évaporation de l'eau et autres produits;
- (iii) le matériau fissuré asséché;
- (iv) le matériau en cours de décomposition thermique, ou zone de pyrolyse de la matrice organique;
- (v) le matériau totalement pyrolysé où le matériau est devenu un carbone/carbone de faible densité;
- (vi) la zone d'ablation c'est-à-dire la zone où le matériau cokéfié est en contact avec le flux thermique, avec pour résultat une consommation du matériau et un recul de la surface par sublimation, oxydation et éventuellement érosion mécanique.

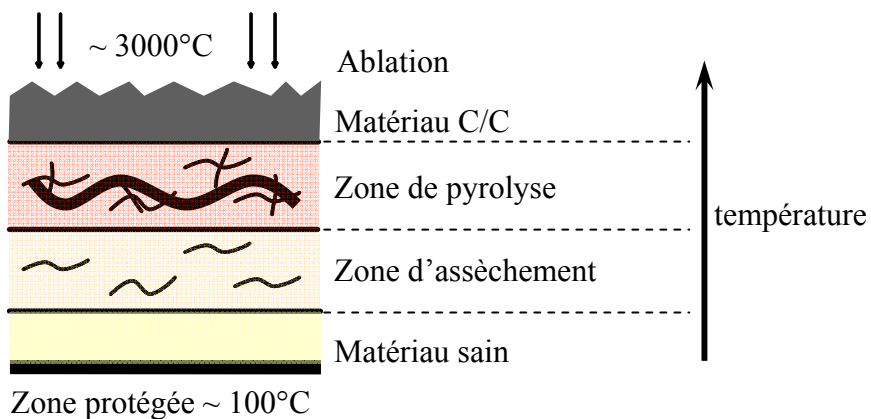
La figure I.3 illustre cette structuration en précisant les phénomènes se produisant dans chaque zone [**Cavalier, 2002**].

N.B. : Cette schématisation ne préjuge pas des épaisseurs relatives des différentes zones. En outre, les zones d'évaporation et de pyrolyse, ainsi que la zone cokéfiée progressent au cours du temps dans l'épaisseur du matériau.



**Figure I.3 : Les différentes phases que subit une composite fibre de carbone / résine phénolique soumis à un flux gazeux à haute température [Cavalier, 2002]**

L'étude bibliographique a pour objectif de donner une description globale de chaque étape de dégradation. C'est pourquoi l'étude traitera des phénomènes mis en jeu dans les différentes zones avec dans un premier temps l'ablation, puis la pyrolyse et enfin le départ de l'eau, qui reste la partie la moins étudiée dans la littérature et qui sera donc développée dans la suite de ce mémoire. Chacune de ces étapes induisent des dégradations particulières avec notamment des fissurations caractéristiques lors des stades de pyrolyse et d'assèchement (figure I.4), qui agissent sur les propriétés de transport dans les matériaux.



**Figure I.4 : Evolution structurale d'un composite C/R sous un flux thermique élevé**

## II. L'ablation des composites C/C

Le matériau en contact avec le flux thermique est formé à partir de la pyrolyse de la résine phénolique qui se transforme en un matériau carboné, il s'agit donc d'un composite carbone / carbone [Kokabi, 2006]. Le carbone n'est pas inerte dans les conditions de l'application considérée [Nag-99] et peut s'oxyder significativement sous air à partir de températures avoisinant les 500°C [Couzi, 1998]. Pour les applications cols de tuyères, il s'oxyde fortement vers 2000°C en présence des produits de combustion ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) du propergol solide [Borie, 1990]. Finalement, le carbone peut se sublimer vers 3000°C [Dolton, 1968], et, dans tous les cas, le matériau est susceptible de s'éroder sous l'effet de contraintes thermomécaniques générées par l'écoulement d'air hypersonique [Duffa, 1996].

Le but de l'étude du phénomène d'ablation est d'optimiser le dimensionnement de la protection thermique, ce qui implique d'avoir une évaluation précise de la vitesse de récession de la paroi et donc de mettre en place une modélisation appropriée du comportement du matériau.

En conséquence, les modèles simulant l'ablation des composites C/C prennent en compte généralement, les quatre principaux phénomènes [Dimentrienko, 2000] :

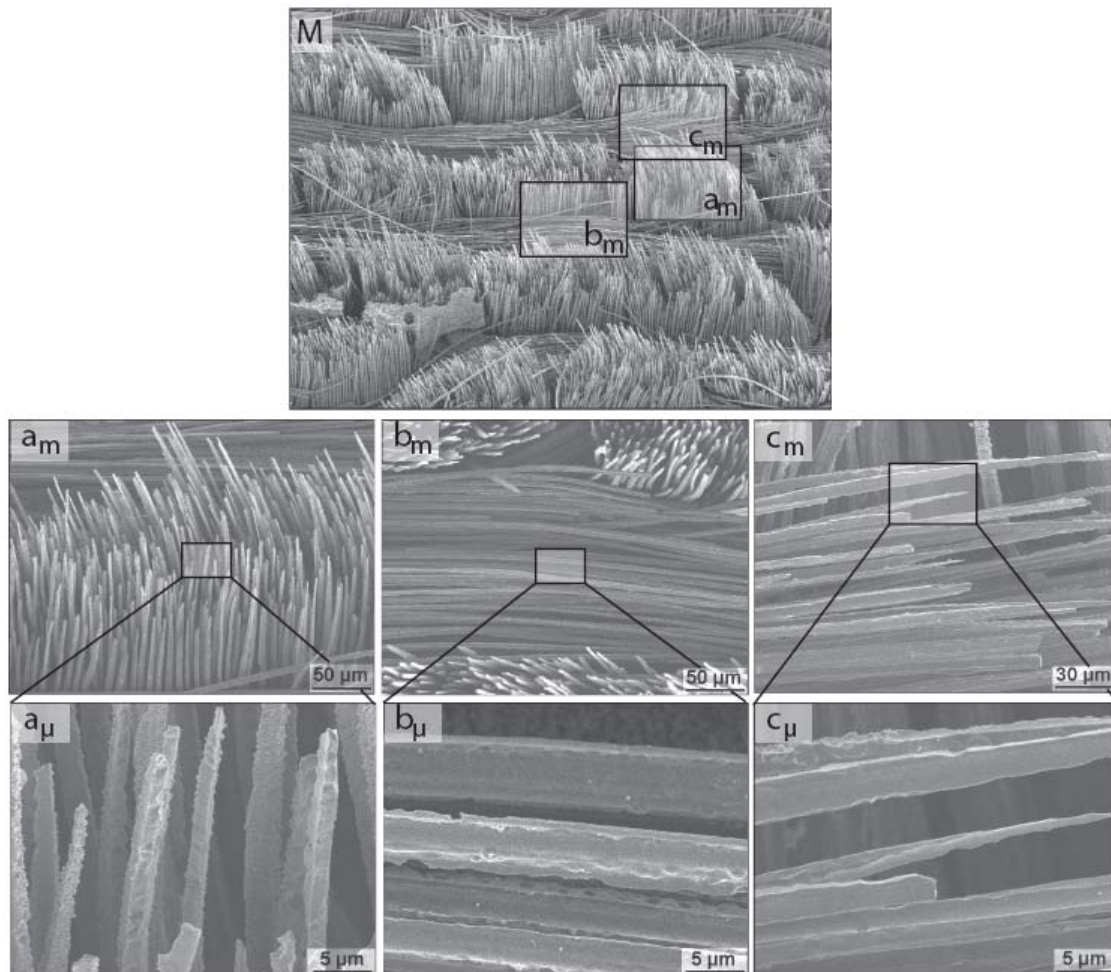
- (i) les réactions chimiques : principalement de l'oxydation et nitruration, créant une multitude d'espèce ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CN$ ,  $C_2N_2$ ...),
- (ii) la sublimation,
- (iii) l'érosion thermomécanique du composite sous l'action d'un flux de gaz externe,
- (iv) et l'érosion due à un flux de gaz interne généré par la dégradation thermochimique du matériau.

A partir de ce type de modèle, il a été montré [Dimentrienko, 2000, Park, 2002] que la contribution de l'érosion thermomécanique peut dans certains cas être considérable et participer à 60 % de l'ablation.

L'ablation résulte donc d'un couplage fort entre réaction et transferts de masse et de chaleur. Dans cette optique, il a été montré que la rugosité en surface du matériau, qui se développe au cours de l'ablation, engendre un effet important sur ces transferts [Vignoles, 2005] : en effet, plus le matériau est rugueux, plus la transition d'un régime d'écoulement laminaire et un régime turbulent intervient tôt et donc plus la quantité d'énergie reçue est importante.

L'ablation exhibe l'architecture du composite, générant une rugosité multi-échelle [Lachaud, 2006] :

- (i) Une rugosité à l'échelle macroscopique, se développe à partir de la structure du composite (voir figure I.5-M). L'interphase inter-fils est fortement ablatée et les fils perpendiculaires prennent une forme pyramidale.
- (ii) Une rugosité à l'échelle mésoscopique se développe à la surface des fils perpendiculaires, et ressemble à des bouquets d'aiguilles (voir figure I.5-a<sub>m</sub>, -a<sub>μ</sub>). La récession de l'interphase est plus rapide, dénudant les fibres et la matrice, qui prennent des formes acérées. Les tests ont confirmé que le carbone résultant de la résine pyrolysé, qui a une faible densité et une organisation de type amorphe est ablaté en premier. Dans le cas des fils parallèles, le même phénomène est observé, si ce n'est que les composants pointus sont plus effilés (voir figure I.5-b<sub>m</sub>, -b<sub>μ</sub>).
- (iii) Une rugosité à l'échelle microstructurale se développe également. On note principalement, sur les fibres, l'apparition de facette (voir figure I.5-c<sub>m</sub>, -c<sub>μ</sub>).



**Figure I.5 : Micrographies MEB de la surface du composite 2D C/R après ablation par oxydation (air sec, 625°C, pression atmosphérique) [Lachaud, 2006]**

D'autres auteurs ont observé la formation de rugosité similaire en utilisant une torche à plasma [Park, 2002]. Sous certaines conditions de vitesse d'écoulement et de température, ces rugosités se forment en régime laminaire et participent alors au déclenchement de la transition entre régime laminaire et régime turbulent [Vignoles, 2005]. Pour des matériaux de type C/C et C/R utilisée comme protection thermique, l'influence de la rugosité sur le flux en laminaire est négligeable [Duffa, 1996]. Par contre, en écoulement turbulent, l'état de surface influe notablement sur la vitesse d'ablation en augmentant les flux et la quantité de surface active [Goyhéneche, 2004]. Au final cette rugosité a un impact important sur la vitesse de récession de la surface du matériau. Il existe probablement un couplage fort entre écoulement et évolution de l'état de surface, dû aux variations des coefficients de transfert [Lachaud, 2006]. Ce type de modélisation a été tenté afin de prédire la perte de carbone en tenant compte à la fois des paramètres morphologiques du composite non-oxydé [Bacos, 2000] et les transports d'espèces, les réactions chimiques gaz / gaz et gaz / solides et les interactions entre phénomènes chimiques et de transport [Bacos2, 2000].

### III. La pyrolyse du composite C/R

#### III. 1) Mécanismes chimiques et cinétique de la pyrolyse

La très haute élévation de la température entraîne une évolution thermochimique de la matrice organique avec départ des hétéroatomes. La résine phénolique se transforme alors en un carbone amorphe de porosité importante [Ducamp, 2002], appelé coke, et ce avec un rendement d'environ 55 % [Lum, 1983, Parker, 1967]. C'est la pyrolyse ou carbonisation primaire.

Le processus entraînant cette transformation a été discuté. Dans les années 60, trois mécanismes ont été proposés :

- (i) un mécanisme en trois étapes a été proposé par Ouchi et Honda [Ouchi, 1959] avec dans un premier temps des polycondensations supplémentaires sous la forme de lien éther, suivies, à plus haute température, de la rupture des liaisons intra-polymères entraînant la production de méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Enfin, les atomes d'hydrogène sont éliminés de la structure pour donner le coke final.
- (ii) Jackson et Conley [Jackson, 1964] estime que la pyrolyse de la résine phénolique se déroule comme une oxydation, bien que la pyrolyse soit effectuée sous atmosphère neutre. Ceci serait rendu possible grâce aux produits de décomposition qui agissent en tant que source d'oxygène. Ce mécanisme résulte dans la formation de liens carbonyles, ce qui contredit directement le processus d'Ouchi avec la production de liens éthers. Plus tard Lum [Lum, 1983] appuie le mécanisme de Jackson en signifiant que la résine elle-même est la source d'oxygène nécessaire aux phénomènes d'oxydation.
- (iii) Enfin Parker et Winkler [Parker, 1967] suggèrent la formation d'une structure intermédiaire réticulée avec élimination des cycles aromatiques de bout de chaîne sous la forme de phénol et crésol en début de pyrolyse. Mais ce mécanisme n'inclut pas la production d'eau dans les premières étapes.

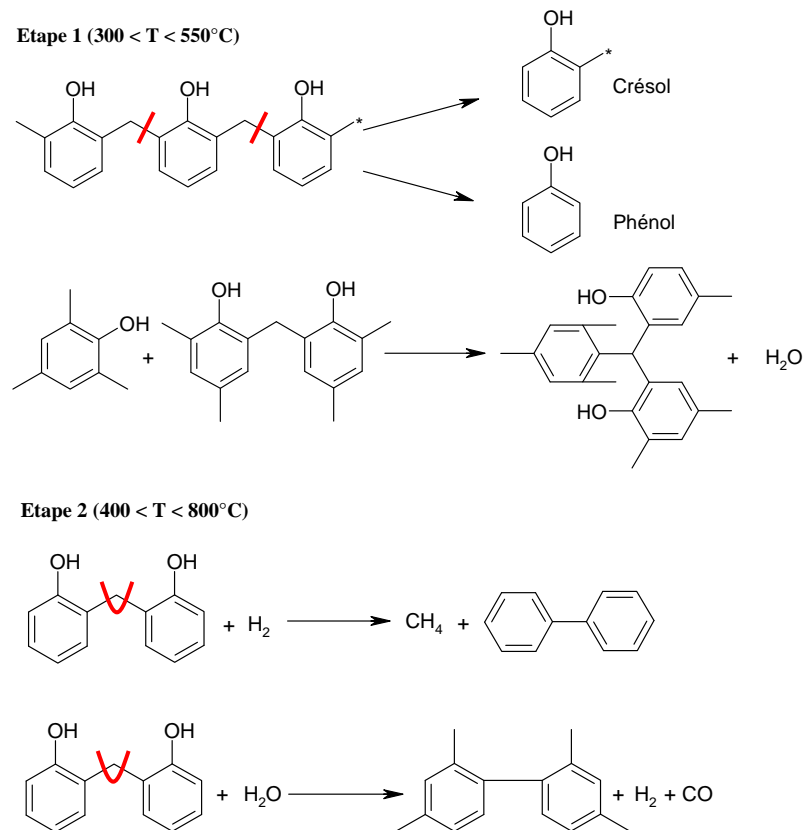
Ces trois mécanismes ont été développés sur la base de la pyrolyse de résine phénolique seule sans étude sur le composite carbone / résine phénolique. En 1995, Trick et Saliba [Trick, 1995], par des analyses des gaz émis et infrarouge ont modifié ces scénarii pour expliquer leurs résultats expérimentaux sur le composite C/R. Il s'agit d'un mécanisme en trois étapes dont les plages de température se chevauchent et dont les différentes espèces gazeuses produites sont présentées dans le tableau I.1. Lors de l'étape 1 (de 300°C à 550°C), les

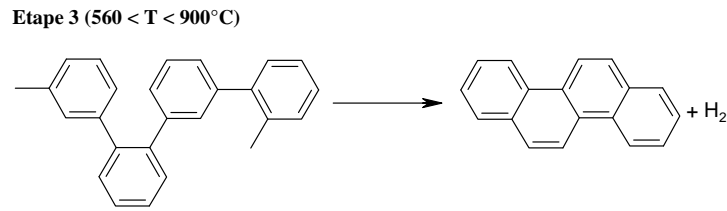
réactions importantes sont des coupures de bouts de chaînes et des polycondensations plus avancées. Dans la seconde étape (de 400°C à 800°C), la réaction principale est une décarboxylation du milieu. La dernière étape (de 560°C à 900°C) est essentiellement une déshydrogénation.

Espèces gazeuses	Etape 1	Etape 2	Etape 3
	300-550°C	400-800°C	560-900°C
Hydrogène	×	57,1	42,9
Eau	66,3	28,2	5,5
Phénol / Crésol	100	×	×
Monoxyde de carbone	×	71,9	28,1
Méthane	×	100	×
Dioxyde de carbone	20,5	66,8	12,7
Ethane	×	100	×

**Tableau I.1 : Distribution de la production d'espèces gazeuses lors des différentes étapes de la pyrolyse (pourcentage molaire total)**

La pyrolyse se déroule en trois étapes, dont les plages de température se chevauchent et peuvent varier en fonction de la vitesse de montée en température (Figure I.7).





Figures I.7 : Mécanismes de la dégradation thermo-chimique selon Trick [Tri-95]

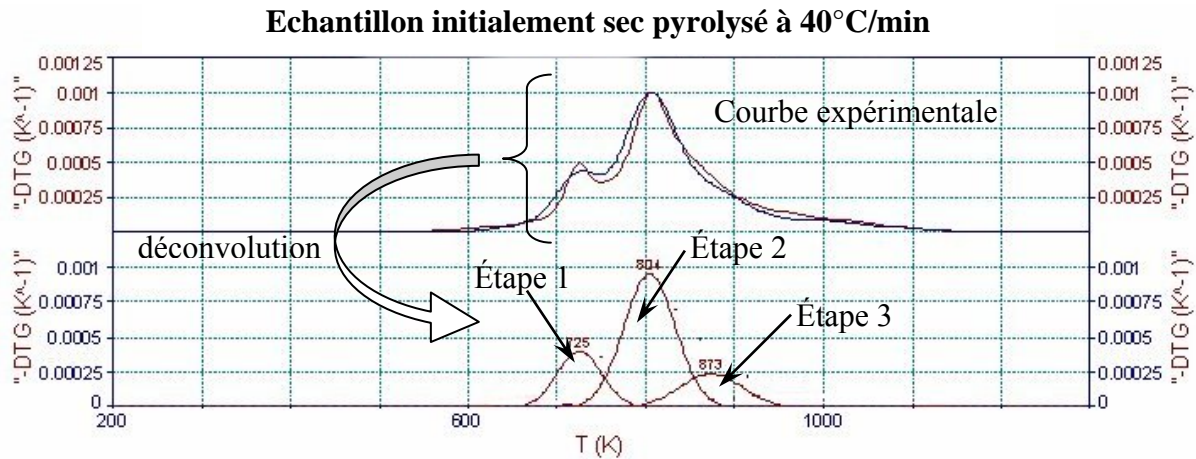
Au cours de l'étape 2, il se produit une importante décarboxylation (perte de CO), qui est une réaction fortement endothermique [TRICK, 1995]. Malgré le fait que la réaction de déshydrogénation, afin de donner un produit proche du naphthalène, soit exothermique [Wang, 2007], le processus total de pyrolyse de la résine est globalement fortement endothermique [Ladacki, 1966, Tick, 1965, Munson, 1962, Hurwicz, 1963]. Cette absorption d'énergie nécessaire aux réactions de dégradation de la résine phénolique participe grandement aux propriétés de protection thermique du matériau.

La pyrolyse se compose donc de plusieurs réactions de dégradation thermique plus ou moins distinctes. En ce qui concerne la cinétique de réaction, la modélisation de la perte de masse par une loi unique d'Arrhenius est donc insuffisante. La perte de masse et le taux d'avancement  $\xi$  de la pyrolyse sont alors approximés par une somme de loi d'Arrhenius comme sur l'équation I.1 [Epherre2, 2005].

$$\xi = \sum_{i=1}^{i=n \text{ lois}} \xi_i = \sum_{i=1}^{i=n \text{ lois}} A_{0i} \times \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (\text{I.1})$$

avec  $\xi_i$  l'avancement de chaque réaction composant la pyrolyse,  $A_{0i}$  le facteur pré-exponentiel (en  $\text{s}^{-1}$ ) et  $E_{ai}$  l'énergie d'activation.

L'évolution de la dérivée de la perte de masse est reliée au taux d'avancement et sa déconvolution en gaussiennes (figure I.8) permet d'attribuer chacun des pics aux trois étapes de la pyrolyse comme définit par le mécanisme de la figure I.6.

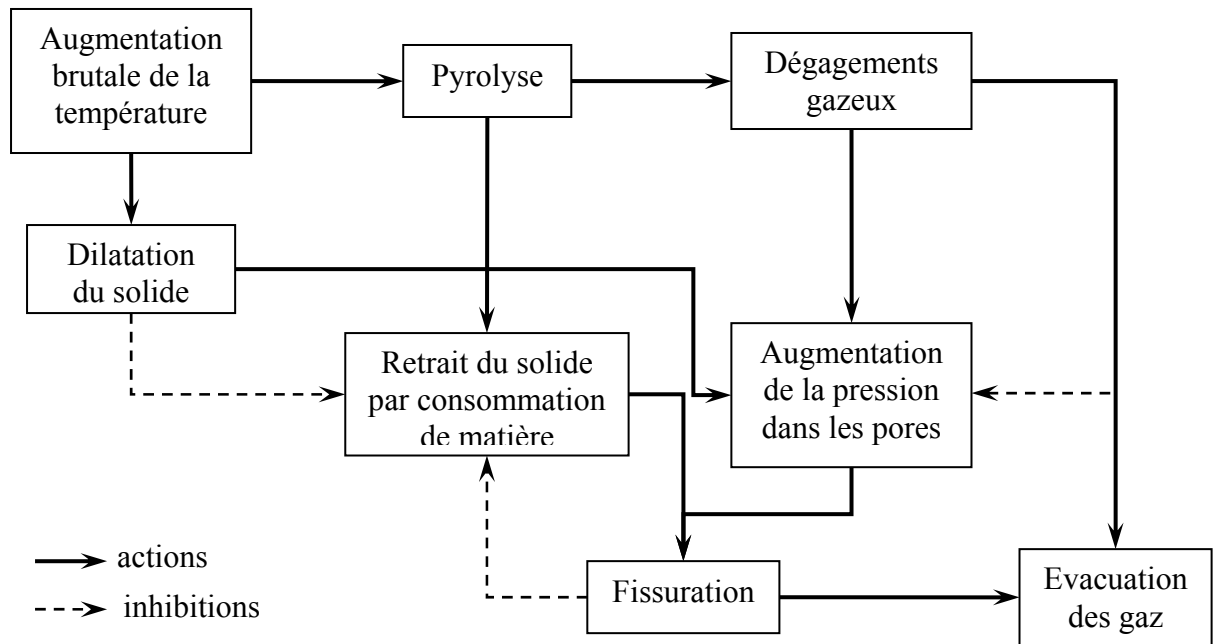


**Figure I.8 : Dérivé de la perte de masse et déconvolution en gaussienne selon les trois étapes de la pyrolyse pour un échantillon sans eau au départ**

La littérature a permis de bien comprendre les mécanismes chimiques de la phase de dégradation de la résine phénolique. La modélisation de ces mécanismes conjuguée à la prise en compte des phénomènes physiques, comme la pression des gaz de pyrolyse, les vitesses élevées de montée en température ou les déformations mécaniques du matériau, permettent de mieux appréhender l'évolution structurale du composite C/R.

### III. 2) Modélisation de la phase de pyrolyse

Quelques résultats expérimentaux ont pu être obtenus en utilisant des vitesses de chauffe très élevées [Stokes, 1995], i.e. jusqu'à 2000°C/minute. Pour de telles cinétiques, il est très difficile d'être en condition d'isothermicité. Il faut pour cela travailler sur des échantillons de très petite taille, en pratique des poudres [Stokes2, 1995]. C'est pourquoi des efforts ont été réalisés afin de développer des modèles de simulation du comportement du matériau lors de sa phase de pyrolyse. Pour résumer, ces modèles suivent généralement le schéma de principe de la figure I.9.



**Figure I.9 : Schéma de principe de modélisation de la phase de pyrolyse**

Le premier modèle de la réponse thermique d'un composite à matrice organique a été développé par Munson et Spindler [Munson, 1962], il se base sur l'équation de la conservation de l'énergie avec deux termes sources, l'un correspondant à la réaction de pyrolyse, l'autre à l'énergie transportée par les gaz de pyrolyse :

$$\rho.C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) - C_{p_g} \cdot \dot{m} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \dot{\rho} \cdot \Delta H \quad (I.2)$$

où  $\dot{m} = \int \dot{\rho} \cdot dx$  et  $\dot{\rho} = A(\rho - \rho_c)^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , avec  $\rho$ ,  $\rho_c$  respectivement la densité du solide du coke résiduel,  $C_p$ ,  $C_{p_g}$  les capacités calorifiques du solide et des gaz de pyrolyse,  $T$  la température et  $k$  la conductivité thermique,  $\Delta H$ ,  $A$ ,  $n$  et  $E_a$  la chaleur de réaction de la pyrolyse, un facteur pré-exponentiel, l'ordre de réaction et l'énergie d'activation. Enfin,  $\dot{m}$  et  $\dot{\rho}$  respectivement le flux de masse de pyrolyse et la perte de masse par unité de volume. Plus tard, ce genre de modèle a été complété par des approches chimiques plus rigoureuses en tenant compte de paramètres (densité, chaleurs de réaction...) qui impliquent plusieurs réactions chimiques [McChesney, 1963], puis les modèles ont pris en compte le fait que le milieu réagissait à grande vitesse et avec une récession de la surface due à l'ablation [Kendall, 1968].

La littérature s'est attachée à décrire et modéliser les phénomènes liés à la pyrolyse, notamment, à partir des équations de conservation de la masse et de l'énergie. Toutefois

l'utilisation de ces équations a vite trouvé ses limites lorsque le milieu n'était pas évolutif : en effet, physiquement, la pyrolyse permet la transformation d'une structure pratiquement imperméable en une autre très poreuse notamment lorsque des vitesses de chauffe très élevées sont utilisées. Ainsi des essais ont visé à modifier la loi de perméabilité du matériau **[Park, 2003]**, **[Stokes, 1992]** :

$$P = P_0 \times C^{-X} \quad (I.3)$$

avec  $P_0$  la perméabilité maximale,  $C$  une constante prenant en compte la longueur moyenne et la distribution des longueurs des canaux d'évacuation, et  $X$  l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, la perméabilité dépend de l'épaisseur de l'échantillon ce qui est étonnant puisque la perméabilité est une caractéristique intrinsèque d'un matériau. Toutefois, l'hypothèse est faite qu'en réduisant l'épaisseur, le flux de gaz a accès à plus de canaux d'évacuation augmentant par là la perméabilité.

Puis les dégradations de la structure dues à la pyrolyse ont été prises en comptes de manière plus formelle : un modèle a été développé pour calculer la distance par rapport à la surface et le temps auxquels les premières fissurations apparaissent **[McManus, 1992]** puis comparés à des expériences où à la fois l'ablation et la pyrolyse sont réalisées à l'aide d'un chalumeau au propane **[McManus2, 1992]**. Dans ce cas les fissures apparaissent quand le ratio de (I.4) devient supérieur à 1 :

$$\hat{R}_{trans} = \frac{\sigma_{effective}^{trans}}{résis_{tension}^{trans}} \quad (I.4)$$

Ici **[McManus2, 1992]**,  $\hat{R}_{trans}$  est un rapport de délaminage,  $\sigma_{effective}^{trans}$  est une contrainte équivalente obtenue grâce à une combinaison empirique des contraintes mécaniques et de pression interne et  $résis_{tension}^{trans}$  est la résistance en tension du matériau.

D'une manière un peu différente Wu et Katsube **[Katsube, 1997]** considèrent deux systèmes homogènes représentant le réseau solide poreux et le réseau de gaz dans les pores. Ils établissent les lois de conservation de la masse et de l'énergie et en tirent des modèles décrivant la déformation thermomécanique du milieu solide, le taux d'évaporation d'eau, le degré d'avancement de la décomposition thermochimique, la perte de masse et les transferts de chaleur.

Dimitrienko **[Dimentrienko, 1997]** simule l'évolution de la pyrolyse à partir de la distinction de quatre phases : les fibres, la matrice organique, le coke et la porosité et d'un taux de pyrolyse noté  $J$  (en  $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) :

$$J = J_0 \left( 1 - \frac{P}{P_0} \exp\left(-\frac{2.E_a}{RT}\right) \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (I.5)$$

Avec  $P$ ,  $P_0$  la pression dans les pores et la pression standard (0,1 MPa),  $J_0$  et  $E_a$  des constantes du matériau déterminées expérimentalement. Ce modèle permet à l'auteur de déterminer l'évolution de la conductivité thermique, la densité, la perméabilité aux gaz et les propriétés thermiques. A partir de là [Dimentrienko2, 1997], l'apparition de la pression interne due aux gaz de pyrolyse et la génération de contraintes transverses sont simulées. Ceci permet de déterminer les conditions d'apparition des fissures et de stabilité structurelle du matériau et de vérifier que ces conditions dépendent essentiellement du taux de porosité initial. En effet une porosité trop importante augmenterait la perméabilité du matériau entraînant une évacuation des gaz et donc des contraintes transverses négligeables. Egalement, Nam et Seferis [Seferis, 1992] ont développé un modèle mathématique 1D combinant les équations de conservation de l'énergie, de la masse et de transport (par la loi de Darcy) avec une équation traduisant la cinétique de dégradation de la matrice organique. Le modèle fournit la pression des gaz, la température et le degré de décomposition en fonction du temps et à travers l'épaisseur du composite; permettant de noter que si l'épaisseur et la vitesse de chauffe augmente la hausse de pression et la différence de température entre bords et centre deviennent plus importantes.

Depuis différents modèles couplent à la fois les transferts de chaleur et de masse avec des analyses de contraintes et de déformations [Lee, 2003] et peuvent prédire la densité de fissure en fonction de la température [Wittel, 2003].

A cause des différences de propriétés thermiques entre les différentes phases, Quintard et Puiroux [Quintard, 2004] ont développé un modèle à deux températures avec changement d'échelle. A l'échelle microscopique, un système à deux phases est considéré : une phase "inerte" constituée de la matrice pyrolysée, le coke, et des fibres de carbone, une phase "réactive" comprenant la matrice pyrolysable et les gaz de pyrolyse. Une technique de changement d'échelle est réalisée par prise de moyenne volumique. Cette étude permet d'obtenir des données quantitatives sur le tenseur de conductivité thermique et le coefficient de transfert thermique entre les phases.

Très récemment des modèles originaux de transfert de masse et de chaleur dans un milieu poreux réactif en évolution structurale ont été développés [Preux, 2006], cette étude permet notamment de prendre en compte les phénomènes de transfert de masse et de chaleur en régime raréfié.

Les travaux précédents ont permis de simuler les phénomènes chimiques (décomposition thermo-chimique, degré d'avancement), les phénomènes de transport (flux de gaz de pyrolyse, évolution de la perméabilité et de la conductivité thermique) et les phénomènes thermomécaniques (gonflement, évolution des contraintes mécaniques, densité de fissuration).

Même si la phase de pyrolyse a été largement décrite, ces modèles ne sont généralement validés qu'à partir d'expériences thermomécaniques et de perte de masse expérimentale, il est rarement fait état d'une analyse morphologique de la structure de composite résultante de la pyrolyse. De plus, on ne sait pas si la phase qui précède la pyrolyse, i.e. l'assèchement, a une influence sur la structure du composite développée au cours de la dégradation thermo-chimique.

## IV. L'assèchement du composite C/R

Comme montré précédemment, la phase de pyrolyse du composite C/R a largement été étudiée ces dernières années et de différentes manières. Toutefois, avant que la pyrolyse n'intervienne, le matériau subit une autre phase : l'assèchement, qui entraîne une fissuration particulière susceptible d'influencer le comportement global du matériau de protections thermiques. Il est à noter que dans la littérature, bien peu de travaux ont été réalisés concernant ce phénomène et très peu d'études traitent de l'influence de la concentration initiale en eau sur l'évolution de la structure du composite en cours de dégradation thermochimique.

On note toutefois que l'effet de l'eau peut être considéré selon deux approches distinctes. Selon une première approche, l'augmentation de la température provoque la vaporisation de l'eau contenue dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de la pression interne et donc provoque la microfissuration [Sullivan, 1997, Katsube, 1997]. Il est aussi possible que l'initiation de la fissuration soit due aux différences de propriétés mécaniques entre la fibre et la matrice. En effet il est connu que, d'une part les contraintes internes d'un matériau composite se développent à cause des différences de coefficients de dilatation thermique ( $\alpha$ ) et de gonflement hydrique ( $\beta$ ) entre fibre et matrice [Berthelot, 1992, Jones, 1994], et d'autre part que l'absorption d'eau diminue la résistance interfaciale [Tsenoglou, 2006, Nairn, 1995], ce qui peut générer des microfissures. Ces contraintes internes peuvent être considérées comme à l'origine de la microfissuration dans le composite C/R et expliquent la localisation de la fissure à l'interface fibre / matrice.

### IV. 1) La vaporisation de l'eau

Considérant la phase d'assèchement seule, afin de décrire le départ d'eau dans le but de remonter aux valeurs de contraintes dues à la pression de vapeur, le modèle le plus couramment cité, est sans doute celui de Stokes et Sullivan datant de 1997 [Sullivan, 1997]. Alliant la théorie des flux de gaz à travers un réseau poreux [Wiley, 1960] avec la thermodynamique de l'évaporation de l'eau à parti d'un site solide, il simule le matériau

comme un solide poreux rempli d'un gaz compressible dont l'équation de conservation de la masse s'écrit (I.6) :

$$\frac{\Phi_P \cdot \rho_w^P}{P_w} \frac{\partial P_w}{\partial t} - \frac{\Phi_P \cdot \rho_w^P}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_w^P \frac{k}{\mu} \nabla^2 P_w = -(1 - \Phi_P) \rho_w^S \left( \frac{1}{P_w} \frac{\partial P_w}{\partial t} - \frac{1}{P_w^0} \frac{\partial P_w^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (I.6)$$

Avec  $\Phi_P$  le taux de porosité volumique,  $\rho_w^i$  la densité de l'eau dans le solide ( $i = S$ ) ou dans le volume poreux ( $i = P$ ), suivant la loi des gaz parfaits :  $\rho_w^P = \frac{P_w}{RT}$ .  $P$  et  $P_w$  sont respectivement la pression de la vapeur d'eau en équilibre avec le mélange vapeur / eau liée aux sites solides et la pression de vapeur de l'eau pure et  $T$  la température,  $k$  et  $\mu$  sont la perméabilité du matériau et la viscosité de la vapeur; le terme  $v_w = -\frac{k}{\mu} \tilde{\nabla} P_w$  (loi de Darcy) représente donc la vitesse moyenne du fluide saturant le réseau poreux. Le terme de droite définit le taux d'évaporation à partir des sites solides en fonction de la pression de vapeur de l'eau et de la vitesse de chauffe, tandis que les termes de gauche représentent la variation de densité de l'eau dans les pores en fonction de la pression, de la température et du flux de vapeur à travers le réseau de pore.

Plus tard, les auteurs simulent [Stokes, 1999] l'effet de l'eau sur les mesures de dilatation thermique en introduisant un terme de déformation monodimensionnel dû uniquement à la pression de la vapeur d'eau :  $\varepsilon^w$ . Partant du principe que le polymère a un comportement linéaire et élastique, la déformation est donnée par la relation  $\varepsilon^w = P_w / E$ , avec  $E$  le module de Young du matériau dans la direction normale à l'axe des fibres et  $\phi_w$  la fraction volumique d'eau :

$$\varepsilon^w = \frac{1}{E} \times \int \frac{\Phi_w}{1 - \Phi_w} dP_w \quad (I.7)$$

Récemment, Hui et al. [Hui, 2004] évaluent la pression de vapeur d'eau qui s'installe dans une cavité, qui peut être comparée à une décohésion ou une fissure, d'un composite qui est dans leur cas un système fibre de graphite / matrice polyimide. Basant leur raisonnement sur le fait que l'activité de l'eau est continue entre la cavité et l'interface du polymère, une température constante et un chauffage instantané pour atteindre cette température, la pression due à la vapeur d'eau  $P$  est donnée par (I.8) montrant que la pression maximale atteinte est fonction d'un paramètre constant sans dimension  $\alpha$ , explicité en (I.9) :

$$P = P_w \times \psi_{\max}(\alpha) \quad (\text{I.8})$$

Où  $\psi_{\max}(\alpha)$  est une concentration d'eau maximale normalisée ( $\psi = \frac{C^{eau}}{C^{eau}_0}$ ) fonction de  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{L.R.T.C^{eau}_0}{h.M_w.P_w} \quad (\text{I.9})$$

Où  $L$  est la distance entre deux cavités ou une cavité et la surface externe du matériau,  $h/2$  l'épaisseur de la cavité,  $T$  la température de travail,  $P_w$  la pression de vapeur saturante de l'eau pure à la température  $T$ , et  $C^{eau}_0$  la concentration initiale en eau.

Il est intéressant de noter que, à l'exception de  $C^{eau}_0$ ,  $\alpha$  est défini seulement par la géométrie du composite et de la cavité et par les propriétés thermodynamiques de l'eau pure. Par contre, le temps nécessaire pour atteindre cette pression maximale dépend à la fois de la diffusion de l'eau et de  $\alpha$ . Des travaux ultérieurs montrant que la pression  $P$  diminue si la vitesse de chauffe devient trop faible [Hui, 2006] ont permis de se replacer vis-à-vis du travail de Stokes et Sullivan : l'évolution de la pression dans un matériau pré-endommagé dépend alors de deux paramètres, la porosité et une vitesse de chauffe normalisée [Muralidharan, 2006].

Pour traiter de l'effet de l'eau, Wu et Katsube [Katsube, 1997] suivent à peu près le même raisonnement, tandis que d'autres auteurs [McManus2, 1992, Kuhlmann, 1990] utilisent des équations empiriques où le taux de vaporisation de l'eau, mélangé à d'autres gaz, dépend de la température ou de la vitesse de chauffe. Dans ces derniers cas, la pression qui s'exerce sur la paroi d'un pore ne dépend pas directement de la vaporisation mais plutôt des conditions expérimentales.

Même si l'ensemble de ces modèles donnent généralement d'assez bonnes corrélations avec les mesures expérimentales soit de perte de masse [Sullivan, 1997], soit de dilatation [Stokes, 1999], ils nécessitent la pré-existence d'une porosité suffisamment importante pour permettre le passage de l'eau sous forme vapeur et le mouvement libre des molécules ce qui implique que l'eau adsorbée par la fibre de carbone est de l'eau libre. En effet, les modèles partent du principe que durant le chauffage l'eau s'évapore à travers un réseau de pore connecté ou partiellement connecté à partir duquel la vapeur s'échappe du matériau. Il est donc nécessaire de postuler qu'il existe un réseau poreux pré-existant qui selon Stokes et Sullivan [Sullivan, 1997] est un ensemble d'imperfections et de fissures, résultat de décohésions fibre/résine ou charge/résine préexistantes dans le matériau avant le début du séchage. Pourtant il est à noter que les caractérisations structurales (en porosimétrie mercure

et en microscopie) ne permettent pas de localiser de telles imperfections. De plus, précédemment à ces modèles, Sullivan [Sullivan, 1995] a simulé des expériences de dilatation en utilisant des équations dont l'hypothèse était que l'eau reste dans un état thermodynamique condensée. Ces simulations numériques ont été validées par des résultats expérimentaux de dilatation à 330°C/min.

Ces raisons montrent pourquoi d'autres méthodes pour le développement des contraintes internes à l'origine de la fissuration doivent être envisagées.

#### IV. 2) Différences de dilatation entre fibre et résine

Dans la littérature des composites et notamment dans le domaine des matériaux soumis à des cycles hydriques, les contraintes hygrothermiques sont généralement liées à deux types de déformation et donc à deux coefficients : la dilatation thermique  $\alpha$  et la contraction due au départ d'espèces volatiles dissoutes [Taylor, 1992] (l'eau dans notre cas)  $\beta$ . Il est ainsi possible de dissocier la part des contraintes internes due à la thermomécanique de celle due à l'hygromécanique à l'instar de ce qui est fait dans d'autres domaines comme le ciment [Meftah, 2005] ou le bois [Perré, 2007]. La prédiction de ces contraintes internes, à l'échelle des plis mais aussi des constituants, est donc nécessaire à l'identification d'un risque d'endommagement multi-échelle dans le matériau [Springer, 1976, Weitsman, 1990].

Dans le domaine des composites à matrice organique, généralement des systèmes à base de résine époxy, que ce soit en considérant l'échelle macroscopique, qui est obtenue en effectuant une homogénéisation du composite [Gendron, 2004, Sinha, 2005, Sinha, 2006, Tounsi, 2005, Sereir, 2006], ou l'échelle microscopique, c'est-à-dire un modèle utilisant les relations constitutives entre deux phases dont les propriétés mécaniques diffèrent [Aboudi, 2000, Guillén, 2006], l'équation pour décrire les déformations  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ , engendrées par les changements de température et de concentration d'humidité, est de la forme :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\alpha}} \times (T - T_0) + \underline{\underline{\beta}} \times (C - C_0) + \underline{\underline{\varepsilon}}^{el} \quad (I.10)$$

Avec  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ ,  $\underline{\underline{\alpha}}$ ,  $\underline{\underline{\beta}}$  respectivement les tenseurs de déformations, coefficients de dilatation thermique et hydrique,  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{el}$  la déformation mécanique et  $T_0$ ,  $C_0$  les températures et concentrations d'eau initiales. Dans le cas des échelles mésoscopique et microscopique, le

milieu n'est pas homogène, il est alors nécessaire de dissocier les contributions de chacune des phases : (I.10) devient (I.11), avec  $\nu_i$  le taux de phase  $i$  :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \left( \underline{\underline{\alpha}}_i + \underline{\underline{\alpha}}_j \right) \times \Delta T + \nu_i \cdot \underline{\underline{\beta}}_i \times \Delta C^i_{eau} + (1 - \nu_i) \cdot \underline{\underline{\beta}}_j \times \Delta C^j_{eau} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{él} \quad (I.11)$$

Il en résulte que les contraintes internes peuvent s'exprimer par la relation :

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{16} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{26} \\ Q_{16} & Q_{26} & Q_{66} \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \varepsilon_x - \alpha_x \cdot \Delta T - \beta_x \cdot \Delta C \\ \varepsilon_y - \alpha_y \cdot \Delta T - \beta_y \cdot \Delta C \\ \gamma_{xy} - \alpha_{xy} \cdot \Delta T - \beta_{xy} \cdot \Delta C \end{Bmatrix} \quad (I.12)$$

Avec  $\underline{\underline{Q}}$  la matrice réduite de rigidité, dont les coefficients  $Q_{ij}$  sont fonctions des caractéristiques mécaniques de la phase considérée et donc s'expriment en fonction des modules de Young  $E$ , de cisaillement  $G$  et des coefficients de Poisson  $\nu$  des constituants [Berthelot, 1992].

Ce type de raisonnement permet d'obtenir une localisation des contraintes. Ainsi, il a été montré, pour un système différent du notre, fait de fibre de carbone ex-PAN et résine époxy dans le cas d'une reprise hydrique à température constante (85°C), que les contraintes maximales, selon le critère de Von Mises (équation I.13), sont situées dans les régions entre deux fibres voisines et sont en compression et d'amplitude maximale de 30 MPa [Nakamura, 2003].

$$\sigma_{int} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6 \cdot \tau_{xy}^2} \quad (I.13)$$

Puis, les auteurs mettent en évidence la compétition entre état en compression ou en tension due à la concomitance des dilatations thermique et hydrique [Nakamura, 2003].

Il est raisonnable de penser que si pour une reprise hydrique les contraintes internes sont en compression, elles seront en tension dans le cas du séchage aboutissant alors à une décohésion à l'interface fibre / matrice.

Pour calculer les contraintes thermiques à l'interface fibre / matrice, divers modèles sont apparus, auxquels il faudrait rajouter un terme pour tenir compte de la contraction hydrique. Parmi ceux-ci, citons le "thick cylinder model" [Hwang, 1991] (équation I.14) et le modèle de Selsing [Selsing, 1961] (équation I.15) qui ont permis de montrer que dans les composites à matrice phénolique lorsque la température dépasse la température de polymérisation, les

contraintes deviennent du type tension provoquant des décohésions fibre / matrice [Adanur, 1997].

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \times \Delta T}{\frac{10}{E_m} \left( \frac{R_m + R_f}{R_m - R_f} + \nu_m \right) + \frac{1 - \nu_f}{E_f}} \quad (\text{I.14})$$

Avec  $R_i$  la longueur caractéristique du constituant  $i$ .

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{polymérisation}})}{\frac{1 + \nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1 - 2 \cdot \nu_f}{E_f}} \quad (\text{I.15})$$

## V. Conclusion

L'étude bibliographique réalisée sur les matériaux composites à fibres de carbone et matrice organique employés, dans le domaine aérospatial, comme moyens de protection thermique, a permis de replacer le sujet de ce mémoire dans son contexte. Ainsi l'évolution structurale du composite C/R lors du double processus "assèchement – pyrolyse" n'est que la première étape de dégradation de l'écran thermique. Le matériau étudié subit successivement les différents processus de dégradation que sont : (i) l'assèchement, (ii) la pyrolyse qui est directement influencée par la microstructure résultant de la perte d'eau, et enfin (iii) l'ablation en surface du matériau pyrolysé qui n'est autre qu'un matériau composite carbone / carbone à forte porosité. Cette étude a également permis de mettre en évidence les principaux axes de recherche dans le domaine, comme l'interaction oxydation / microstructure / réactivité lors de la phase d'ablation, les mécanismes réactionnels et la modélisation des flux de masse et chaleur au cours de la phase de pyrolyse ainsi que le développement des contraintes internes pendant l'assèchement.

Toutefois il est important de noter que si le processus de pyrolyse est bien décrit dans la littérature, très peu de données sont disponibles sur le rôle de l'eau initialement présente et donc sur le déroulement de la phase d'assèchement. En outre, encore moins d'études, voire aucune, ne traitent de l'effet de cette phase d'assèchement sur l'évolution de la structure interne du composite lors du processus global de dégradation. Les rares études concernant cette phase ont été réalisées sur des échantillons de petites tailles, voire des poudres, à des vitesses de chauffe relativement faibles et rarement sur des matrices phénoliques, rendant l'exploitation des résultats à l'échelle macroscopique difficile.

L'absence de scénario précis de l'évolution morphologique du composite ne permet pas de progresser dans la modélisation thermo-mécanique nécessaire à l'optimisation du dimensionnement des écrans thermiques. Cette constatation justifie la réalisation de l'étude expérimentale approfondie de la phase d'assèchement.

**Caractérisation de l'évolution  
structurale du composite C/R**  
*Suivi du phénomène de fissuration*

## Sommaire

I. Mise en place du sujet.....	33
I. 1) Introduction.....	33
I. 2) Description du matériau.....	34
I. 2. a) Résine phénolique.....	34
I. 2. b) Fibre de carbone ex-cellulose.....	35
I. 2. c) Composite C/R.....	40
I. 3) Type d'échantillons et conditions de l'étude.....	40
I. 4) Techniques expérimentales.....	44
II. Suivi du développement de la fissuration.....	48
II. 1) L'initiation de la fissure : décohésion fibre / résine.....	48
II. 2) Evolution de la topographie des fissures.....	52
II. 3) Evaluation de la profondeur des fissures.....	56
III. Matériau pris sur table : corrélation fissuration / autres observations.....	58
III. 1) Etude de la perte de masse.....	58
III. 2) Etude de la déformation due aux fissures d'assèchement.....	61
III. 3) Scénario de fissuration pré-pyrolytique.....	66
IV. Effet de la teneur initiale en eau et de la vitesse de chauffe.....	68
IV. 1) Matériaux avec différents taux d'eau initiaux à 40°C/min.....	68
IV. 2) Utilisation de différentes vitesses de chauffe.....	70
V. Effet des fissures d'assèchement sur la porosité pyrolytique.....	74
V. 1) Evolution structurale lors de la pyrolyse.....	74
V. 2) Quantification de l'évolution structurale.....	77
VI. Conclusion.....	87

## I. Mise en place du sujet

### I. 1) Introduction

Un matériau composite est défini comme une association de plusieurs constituants non miscibles entre eux et dont les propriétés individuelles se complètent pour obtenir un matériau aux propriétés globales améliorées. Ils allient hautes performances et légèretés. Or, les applications structurales dans les domaines aéronautique et aérospatial nécessitent, outre des performances mécaniques optimales, des qualités en termes de légèreté et de stabilité des propriétés à hautes températures. C'est dans ce cadre qu'a été développé le matériau composite fibre de carbone ex-cellulose / résine phénolique chargée de carbone (appelé ici composite C/R), utilisé pour des applications de type "ablatives". C'est dans ce cadre qu'a été développé le composite C/R qui représente un des meilleurs compromis masse / coût / performances, et est utilisé depuis les années 70. En effet, les structures, comme les divergents de tuyères des propulseurs à poudre ou les boucliers thermiques de véhicules balistiques, sont soumises à des flux thermiques très élevés conduisant à la pyrolyse puis à l'ablation en surface du matériau. Avant la dégradation thermochimique, le matériau subit une phase pré-pyrolytique de perte brutale de son eau adsorbée, ce qui induit une fissuration particulière, qui peut influencer le développement de la porosité lors de la phase de pyrolyse. Les descriptions de cette phase d'assèchement et de ses conséquences sont l'objet de ce chapitre.

Seuls quelques auteurs ont étudié l'effet de l'eau sur le devenir du composite. Tous s'accordent à dire que la diffusion de l'eau dans le composite, que ce soit lors de la reprise hydrique ou de la phase d'assèchement est un processus Fickien [Crank, 1975, Brebec, 1978, Pochiraju, 2003, Guionnet, 2002], avec :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underline{\underline{D}}_{ij} \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \text{div}(\underline{\underline{D}}_{ij} \cdot \text{grad} C) \quad (\text{II.1})$$

Où dans le cas d'un matériau anisotrope, comme un composite, le coefficient de diffusion  $\underline{\underline{D}}_{ij}$  est un tenseur qui suit une loi d'Arrhenius [Springer, 1986, Pochiraju, 2003] et est indépendant de la concentration en eau [Kro\_\_83, Bonniau, 1981, Loos, 1979], et ne varie qu'en fonction de la température. L'eau est connue pour être un plastifiant de la résine phénolique [Guionnet, 2002, Stokes, 1993]. Elle influe sur le comportement mécanique du composite, du fait du gonflement du matériau.

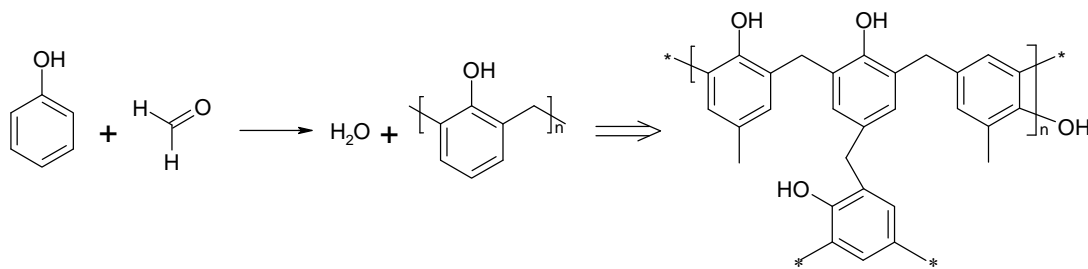
Comme énoncé dans le chapitre précédent, dans la littérature sur ce type de composite [Stokes, 1992, McManus, 1992, Katsube, 1997], les auteurs observent que l'eau joue un rôle particulièrement important au cours de la pyrolyse. Par une augmentation de la pression interne pendant le chauffage, elle engendre l'initiation de la microfissuration. Ils considèrent que l'eau qui provoque l'augmentation des contraintes internes lors du chauffage du matériau est sous forme de vapeur. En 1997, Stokes et Sullivan [Sullivan, 1997] proposent un modèle où il y a d'abord évaporation de l'eau à partir des sites solides, puis écoulement de la vapeur à travers un réseau poreux. Ils postulent que la perte d'eau (et donc l'augmentation de la pression interne) requiert deux mécanismes : l'évaporation de l'eau à partir de sites solides et le flux de cette vapeur à travers le réseau poreux préexistant qui est un ensemble d'imperfections et de fissures dans le matériau. Pour les auteurs, ces imperfections résultent de décohésions fibres / résine ou charges / résine antérieures au début du séchage. Toutefois, ce modèle a été élaboré pour des vitesses de montée en températures très faibles (i.e. 3°C/min). La présente étude vise à décrire la réponse du matériau à une dynamique de montée en température plus élevée.

## I. 2) Description du matériau

L'élaboration du composite comporte trois étapes : élaboration d'un tissu pré-imprégné, mise en forme sur mandrin d'un empilement de states et enfin moulage au sac et polymérisation sous forte pression et haute température. Ce procédé confère au composite final une très faible porosité. Les propriétés de ces composites dépendent du choix du renfort, de la matrice et du procédé d'élaboration. Les constituants du matériau étudié sont exposés dans cette partie.

### I. 2. a) Résine phénolique

Les résines phénoliques ou phénoplastes sont des matériaux thermodurcissables constitués de chaînes de motifs phénoliques reliés par des ponts méthylènes. Elles sont obtenues par polycondensation de phénol et de formaldéhyde avec élimination d'eau [Knop, 1979, Chretien, 1986]. Le formaldéhyde pouvant s'additionner sur les positions ortho et para du phénol, il en résulte un réseau tridimensionnel amorphe et infusible (figure II.1).



**Figure II.1 : Résine phénolique**

Cette famille de résine présente diverses propriétés : à la fois une viscosité basse à l'état faiblement polymérisé, un mouillage élevé des fibres constituant le renfort, un retrait modéré lors de la polymérisation et un haut rendement en carbone lors de la pyrolyse. D'autres résines satisfont aux mêmes critères comme les résines furaniques, mais avec un rendement en carbone à la pyrolyse plus faible, ou des résines polyimides moins utilisées à cause d'un coût plus élevé et d'une mise en œuvre plus complexe [Manocha, 1988]. Le matériau obtenu, après polycondensation, est à la fois rigide, même à haute température, et très résistant thermiquement et chimiquement, ce qui est nécessaire pour l'application comme matériaux "ablatifs".

### I. 2. b) Fibre de carbone ex-cellulose

De multiples précurseurs peuvent être utilisés pour obtenir des fibres de carbone à partir de la cellulose. Le processus de fabrication décrit par Cory [Cory, 1970] se décompose en trois étapes :

- (i) La décomposition thermique (figure II.2) : tout d'abord l'eau adsorbée est éliminée de la cellulose, avec une perte de masse d'environ 12 %, par un traitement à 100°C (stade 1). De 150 à 240°C (stade 2), l'élimination de groupements hydroxyles et de l'hydrogène permet la formation de liaison C=C et C=O en position équatoriale de préférence. De 240 à 400°C (stade 3a à 3c) la dégradation thermique commence, produisant des goudrons, suite à la formation de molécules de type pyranose et furanose, de l'eau et des gaz CO et CO<sub>2</sub>. Enfin, au-delà de 400°C chaque unité de cellulose se divise en résidus contenant quatre atomes de carbone qui s'assemblent pour former un polymère qui au final conduit à une structure de type graphitique. La perte de masse est d'environ 70 %. Pour améliorer le rendement et la vitesse de dégradation, des atmosphères réactives peuvent être employées (air, HCl...) [Shindo, 1969, Strong, 1971].
- (ii) La carbonisation peut être réalisée sous atmosphère inerte dans une gamme de température de 900-1500°C et pour des temps très courts (moins d'une minute parfois). D'autres atmosphères telle que HCl peuvent aussi être utilisées. L'application d'une

tension pendant la carbonisation permet d'accroître le degré d'orientation préférentielle et donc d'augmenter les propriétés thermomécaniques des fibres, notamment le module d'élasticité longitudinal, la résistance à la traction, et la conductivité thermique [Bacon, 1965]. Le rendement global des deux premières étapes est d'environ 20-25 %. Les fibres à faible conductivité thermique sont réputées non tissables, la carbonisation s'effectue alors sur un tissu de fibre de cellulose.

- (iii) Les traitements à hautes températures permettent d'augmenter le taux de cristallinité de la fibre souvent limité par le précurseur et, par là, d'améliorer les propriétés des fibres ex-cellulose. Des traitements, autour de 2800°C, ont parfois été effectués sous tension pendant quelques secondes [Bacon, 1973]. Des modules d'élasticité élevés (environ 500 GPa) ont ainsi pu être obtenus, mais pour un coût de fabrication assez important. Dans le cadre de notre application, une fibre trop organisée devient très conductrice de la chaleur, ce qui n'est évidemment pas recherché pour les protections thermiques.

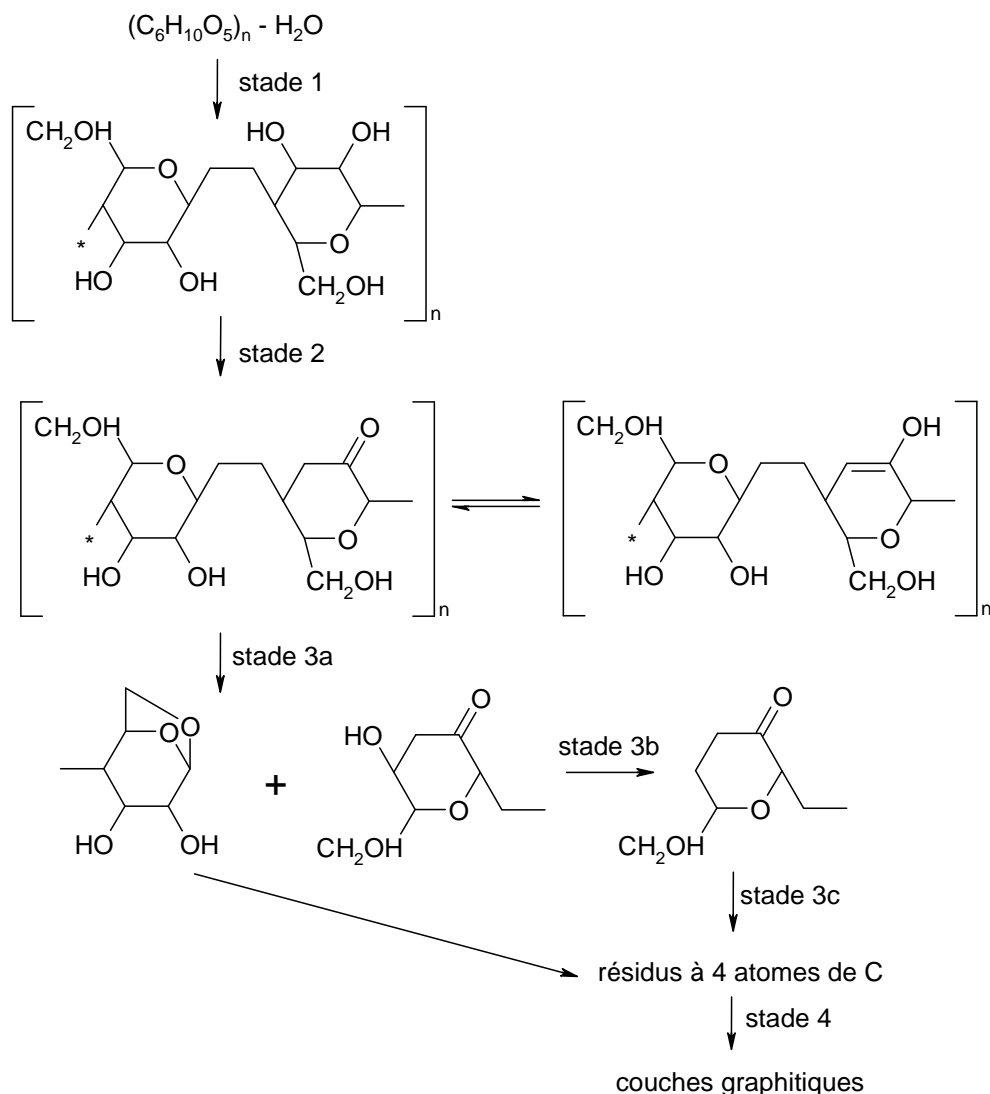


Figure II.2 : Processus de fabrication des fibres ex-celluloses

Le composite C/R utilisé dans cette étude est constitué de fibre de carbone de type ex-cellulose. Elles ont une structure cannelée (figure II.3) et ont un diamètre d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

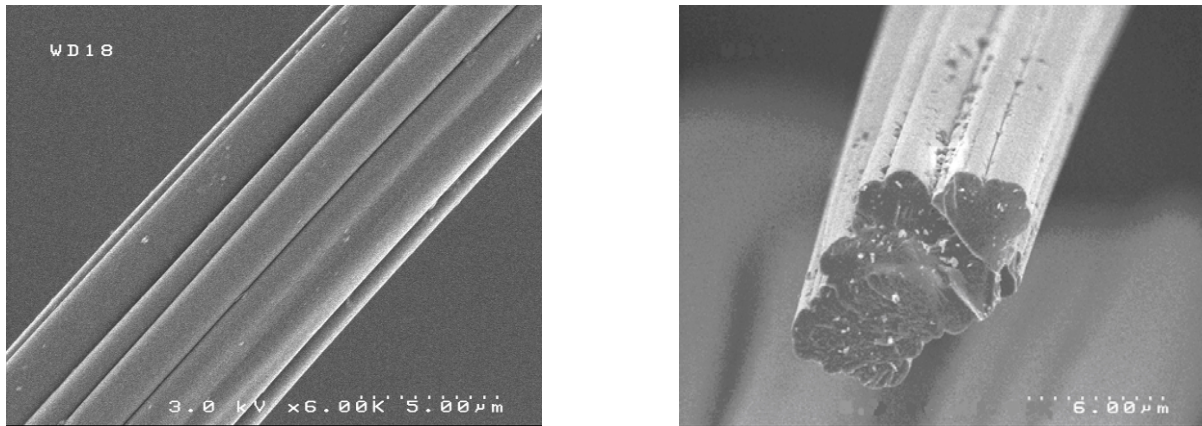


Figure II.3 : surface et section d'une fibre de carbone ex-cellulose

La faible conductivité thermique de ces fibres, importante dans le contexte des applications de type ablatives, s'explique par la nanoporosité et par le fait que la structure soit très peu organisée (tableau II.1) [Cavalier, 2002, Ducamp, 2002]; ceci explique également le fait que cette fibre puisse se charger en eau. Les autres fibres de carbone généralement utilisées comme les fibres ex-PAN (10 à 50  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et ex-brai (50 à 200  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ont des conductivités thermiques beaucoup plus élevées et ne reprennent pas d'eau.

Propriétés	Ex-Cellulose (compagnie Avtex/Hitco)
Taille de la fibre ( $\mu\text{m}$ )	8-12
Fil constitué	800 fibres
Densité	1.85
Reprise hydrique (% massique)	15 % max.
Capacité calorifique (J/kg/K)	750
Conductivité thermique (W/m/K)	2-5
Résistivité ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )	45
Module de Young (GPa)	42
Contrainte à la rupture (MPa)	770
Surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	~ 200

Tableau II.1 : exemple de caractéristiques, à température ambiante, d'un type de fibre de carbone ex-cellulose [Ducamp, 2002]

Suite à la caractérisation de la fibre ex-cellulose au microscope électronique à transmission (Philips CM 30), la porosité initiale de cette fibre a pu être déterminée à la fois à l'intérieur et en surface :

Comme indiqué sur les figures II.4 et II.5, il est possible de distinguer deux types de porosité à l'intérieur de la fibre :

- (i) une porosité régulière et de taille relativement importante aux commissures des lobes de la fibre,
- (ii) une porosité plus fine et aléatoirement répartie dans la partie centrale de la fibre.

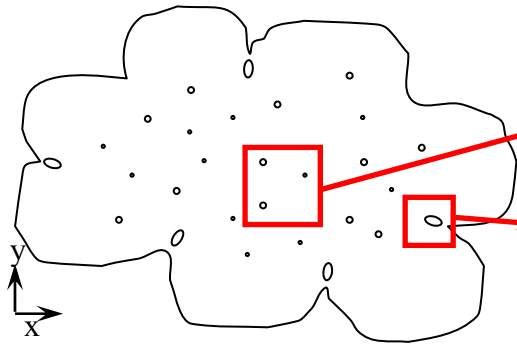


Figure II.4 : sens transverse de la fibre

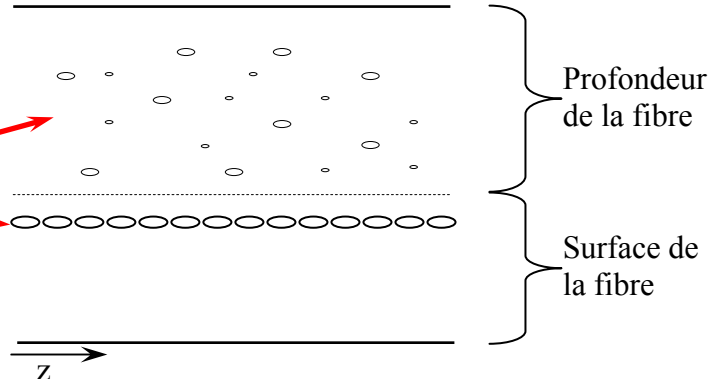
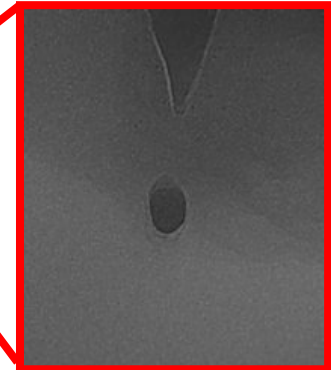
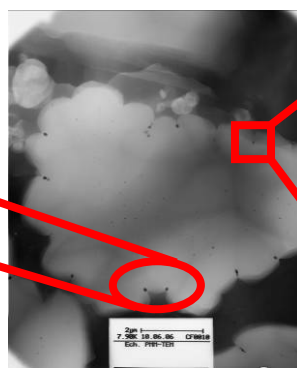
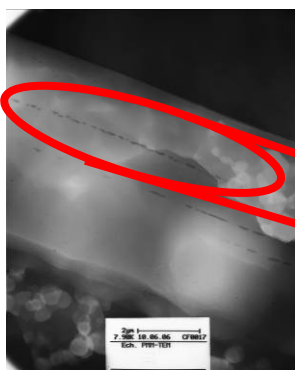


Figure II.5 : sens longitudinal en profondeur et en surface

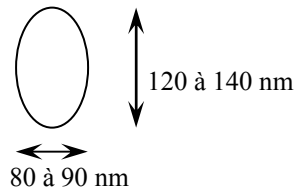
Voyons dans un premier temps le premier type de nanoporosité situé aux commissures des lobes de la fibre (figures II.6). Il s'agit de pores ellipsoïdaux formant un réseau non connecté mais très rapproché, proche de la surface de la fibre.



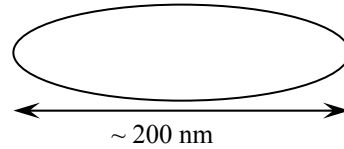
Figures II.6 : Vue longitudinale et transverse de la fibre

Zoom de la vue transverse

La dimension typique de ces pores est représentée par la figure II.7.

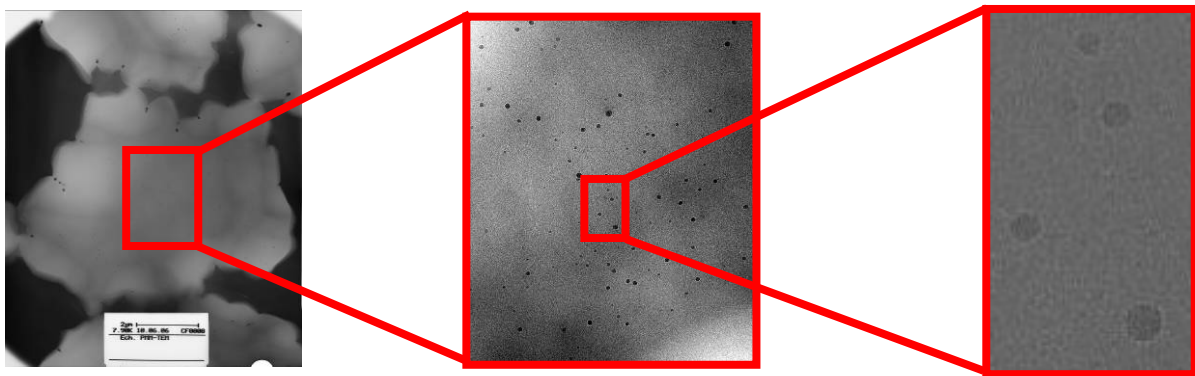


**Figure II.7 : Vue transverse du pore**



**Vue longitudinale du pore**

La seconde famille de nanoporosités est située dans la zone centrale de la fibre. Un zoom de cette partie centrale des fibres est présenté de manière à distinguer cette porosité de type ellipsoïdal (figure II.8).

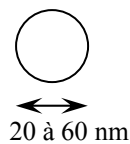


**Figure II.8 : vue transverse de la fibre**

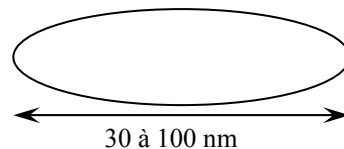
**Zooms de la vue transverse**

En prenant une image de la partie centrale de la fibre et après traitement consistant à dénombrer le nombre de pixels appartenant à un pore et le nombre total de pixels, on obtient le taux de porosité (surfactive) de la fibre. Sur l'ensemble des images, y compris en prenant des images des vues longitudinales, ce taux varie de 2 à 4 %.

La taille de ces porosités est assez variable et décrite par la figure II.9.



**Figure II.9 : Vue transverse du pore**



**Vue longitudinale du pore**

Le volume poreux total des fibres, avec les deux types de porosité, est d'environ 6 % sur l'ensemble du composite [Baudry, 2004]. Ces pores peuvent donc servir de réservoir à l'eau de la fibre. Cette présence d'eau libre peut engendrer une hausse de pression à l'interface fibre / matrice; c'est en particulier le cas de l'eau présente dans les pores en commissure des lobes car ils sont proches de la surface de la fibre. Un calcul volumique sur un échantillon pris sur

table (5 % en masse d'eau) de  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  nous montre que le volume total de ces pores est de  $7,5 \text{ mm}^3$  ce qui représente environ 85 % de l'eau totale de l'échantillon si on considère l'eau à pression atmosphérique et les pores complètement remplis. Toutefois, comme le composite peut reprendre davantage d'eau (jusqu'à 8,5 % en masse, soit un peu plus de 16 mg d'eau), il y a aussi présence d'eau liée, à la fois dans la fibre et dans la résine. Il peut y avoir présence d'eau libre et liée dans d'autres pores du matériau, par exemple des défauts aux interfaces.

### *I. 2. c) Composite C/R*

Le matériau utilisé est un stratifié composé par un empilement de tissu de fibres de carbone de type ex-cellulose et d'une matrice phénolique chargée.

Les propriétés physiques sont équivalentes dans les directions chaîne et trame . Le matériau ainsi obtenu a un pas inter-strate d'environ  $350 \mu\text{m}$ .

Du fait de la réaction de polycondensation qui dégage de l'eau et des conditions de stockage qui permettent au composite de reprendre de l'eau de l'atmosphère, notamment par l'intermédiaire de la fibre, le composite C/R dit "pris sur table" est chargé en eau [Stokes2, 1992]. Il contient un taux d'eau initial d'environ 5 % en masse [Epherre, 2005, Mosnier, 2006] : dans cette étude tous les échantillons du matériau pris sur table ont un taux d'eau compris entre 4.7 et 5.3 % (variable à cause d'un taux de fibre pouvant légèrement varier selon l'usinage de l'échantillon et des conditions météorologiques).

Le composite à l'état carbone / résine n'est pas poreux, ce qui le rend imperméable aux gaz [Ducamp, 2002].

### **I. 3) Type d'échantillons et conditions de l'étude**

Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation du matériau, un départ soudain de l'eau adsorbée dans le matériau est nécessaire. C'est pourquoi on utilise pour les traitements thermiques réalisés dans cette étude des vitesses de montée en température relativement élevées. Dans la plupart des cas, une vitesse de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  a été employée. Cette vitesse permet à la fois de satisfaire aux conditions d'isothermicité des échantillons, d'avoir un chauffage stable et homogène vis-à-vis de l'appareillage employé, de limiter la perte d'eau par diffusion lors de la chauffe et d'être comparable aux vitesses de chauffe du matériau lors de son utilisation, et de limiter les phénomènes de relaxation des contraintes.

Afin d'obtenir les effets dus au départ soudain de l'eau, il est nécessaire que les échantillons servant à l'étude réunissent les propriétés suivantes :

- (i) Les échantillons doivent être suffisamment volumineux afin de perdre peu d'eau par diffusion lors de la montée en température, de manière que la plus grande quantité d'eau possible participe à la fissuration d'assèchement. En effet, le risque lors de la montée en température, est que si la taille de l'échantillon n'est pas suffisante, le composite séchera de manière classique sans modification notable de sa morphologie. Pour essayer d'être le plus représentatif possible du phénomène que nous cherchons à reproduire (départ violent de l'eau) nous cherchons la taille de l'échantillon permettant, à 300°C, de limiter la perte d'eau par séchage "classique" à 20 % de la masse d'eau totale.
- (ii) Cherchant dans l'étude à s'affranchir des effets de gradient de température, les échantillons doivent être suffisamment petits pour avoir des conditions d'isothermicité.

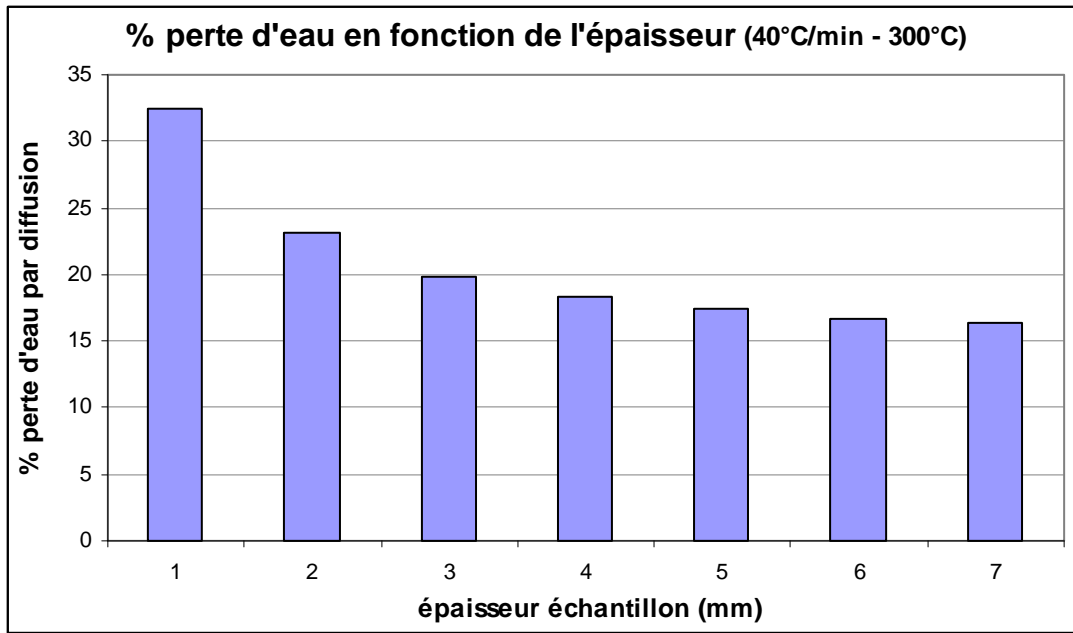
Par chance, le coefficient de diffusion de l'eau dans le composite  $D$  (de l'ordre de  $10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s à température ambiante et de l'ordre de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s à 250°C) [Epherre, 2007] est très inférieur au coefficient de la diffusivité thermique du matériau ( $< 10^{-6}$  à 250°C) [Ducamp, 2002].

En effet, l'hypothèse d'isothermicité est valable, comme dans le cas présent, si le critère suivant est rempli [Vignoles, 2007] :  $8D_{T_{max}} \ll L^2 \frac{\dot{T}}{\bar{T}} \ll \frac{\lambda}{\rho.C_p}$ , avec  $\dot{T}$  et  $\bar{T}$  la vitesse de chauffe et la température moyenne,  $L$  la longueur caractéristique (5 mm) et  $D_{T_{max}}$  le coefficient de diffusion à la température maximale.

Des calculs préliminaires (figure II.10) ont été menés en utilisant un code commercial<sup>1</sup>, qui permet de résoudre par une méthode aux éléments finis un système d'équations différentielles. Ces simulations montrent que le critère de moins de 20 % de perte d'eau par diffusion jusqu'à 300°C est atteint pour une épaisseur d'échantillon supérieure ou égale à 3 mm.

---

<sup>1</sup> FlexPDE.4.1.1 de la société PDE Solutions Inc.



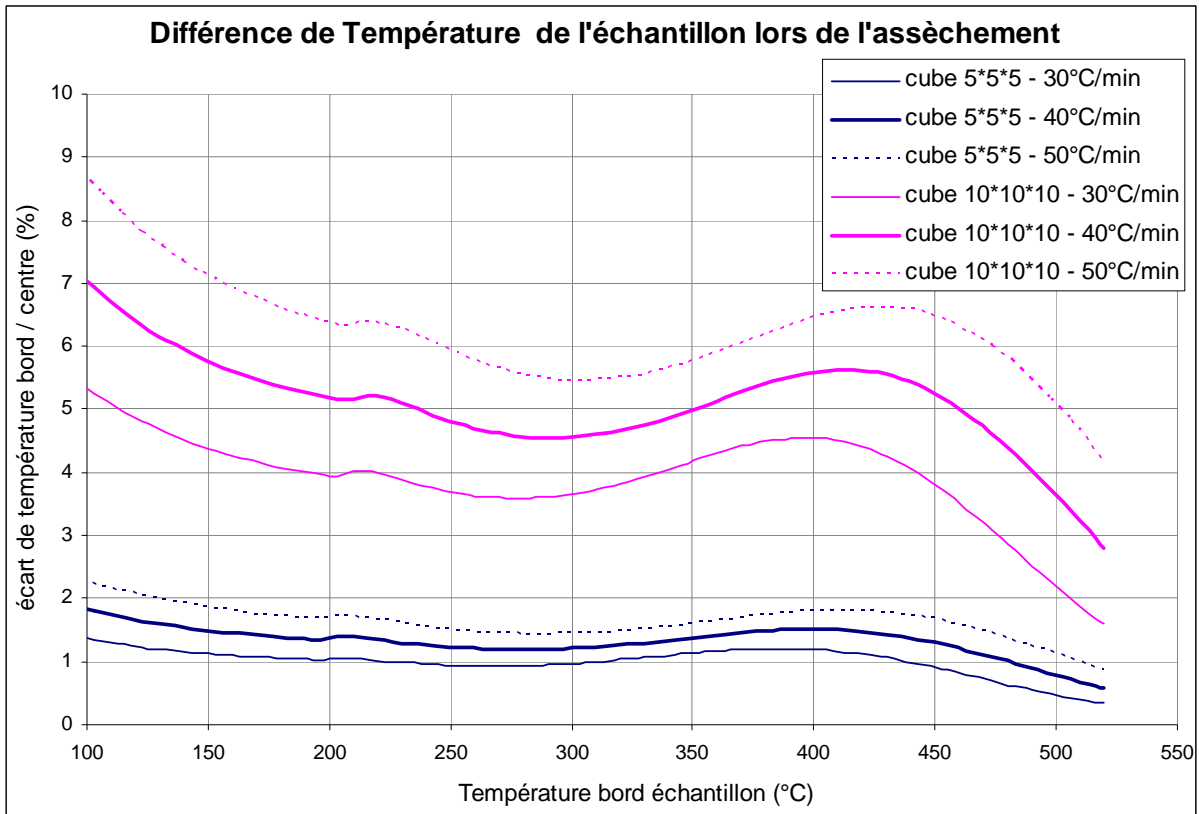
**Figure II.10 : perte d'eau totale par diffusion (jusqu'à 300°C et à 40°C/min) selon l'épaisseur de l'échantillon**

L'hypothèse d'isothermicité a également été vérifiée (figure II.11) en programmant le système d'équation de conservation de l'énergie et de la masse pour un matériau pyrolysable (II.2) dans le même logiciel :

$$\lambda_x \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \times \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \times \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \times (\Delta H_{pyr} + C_{pgaz} \times T) = \rho \cdot Cp[\rho, T] \times \frac{\partial T}{\partial t} \quad (II.2)$$

$$\text{Avec } \frac{\partial \rho}{\partial t} = -A \cdot \rho_v \cdot \left( \frac{\rho - \rho_p}{\rho_v} \right)^n \cdot \exp\left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

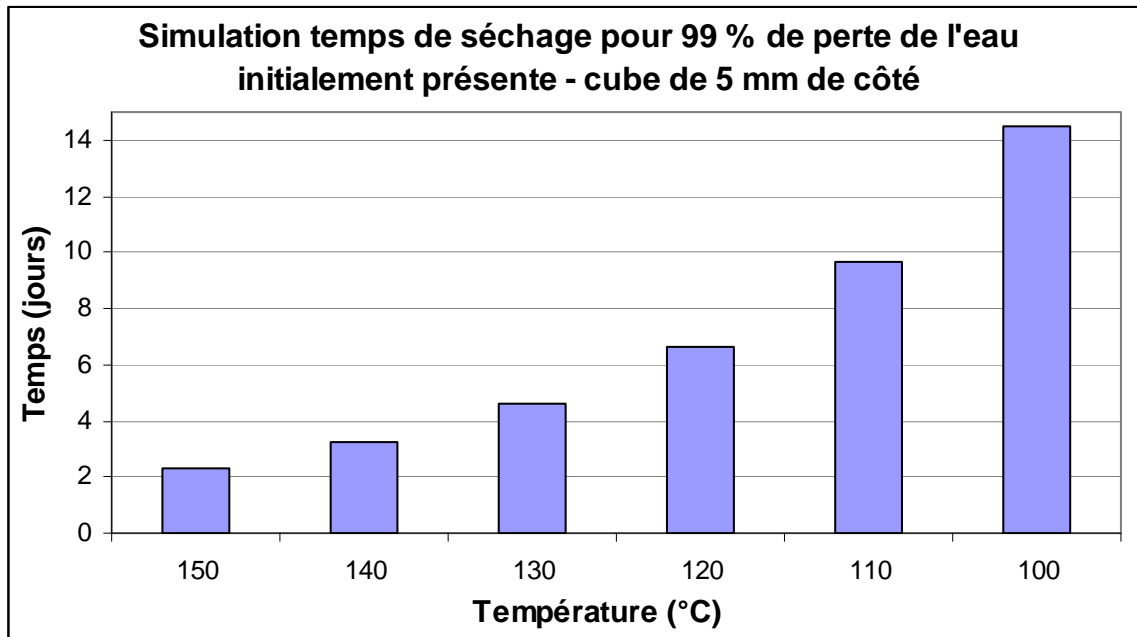
Où  $\lambda_i$  : conductivité thermique du composite dans le sens i fonction de  $\rho$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\rho$  : masse volumique du composite en cours de traitement thermique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $T$  la température (K),  $C_p[\rho, T]$  : chaleur spécifique fonction de la température et de la masse volumique  $\rho$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta H_{pyr}$  : enthalpie de pyrolyse ( $\text{J.kg}^{-1}$ ) et  $C_{pgaz}$  : chaleur spécifique des gaz de pyrolyse ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).  $A$  est un facteur de fréquence (Hz),  $E_a$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $n$  l'ordre de réaction.  $\rho_v$  et  $\rho_p$  sont les masses volumiques du composite vierge et pyrolysé (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ).



**Figure II.11 : % écart de température bord / centre de l'échantillon lors du chauffage**

Dans le cas d'un échantillon cubique de 5 mm de côté, l'écart de température entre le bord et le centre de l'échantillon reste inférieur à 1,5 %, tandis qu'il dépasse les 5 % pour un cube de 10 mm de côté. Il en résulte que ce type d'échantillon, cubique de taille  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  est un bon compromis entre une dimension suffisamment petite pour permettre une bonne isothermicité et suffisamment grande pour éviter le départ d'une trop grande quantité d'eau par diffusion, ce qui assure que les effets transitoires liés à la diffusion de l'eau seront clairement observables, sans gêne provoquée par d'éventuels déséquilibres thermiques.

D'autres calculs (figure II.12) permettent de simuler le temps nécessaire pour équilibrer un échantillon avec l'atmosphère ambiante.



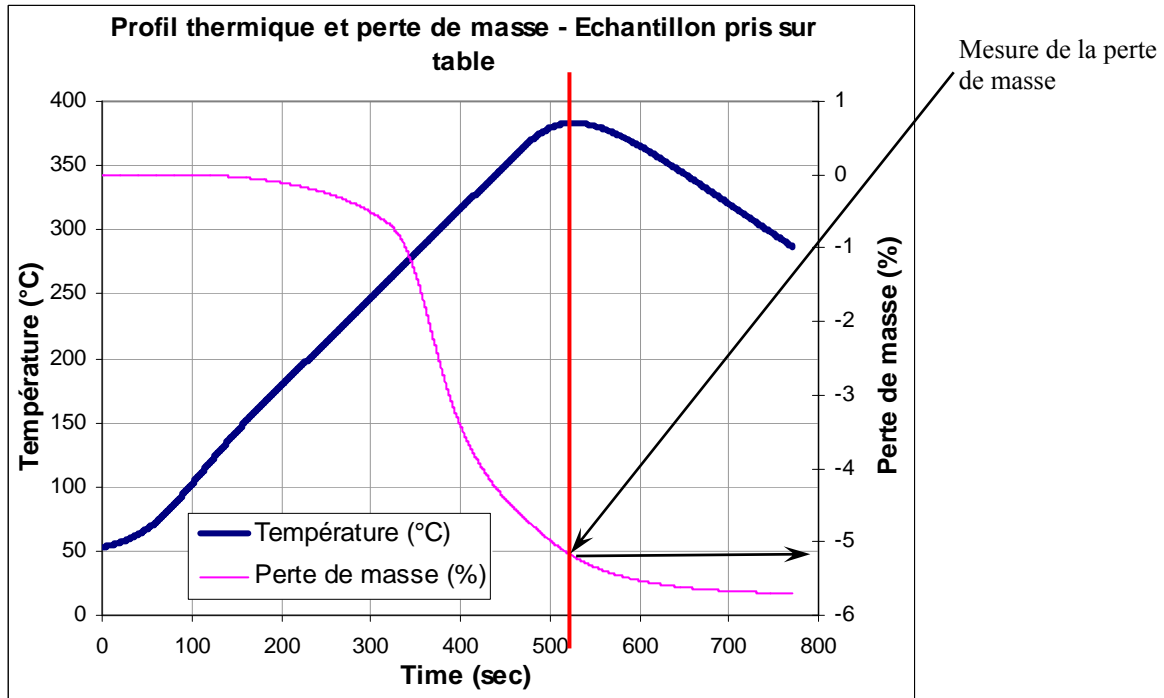
**Figure II.12 : temps d'équilibrage en fonction de la température**

Ceci permet de déterminer les procédures de séchage et de reprise hydrique à utiliser afin d'obtenir des échantillons secs et ayant des taux initiaux d'eau différents du matériau pris sur table. Après séchage, les échantillons sont placés en température et dans des atmosphères ayant un taux d'humidité relative de 30 %, 80 % et 100 % en utilisant respectivement des solutions salines saturées de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , NaCl et de l'eau pure, ce qui permet d'obtenir des échantillons ayant des taux d'eau initiaux de 2,5 %, 7,5 % et 8,5 % en masse [Handbook, 1991].

#### I. 4) Techniques expérimentales

L'objectif de l'étude expérimentale est de suivre le phénomène de fissuration induit par l'assèchement brutal et de le caractériser. Cette analyse devrait permettre de décrire le déroulement des phénomènes mis en jeu afin de détecter le déclenchement de la fissuration. Des appareillages d'analyses thermo-gravimétriques (ATG Setsys 1600 et TAG 2400 toutes deux de Setaram) sont utilisés comme moyens de traitement thermique des échantillons, ce qui permet un chauffage à la fois soudain et homogène et un refroidissement rapide. Dans la zone de température étudiée la masse perdue correspond à de la perte d'eau. Une température

maximale est fixée et la perte de masse est relevée sur le palier de température maximale atteint lors de l'essai (figure II.13).



**Figure II.13 : profil thermique et perte de masse à 380°C pour un échantillon pris sur table**

Après traitements, les échantillons sont polis et examinés en microscopie optique (Nikon Eclipse ME600). Le nombre total de fils fissurés est déterminé par l'observation d'une tranche de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  reconstruite à partir des micrographies prises. Toutes les observations ont été faites dans le sens de la trame, puisqu'une observation faite également dans le sens de la chaîne pour deux échantillons a permis de montrer que le taux de fissuration est équivalent dans les deux directions. Le taux de fissuration  $\tau$  est défini par le rapport entre le nombre de fils fissurés et le nombre total de fils dans l'échantillon :

$$\tau = \frac{\text{nombre de fils fissurés}}{\text{nombre total de fil}} \quad (\text{II.3})$$

Des analyses de mesure de la déformation en fonction de la température (appareillage Setaram TMA Setsys 2400) permettent également la détection du phénomène de fissuration et notamment l'étude de son évolution en fonction de la vitesse de chauffe. Certaines micrographies ont été prises en microscopie électronique à balayage (Hitachi S4500) et en transmission (Philips CM 30).

A noter que pour l'étude de la zone d'assèchement, les traitements thermiques ont été réalisés dans une gamme de température allant de l'ambiante à un peu moins de 400°C : au-delà on assiste au début des premières étapes de la pyrolyse. Comme le montre le graphique II.14, pour lequel les quantités perdues correspondent aux masses d'eau mesurées lors de la reprise hydrique, dans cette zone seule de l'eau est perdue.

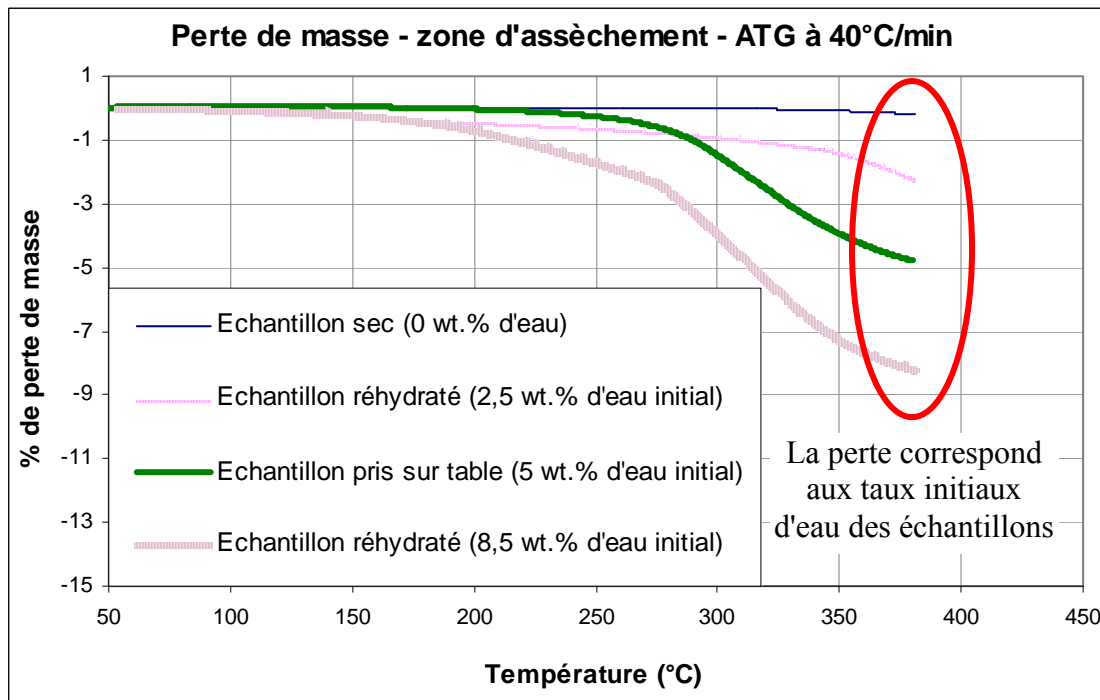


Figure II.14 : Perte de masse dans la zone d'assèchement

Pour la caractérisation structurale des échantillons, des mesures en porosimétrie mercure ont été conduites (Micromeritics Autopore IV), afin d'obtenir les répartitions en taille des pores des matériaux. Cette technique est basée sur la loi de Washburn (II.4) gouvernant la pénétration capillaire d'un liquide non mouillant, tel que le mercure, et ce pour des pores de forme présumée cylindrique :

$$d = -\frac{4\gamma \times \cos \theta}{P} \quad (\text{II.4})$$

Où  $d$  est le diamètre des pores ou l'ouverture des fissures,  $P$  la pression appliquée,  $\gamma$  la tension de surface du mercure et  $\theta$  l'angle de contact. L'équation de Washburn suppose un réseau de pores cylindriques non connectés entre eux [Diamond, 2000]. Ce cas idéal est peu représentatif de la réalité des matériaux étudiés ici, qui présentent un réseau interconnecté de pores et de fissures de tailles et de formes différentes.

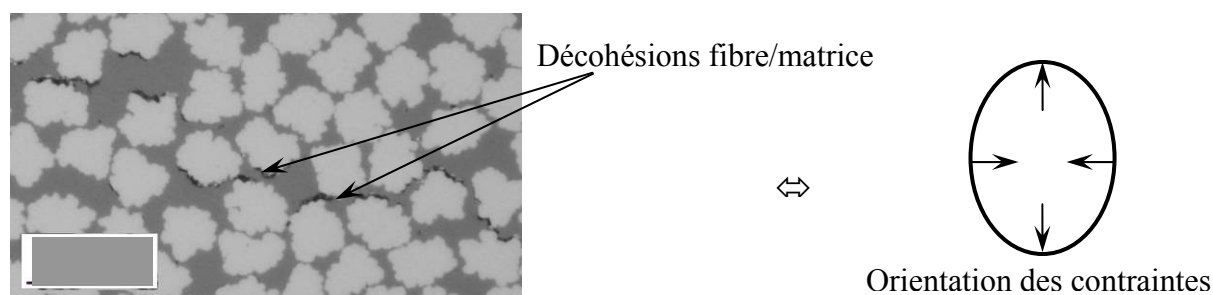
A noter également que les appareils utilisés (ATG, dilatomètre) sont normalement prévus pour des "usages de laboratoire" et qu'un travail préliminaire a dû être réalisé afin de pouvoir les utiliser hors conditions idéales. Ainsi, une vitesse de montée en température de 40°C/min est supérieure aux conditions optimales; les paramètres des fours (P.I.D.) ont dû être réglés et les écarts entre température d'échantillon et température du four ont été mesurés (à l'aide d'un thermocouple inséré dans un échantillon) en fonction de la taille de l'échantillon et de la vitesse de chauffe.

## II. Suivi du développement de la fissuration

Cette partie a pour but de mettre en exergue les conséquences qualitatives de la phase pré-pyrolytique (avant 400°C) sur la structure du composite C/R. La méthode consiste en un traitement thermique des échantillons avec une dynamique de chauffe élevée, puis un retour à température ambiante. Une étude morphologique permet l'identification d'un type de fissuration particulière. Une description en est faite ici.

### II. 1) L'initiation de la fissure : décohésion fibre / résine

Suite au séchage brutal, un phénomène de décohésion de l'interface fibre / matrice est mis en évidence. L'initiation d'une fissure se traduit systématiquement en premier lieu par une rupture cohésive par fissuration de type I (ouverture), entre la fibre et la matrice, sous la forme d'un pore allongé et isolé (figure II.15). Cette observation est en cohérence avec des résultats [Wittel, 2003, Walker, 1993] obtenus à plus haute température dans le cas de composites fibres ex-PAN / résine aromatique, où la décohésion est due à une consommation de matière, amenant le même effet. Dans notre cas les contraintes provoquant la décohésion n'ont pas forcément la même origine, mais l'effet en est identique. En effet, dans la zone d'assèchement (de la température ambiante jusqu'à 350-400°C), seule de l'eau s'évacue sans consommation de matière due à la pyrolyse, ce qui suggère que l'origine des contraintes est différente.



**Figure II.15 : Echantillon pris sur table, chauffé en ATG à 40°C/min jusqu'à 250°C observations en microscopie optique après retour à température ambiante**

L'emplacement de ces décohésions est toujours constant et situé dans le sens transverse par rapport à l'axe de la fibre, traduisant un phénomène de traction verticale et/ou de compression

horizontale. En outre, les décohésions sont localisées horizontalement par rapport à l'axe du fil et situées en son centre, dans le grand axe, quand celui-ci est considéré comme une ellipse (figure II.16). Le champ de concentration de contraintes est maximal à l'extrémité de la décohésion et lorsque ce champ rencontre une zone plus vulnérable, comme une interface, une nouvelle décohésion se crée, provoquant l'alignement des fissures par une sorte d'effet domino [Pompidou, 2003].

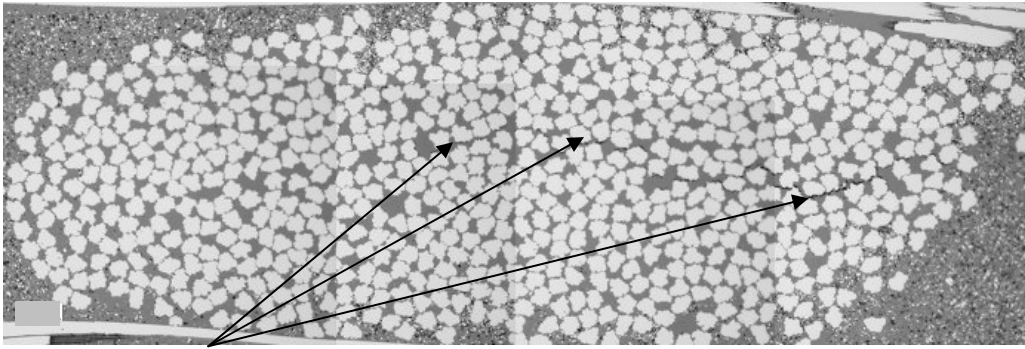


Figure II.16 : décohésions fibre / matrice alignées dans le grand axe du fil même échantillon que celui de la figure II.15

La question est de savoir si l'existence de la première décohésion peut engendrer la nucléation d'une seconde proche selon le schéma ci-dessous :

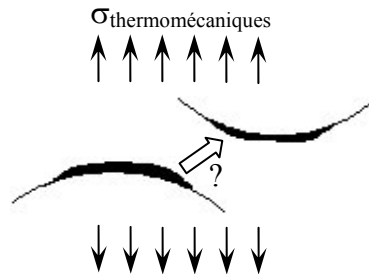
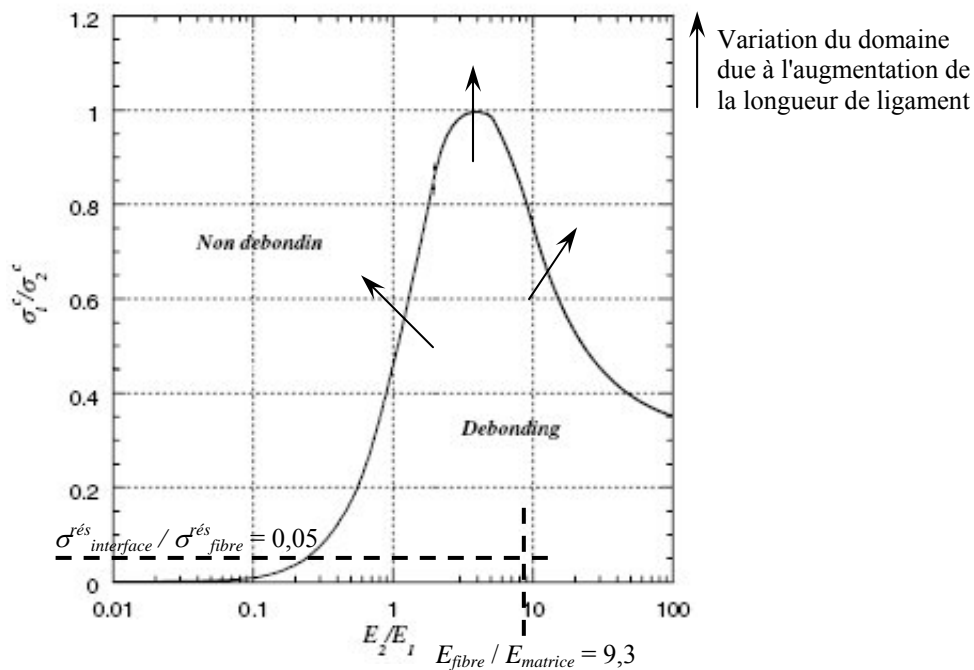


Figure II.17 : schématisation de l'alignement des décohésions

La condition de déviation d'une fissure le long de l'interface d'une cellule bimatériau élémentaire, établie par S. Pompidou [Pompidou, 2003], permet de répondre à cette question (figure II.20). Le critère s'appuie en effet sur le mécanisme initialement proposé par Cook et Gordon [Cook, 1964] : une fissure est nucléée le long de l'interface en amont d'une fissure principale; la déviation résulte ensuite de la coalescence des deux fissures. Avant tout, l'application du critère (qui exprime en fait une condition critique) suppose que le ligament (distance de la pointe de la fissure à l'interface) soit de l'ordre du rayon de courbure de la pointe de la fissure principale; cette condition peut toutefois être étendue à une fissure relativement proche de l'interface. Cette hypothèse peut être faite ici, les distances entre fibres

(et donc entre décohésions existantes et interfaces pouvant subir à leur tour une décohésion) sont très faibles; certaines fibres se touchent même.

La frontière entre les domaines de décohésion et de non-décohésion est décrite par la figure II.18. Le rapport des résistances de l'interface (valeur proche de 40 MPa [Baudry, 2004] obtenue par cisaillement interlaminaire en compression sur une éprouvette mini-composite double entailles) et de la fibre (770 MPa [Ducamp, 2002]), pour une rigidité relative des constituants en présence de  $E_{fibre}/E_{matrice} = 9,3$  place très largement le système fibre/matrice dans la zone de décohésion. On peut affirmer que la décohésion aura nécessairement lieu dans la configuration critique. La décohésion pour des longueurs de ligament plus importante sera quant à elle favorisée.

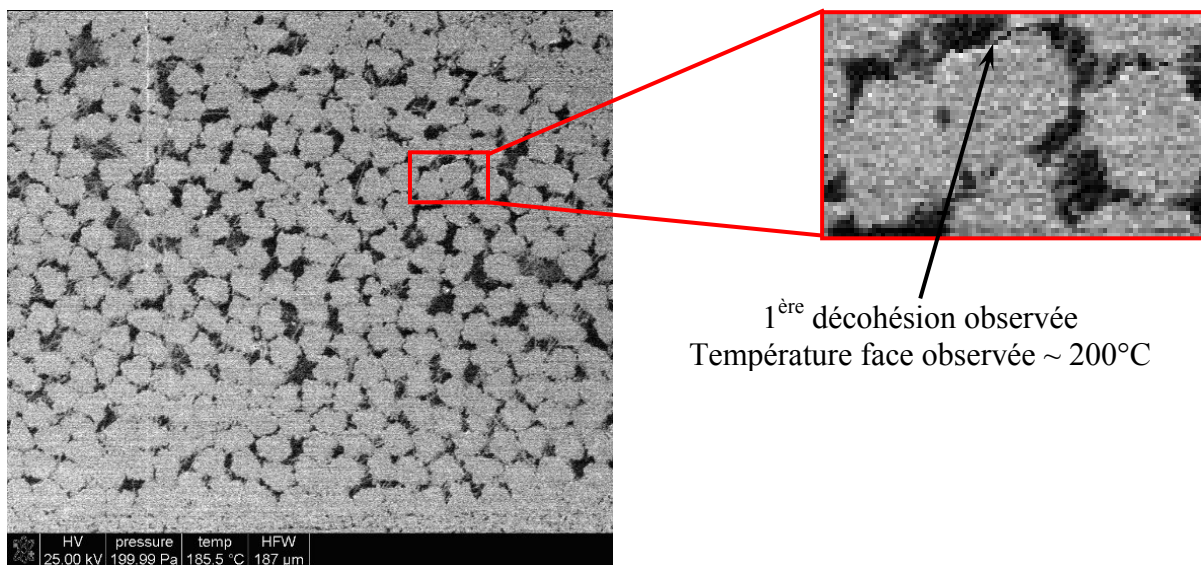


**Figure II.18 : condition de déviation d'une fissure le long de l'interface en fonction des propriétés des constituants [Pompidou, 2007]**

Les caractéristiques mécaniques du système fibre/matrice (la fibre possède une forte résistance par rapport à l'interface) font que ce bimatériau appartient à la famille des matériaux à fort potentiel de décohésion interfaciale, ce qui explique l'alignement observé des décohésions.

Plus récemment des essais ont pu être menés en microscopie électronique environnementale sur un MEB Quanta 400 FEG MK2 équipé d'une platine chauffante 1000°C

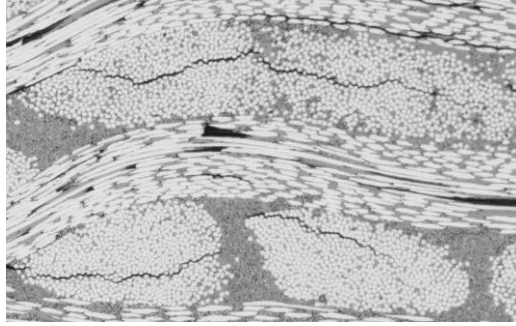
avec une vitesse de chauffe atteignant 50°C/min. A cause de la configuration de l'équipement, seules des plaques d'épaisseur 1,5 mm peuvent être utilisées; cette faible épaisseur limite la formation de fissures d'assèchement, surtout sur la face visible car non chauffée directement. Toutefois, il a pu être observé en surface du composite la formation de fissures d'assèchement très fines (environ 1 µm d'ouverture) avec l'apparition de décohésions dès 200°C (figure II.19). Cette observation corrobore les courbes de dilatations des échantillons pris sur table où le premier changement de pente se situe autour de 200°C (cet état sera plus amplement explicité dans le paragraphe III de ce chapitre). L'ouverture de ces microfissures explique bien les variations des coefficients de dilatation thermique observées dans les directions transverse et longitudinale par rapport à l'axe des fils.



**Figure II.19 : photographies tirées du film réalisé sur MEB environnemental**

Ces premières décohésions entraînent une interconnexion progressive du réseau poreux préexistant, permettant ainsi la vaporisation de l'eau, l'augmentation de la pression interne et donc la fissuration. Lorsque les fissures finissent par déboucher sur l'extérieur du matériau, il apparaît une nette augmentation de la déformation du matériau.

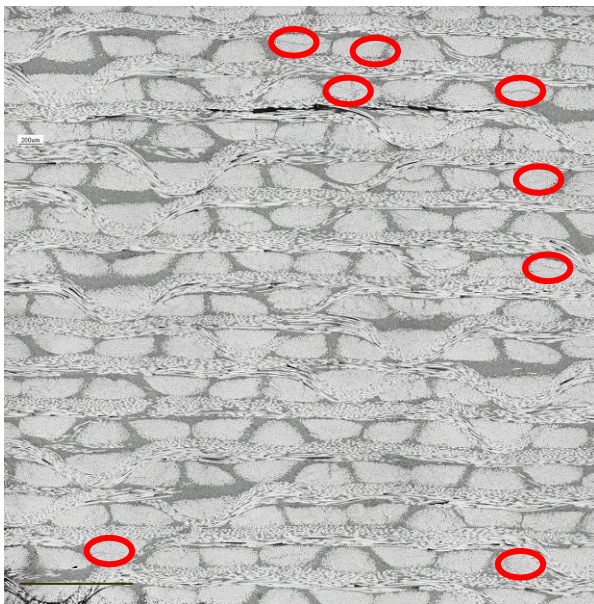
Les interfaces fibre / résine étant des points de fragilité par rapport au reste du matériau, les décohésions se propagent le long des interfaces fibre / matrice pour donner une fissure intra-fil. De plus, on observe généralement une seule fissure par fil (figure II.20), ce qui s'explique si l'on considère qu'il y a un relâchement des contraintes après la première fissuration.



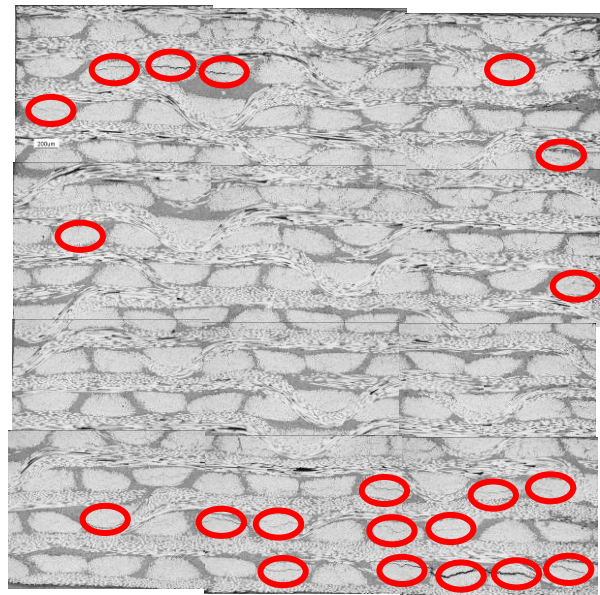
**Figure II.20: Echantillon pris sur table, chauffé en ATG à 40°C/min jusqu'à 310°C. Une seule fissure traverse chaque fil.**

## II. 2) Evolution de la topographie des fissures

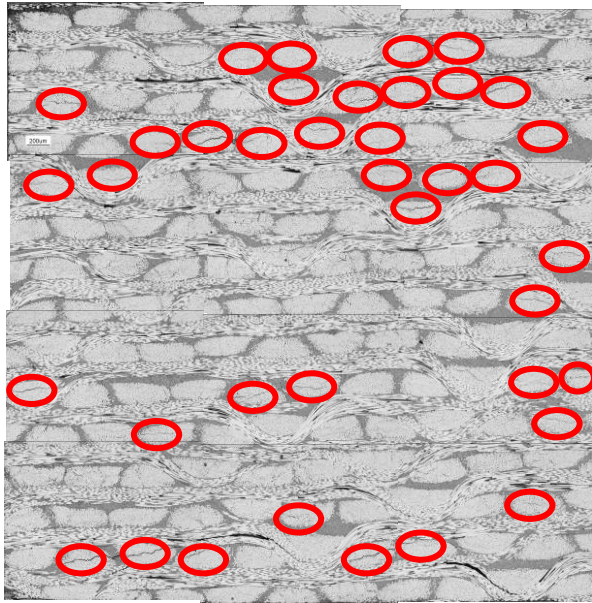
Les premières fissures sont observées pour des températures de 250°C dans une zone correspondante plutôt aux bords des échantillons. Les figures suivantes (II.21 A à II.21 F) représentent l'apparition de la fissuration sur des échantillons type en vue perpendiculaire à l'axe des fils. On observe une apparition assez aléatoire des fissures avec une préservation du cœur des échantillons jusqu'à environ 290°C. Les fils fissurés sont cerclés, on peut également observer quelques fissures dans les fils longitudinaux à haute température.



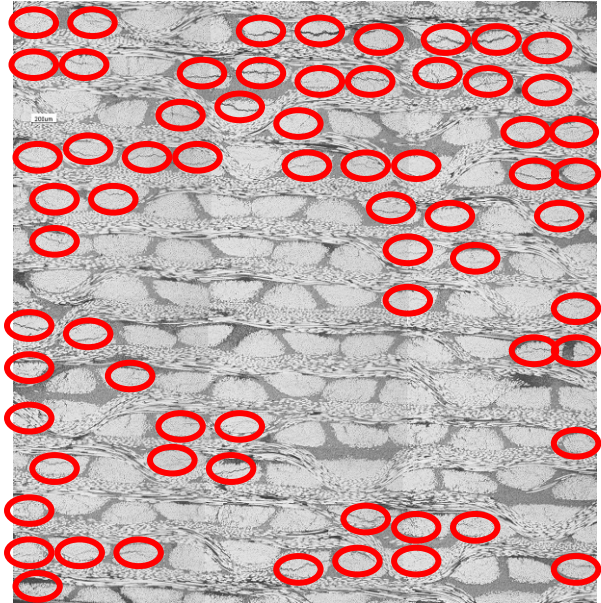
II.21 A : 250°C, ~ 5 % de fils fissurés



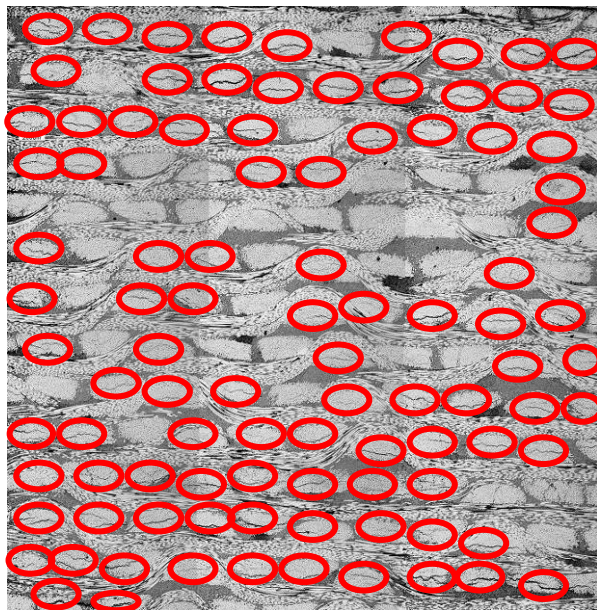
II.21 B : 260°C, ~ 15% de fils fissurés



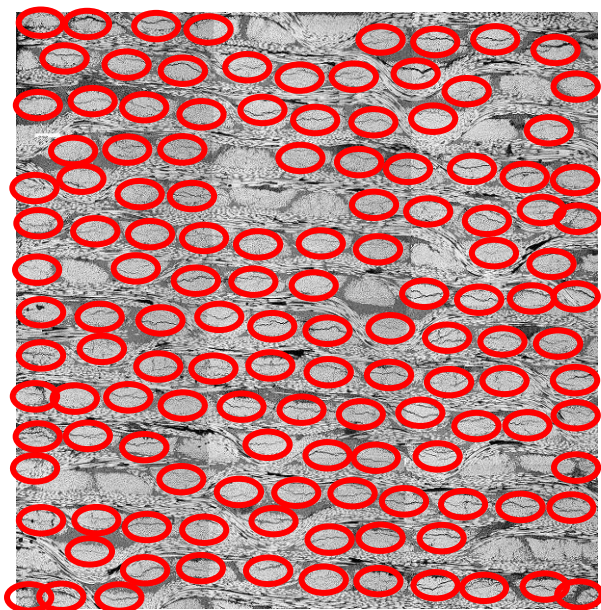
II.21 C : 270°C, ~ 27 % de fils fissurés



II.21 D : 290°C, ~ 50 % de fils fissurés



II.21 E : 350°C, ~ 75 % de fils fissurés



II.21 F : 360°C, ~ 83 % de fils fissurés

**Figure II.23 : Propagation du nombre de fils fissurés en fonction de la température – les fils fissurés sont cerclés**

Les fissures observées présentent une largeur d'autant plus grande que la température de chauffe est élevée, ce qui est peut-être dû à une augmentation des contraintes thermiques (voir figure II.23). Il y a ici deux possibilités : (i) soit un élargissement des fissures formées à faible température, (ii) soit les fissures créées à haute température sont dès le départ plus ouvertes. Un élargissement des fissures déjà formées signifierait que la pression due à la vapeur d'eau à

l'intérieur de la fissure serait telle qu'elle puisse provoquer cette ouverture supplémentaire; or, les fissures débouchant à l'extérieur du matériau, la vapeur d'eau est très rapidement évacuée. Par contre, cette vapeur d'eau peut rester piégée à l'intérieur d'une décohésion, participant donc à l'augmentation des contraintes, et provoquant ainsi une ouverture de fissure plus importante, avant que celle-ci ne débouche sur l'extérieur.

Dans le cas du matériau pris sur table, le taux de fissuration  $\tau$  augmente avec la température de traitement thermique selon la courbe de la figure II.22 :

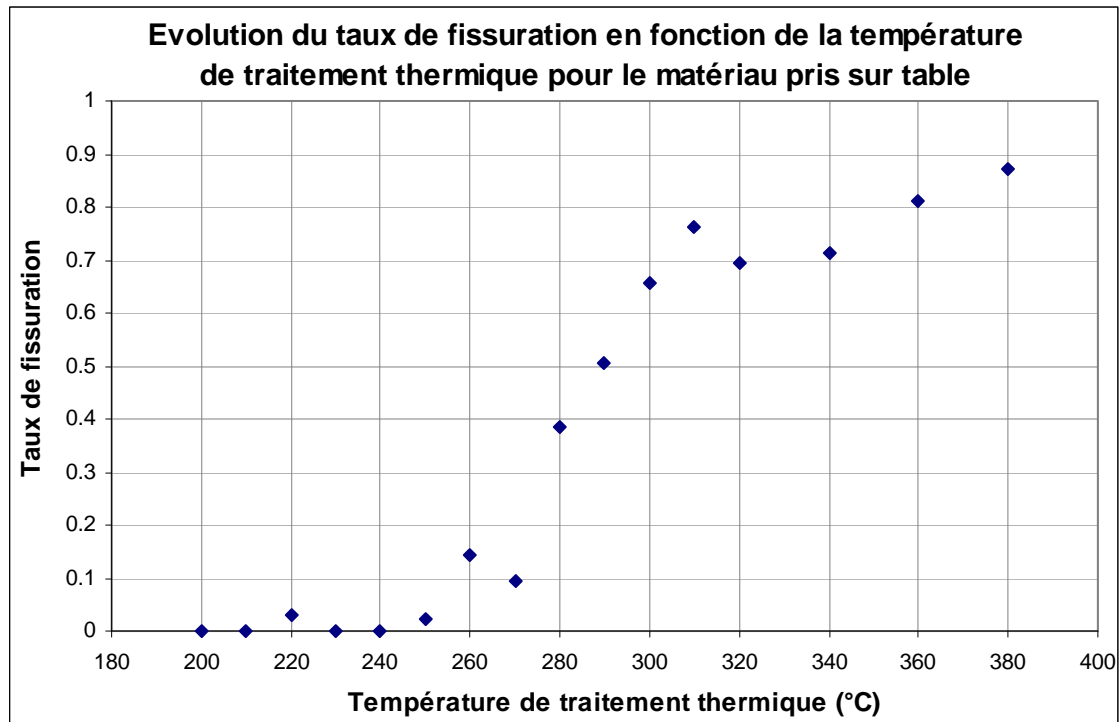
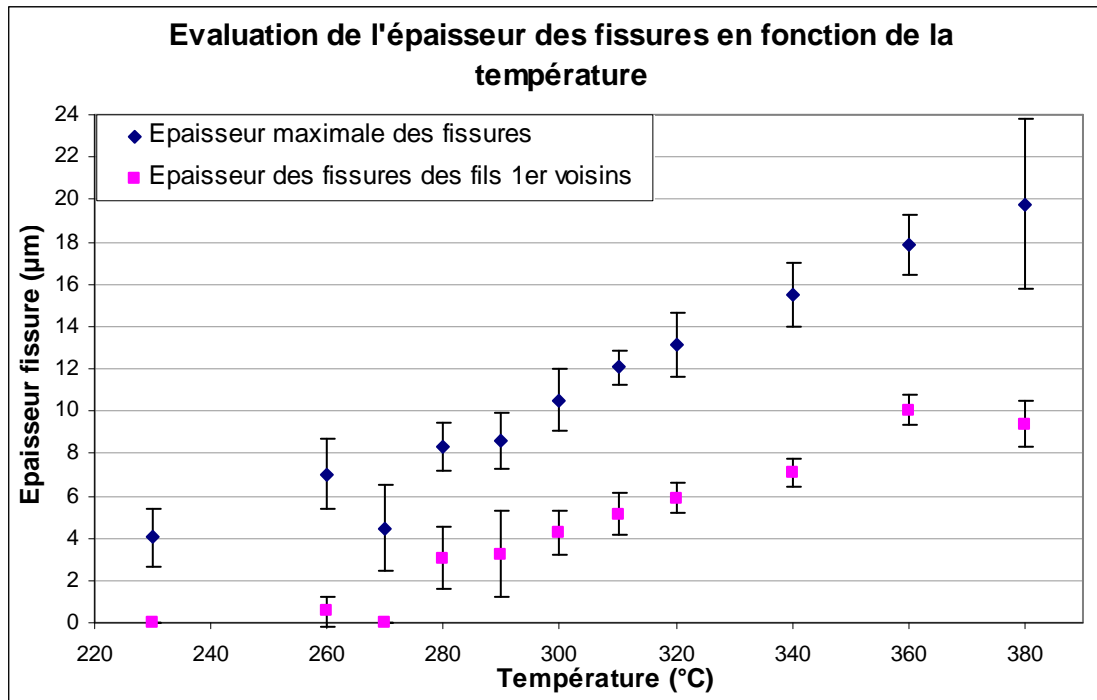


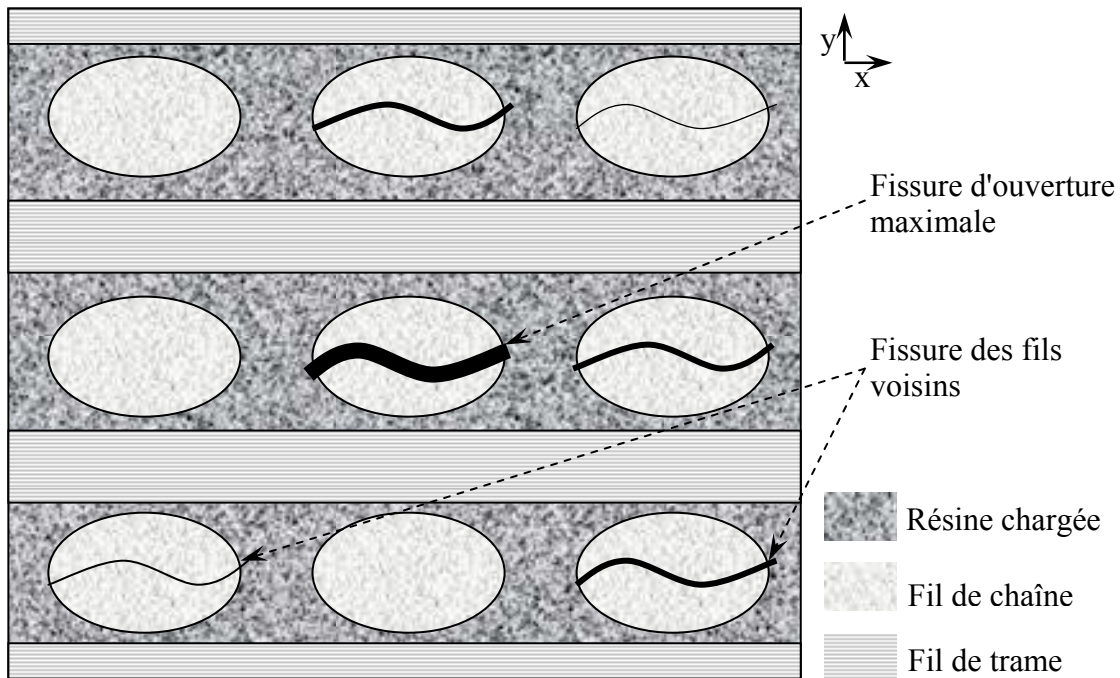
Figure II.22 : taux de fissuration  $\tau$  en fonction de la température atteinte par les échantillons

Dans la partie III de ce chapitre, l'évolution du taux de fissuration sera plus amplement explorée et corrélée avec le pourcentage de perte de masse et la déformation.

En présence de fissures dont l'ouverture est très importante, les fils contigus ne présentent pas toujours une fissuration; en outre, quand cette dernière est présente, la taille de l'ouverture reste limitée par rapport au reste de l'échantillon (figure II.23). Ce phénomène est représenté par le schéma de la figure II.24.



**Figure II.23 : Epaisseur maximale des fissures relevées sur les micrographies, ainsi que celle des fils premiers voisins après retour à température ambiante**  
 La valeur des épaisseurs moyennes se placent entre les deux séries (♦) et (■)  
 les barres d'erreurs représentent les variations du nombre de fissure d'un échantillon à l'autre



**Figure II.24 : schématisation de fissures larges et des fils contigus dont la fissuration est soit absente soit limitée.**

Cet état est dû à un relâchement des contraintes entraîné par la première fissuration. Ceci explique également le fait qu'il n'y a pas une apparition simultanée de l'ensemble des fissures à une température critique mais qu'au contraire le nombre de fils fissurés augmente linéairement avec la perte d'eau. En effet après une apparition de quelques fissures, et donc un relâchement des contraintes, la température continue à augmenter, entraînant de nouvelles contraintes, ce qui permet de nouvelles fissurations.

### II. 3) Evaluation de la profondeur des fissures

Afin de suivre une fissure intra-fil dans la longueur, un échantillon a été traité thermiquement jusqu'à séchage complet et avant pyrolyse (à 40°C/min jusqu'à 350°C) puis des polissages successifs par tranches de 0,35 mm ont été réalisés, et observés en microscopie optique après chaque polissage.

Par reconstruction d'image (en utilisant *ImageJ*), les micrographies obtenues à intervalles réguliers sont seuillées en noir et blanc puis transformées en un empilement d'images afin de donner une troisième dimension à la représentation du matériau (voir figure II.25). Cela permet alors de suivre dans l'épaisseur (dimension  $z$ ) du matériau une fissure initialement détectée dans le plan  $xOy$ . En effectuant cette opération sur l'ensemble d'un échantillon  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ , on remarque que la longueur minimale de fissure détectée est de 4 tranches, soit 1,4 mm, et que la plupart des fissures sont traversantes.

Remarque : avec cette technique il existe un risque de ne pas repérer la fin d'une fissure et le début d'une nouvelle située entre deux coupes micrographiques successives.

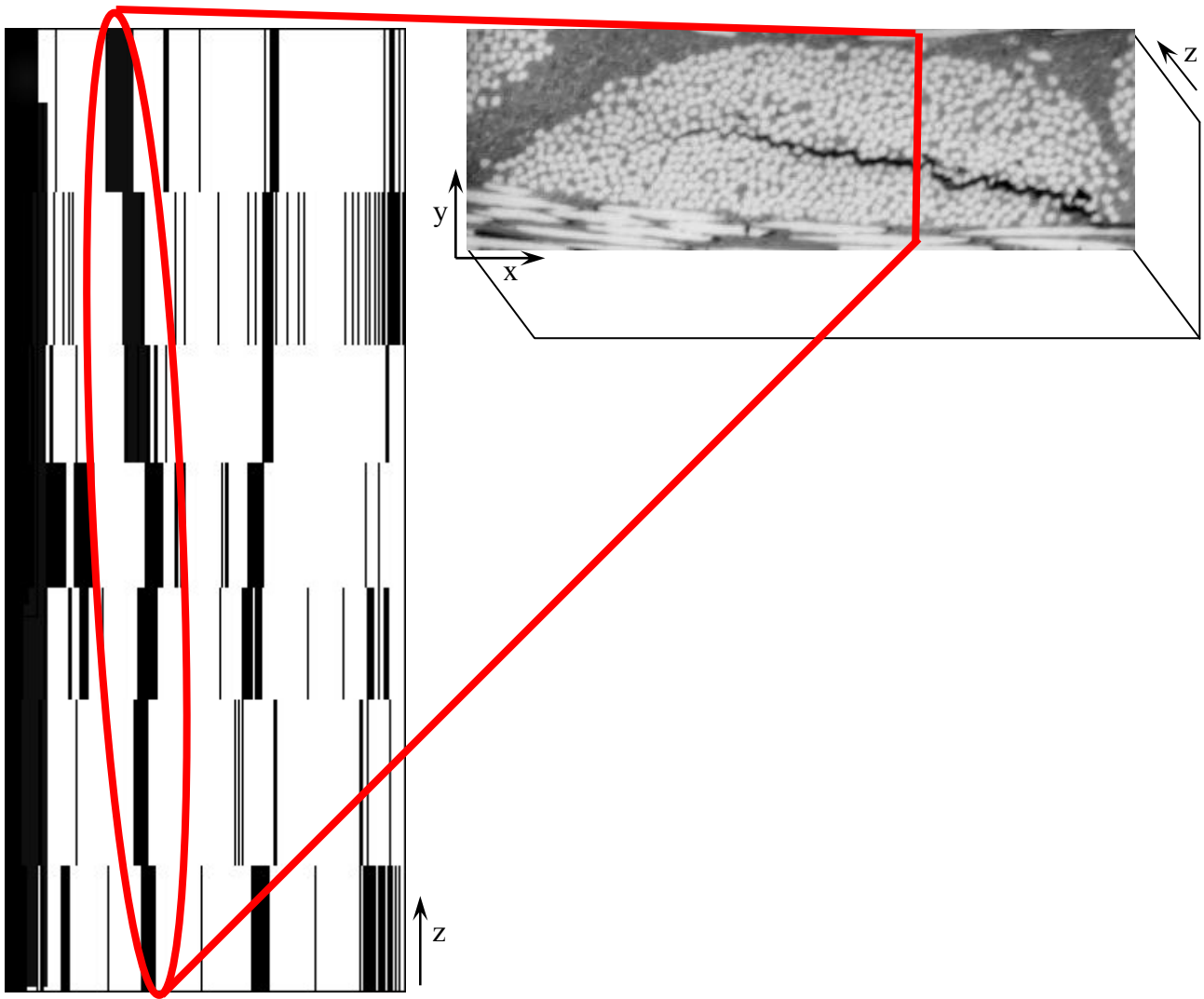


Figure II.25 : suivi d'une fissure dans la 3<sup>ème</sup> direction du matériau

La suite de l'étude s'intéressera à la mise en place d'un scénario modèle présentant l'initiation du type de fissure qui vient d'être décrit lors de la phase d'assèchement.

### III. Matériau pris sur table : corrélation fissuration / autres observations

Cette partie permet de mettre en exergue les conséquences quantitatives de la phase pré-pyrolytique (avant 400°C) sur la structure du composite C/R, et plus particulièrement sur le matériau pris sur table. Ici l'expression "pris sur table" correspond à un matériau stocké sans précautions particulières, après élaboration. Le taux d'eau initial est d'environ 5 % en masse. Des études menées en thermogravimétrie, dilatométrie et en microscopie ont conduit à la modification du scénario de fissuration décrit dans la littérature [Sullivan, 1997], également décrit dans le chapitre I -- partie IV.1 -- de ce mémoire.

#### III. 1) Etude de la perte de masse

Tant que le matériau n'est pas fissuré, la perte de masse correspond à la diffusion de l'eau "normale", de type Fick, avec un coefficient  $D$  caractéristique d'une diffusion à l'état dissous dans le solide (de l'ordre de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s). Puis lorsque la fissuration apparaît la vitesse apparente de diffusion augmente nettement. Deux phénomènes sont à prendre en compte (figure II.26) :

- (i) la diminution de la longueur de diffusion [Epherre, 2005] perpendiculairement aux strates : l'eau ne doit plus diffuser à l'état dissous que vers la fissure la plus proche et non plus jusqu'au bord du matériau (on considère comme non limitante la vitesse de diffusion des gaz dans les fissures),
- (ii) le transport de l'eau par convection dans les fissures qui forment parallèlement aux strates des "chemins préférentiels de transfert".

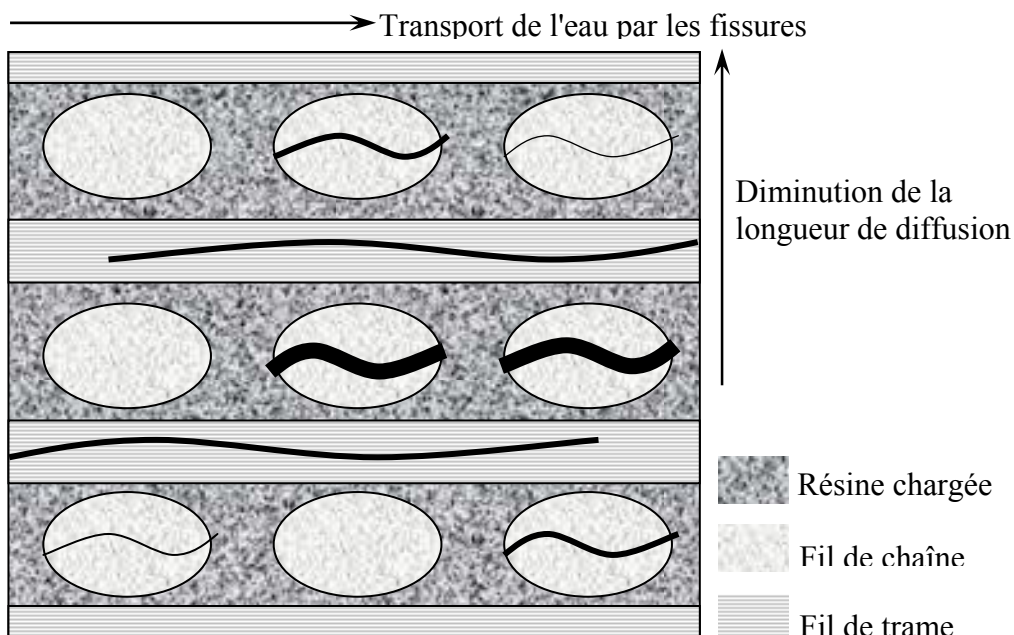


Figure II.26 : Phénomènes à l'origine de l'augmentation de la vitesse de diffusion de l'eau

Les premières fissures sont détectées à 250°C en microscopie optique. Peu après, on note une accélération nette de la perte de masse (figure II.27). Dans ce domaine de température, les mécanismes de diffusion restent inchangés. L'accélération provient de la réduction de la longueur de diffusion : l'eau ne doit plus que diffuser vers la fissure la plus proche.

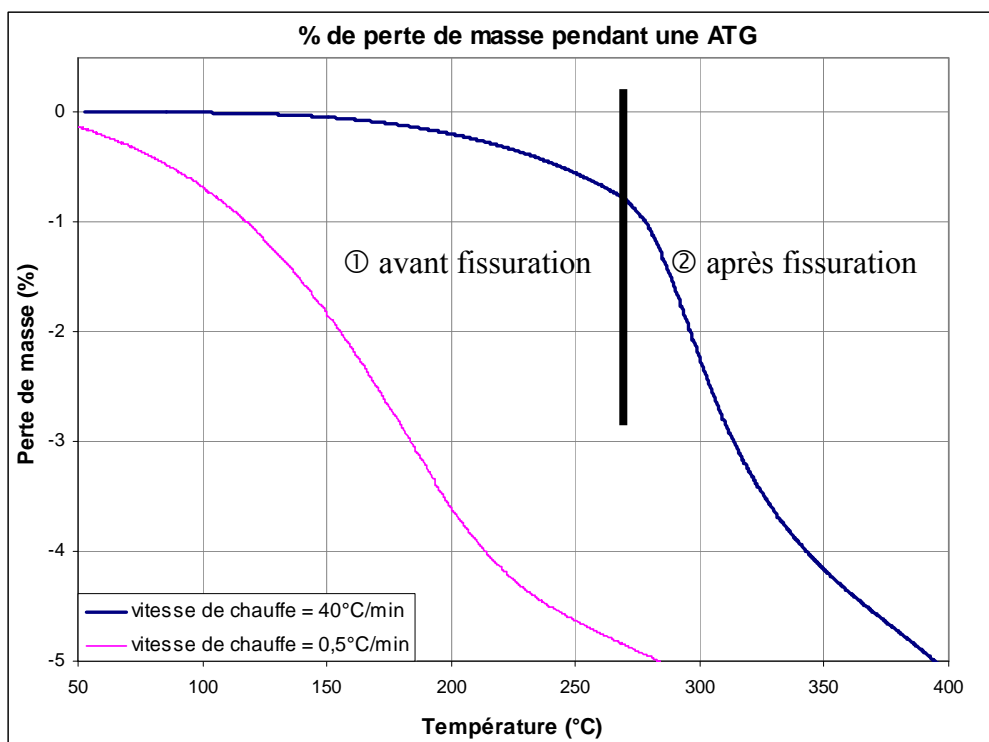


Figure II.27 : Perte de masse lors de traitements thermiques.

On note la simultanéité de la fissuration du matériau et de l'accélération de la diffusion de l'eau dans le matériau endommagé et donc de la perte de masse.

Lors de la phase d'augmentation de la fissuration -- et ce, quel que soit le pourcentage initial d'eau contenue dans le matériau -- la perte d'eau est une fonction linéaire du taux de fissuration (nombre de fil fissurés sur le nombre total de fils sur une tranche d'échantillon de 25 mm<sup>2</sup>) (figure II.28).

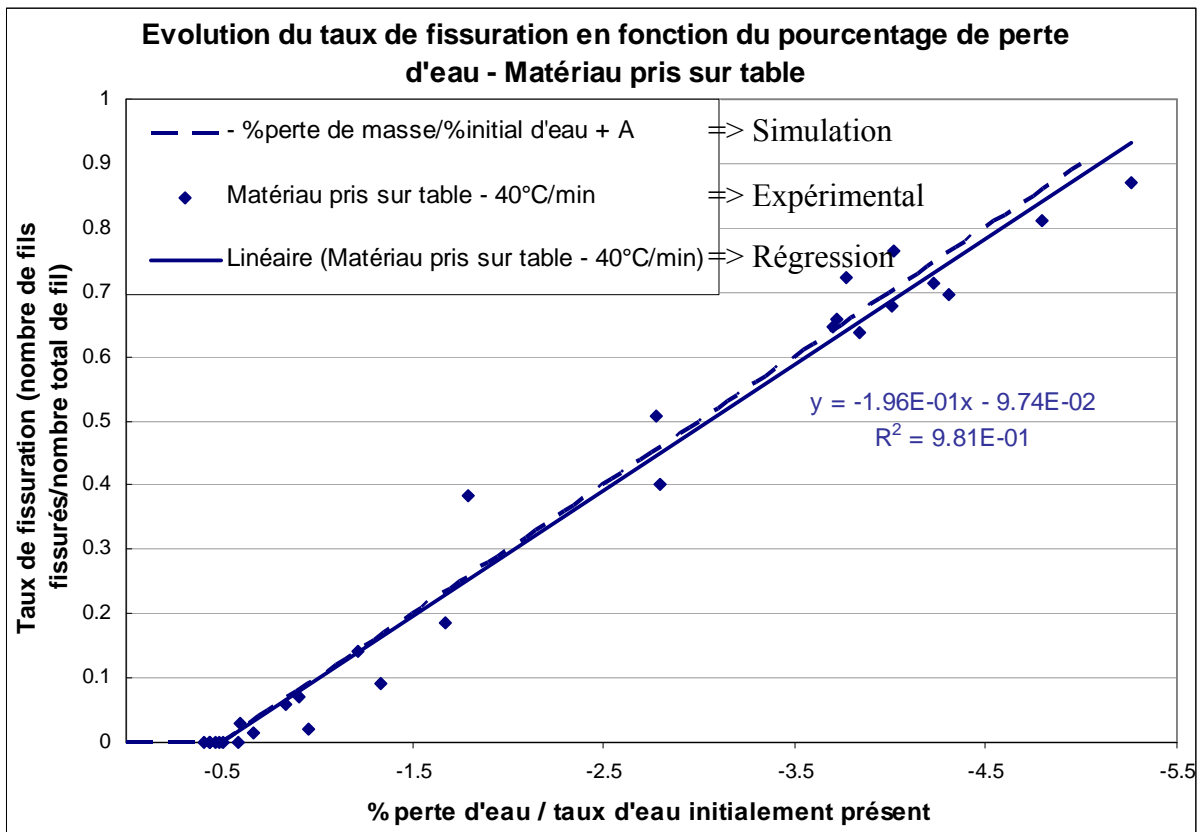


Figure II.28 : Taux de fissuration en fonction du pourcentage de perte de masse

Il est possible de corréliser cette droite expérimentale à des données physiques. Ainsi, on considère l'hypothèse de départ suivante : l'échantillon cubique est apparenté à un ensemble de cellules élémentaires (chacune formée de fibre et de résine) ayant  $w$  % d'eau à l'état initial. Dans ce cas, le nombre de fils fissurés correspond au nombre de cellules intactes ôtées du nombre de cellules total. Quand un fil est fissuré, il est estimé que la quantité d'eau de la cellule tombe rapidement à 0 :  $w = 0$ . Le pourcentage de perte de masse peut donc être exprimé de la façon suivante :

$$\% \text{ perte de masse} = \frac{\text{nombre de cellules intactes} - \text{nombre de cellules total}}{\text{nombre de cellules total}} \times \% \text{ initial d'eau} \quad (\text{II.5})$$

Après recombinaison et introduction d'un terme  $A$  nécessaire pour exprimer le taux d'eau perdue par diffusion avant l'apparition des premières fissures, la relation suivante est obtenue :

$$\Rightarrow \tau = - \frac{\% \text{ perte de masse}}{\% \text{ initial d'eau}} + A \quad (\text{II.6})$$

$A$  résulte d'un calcul réalisé par l'intermédiaire du logiciel FlexPDE lors d'une montée à 40°C/min jusqu'à 250°C :  $A = 10$  % de la quantité d'eau initiale totale,  $A$  est dépendant des dimensions de l'échantillon et de la vitesse de chauffe et il est nécessaire de connaître la température de déclenchement de la fissuration pour calculer ce paramètre.

La figure II.30 permet de comparer les droites expérimentales et simulées par cette formule.

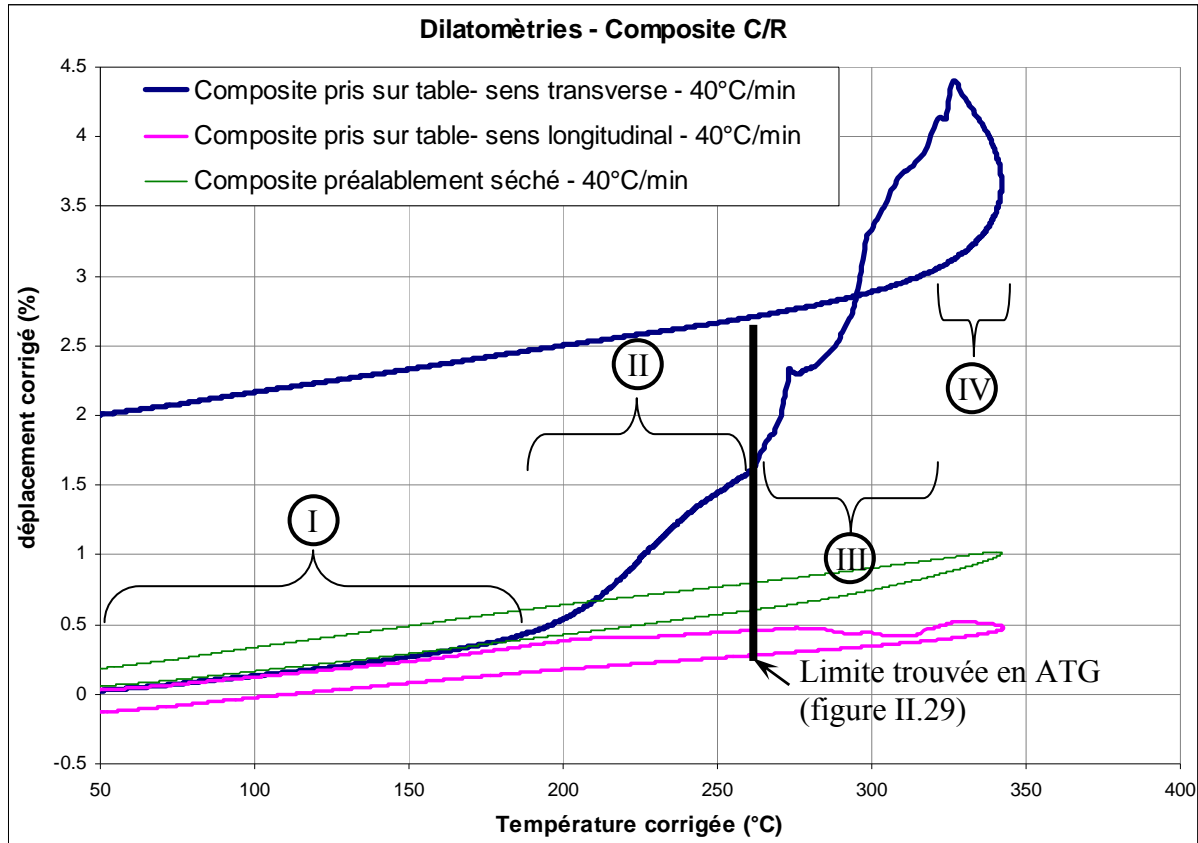
Ce modèle est d'autant plus pertinent que la majorité de l'eau initialement présente, est localisée dans les fils car la fibre reprend plus de quatre fois la quantité d'eau de la résine. En effet, sous atmosphère normale (taux d'humidité d'environ 50 %), la fibre reprend environ 9 % [EPHERRE, 2007] en masse tandis que le taux de reprise de la résine phénolique est de 2,1 %, vérifié par séchage en étuve à 150°C au laboratoire.

Or, l'élimination de l'eau via les fissures intra-fils est très rapide, comme il a été vu expérimentalement par la figure II.29, ce qui justifie l'hypothèse précédente.

### III. 2) Etude de la déformation due aux fissures d'assèchement

Le phénomène de fissuration est également décelable sur les courbes de dilatométrie à vitesse de chauffe élevée. Les échantillons préalablement séchés et chauffés à 40°C/min jusqu'à 350°C (voir figure II.31) ne présentent aucune fissuration d'assèchement et ont un comportement quasi linéaire correspondant à la seule dilatation thermique du matériau, avec un coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  approximativement constant de l'ordre de  $25.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Par contre les expériences menées sur des échantillons pris sur table à 40°C/min (figure II.29) révèlent un comportement particulier. Toutes les mesures ont été effectuées perpendiculairement au tissu (dans le sens transverse aux strates). Le terme "température corrigée" signifie qu'une correction a été apportée à la température d'enregistrement du four,

dont le thermocouple est placé assez loin de l'échantillon, lui-même entouré par l'équipement de mesure dilatométrique qui joue le rôle d'écran thermique. Cette correction a été réalisée en mesurant l'écart entre la température indiquée par le thermocouple de pilotage du four et la température réelle de l'échantillon (mesure in situ par thermocouple) Cette correction est réalisée pour chaque vitesse de chauffe considérée.



**Figure II.29 : Déformation perpendiculaire au tissu d'échantillons C/R pris sur table**

Lors de la montée en température pour les plus hautes vitesses de chauffe, on observe quatre zones différentes :

- I. De la température ambiante jusqu'à environ 180°C, le matériau se dilate peu ( $\sim 0.4\%$ ), il s'agit de la dilatation thermique du matériau avec un coefficient de dilatation thermique  $\alpha_c \sim 25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Ceci correspond à la fois aux mesures faites à faible vitesse de chauffe et à la dilatation vue lors de seconds cycles, réalisés par ailleurs, quand les fissures ne se forment plus.
- II. De 200°C jusque dans la zone 260-280°C, la dilatation augmente nettement plus pour atteindre 1.5 %. Cette zone de non-linéarité commence systématiquement à la même température. Plusieurs explications peuvent être avancées : (i) l'augmentation pourrait

provenir de l'évolution des propriétés de la matrice, (ii) elle pourrait correspondre à un début de décohésion des interfaces fibre / matrice et/ou charges / matrice.

- III. Jusqu'aux environs de 330°C, la pente s'accroît nettement à cause de l'ouverture des fissures dans tout le matériau. La courbe est alors irrégulière, à cause de chaque événement de fissuration et des relaxations brusques apportées après ces derniers.
- IV. Enfin un retrait intervient indiquant un relâchement (à cette température la pyrolyse n'a pas encore commencé). Suivant le modèle de Sullivan et Stokes [Sullivan, 1997], suite à l'évacuation de la pression, le matériau se relaxe, provoquant ce retrait.

A température ambiante, la différence de déplacement avant et après les montées en température traduit la déformation due aux fissures.

La déformation résiduelle observée après les essais en dilatométrie est de  $\varepsilon = 2 \%$ , soit un déplacement total d'environ 100  $\mu\text{m}$ . de cette valeur une évaluation d'une taille moyenne d'ouverture de fissure par strate est déterminée à 4  $\mu\text{m}$  en considérant que toutes les strates (14 dans le sens trame et 14 dans le sens chaîne) sont fissurées.

Cette valeur n'est pas comparable à la taille moyenne des fissures observées en microscopie optique (13-14  $\mu\text{m}$ ) sur un fil car d'une part la fissuration n'est jamais complète et d'autre part la géométrie du tissage limite le déplacement. De plus, les fissures restent intra-fil et ne se propagent pas sur l'ensemble de la strate et l'ouverture des fissures n'est pas régulière (voir paragraphe II.2 de ce mémoire).

Des expériences de dilatométrie permettent de mettre en évidence l'effet de la présence de l'eau sur l'évolution des dimensions d'un échantillon du composite. En effet, lorsqu'une vitesse de chauffe de 2°C/min est utilisée, aucune fissure n'apparaît, et donc la différence entre un échantillon pris sur table ( $\sim 5 \%$  d'eau initiale en masse) et un échantillon préalablement séché (i.e. :  $\frac{\Delta l}{l_0} \text{ humide} - \frac{\Delta l}{l_0} \text{ sec}$ ) donne la courbe de "gonflement" du composite, c'est-à-dire la déformation due uniquement à l'effet de la présence d'eau (figure II.30).

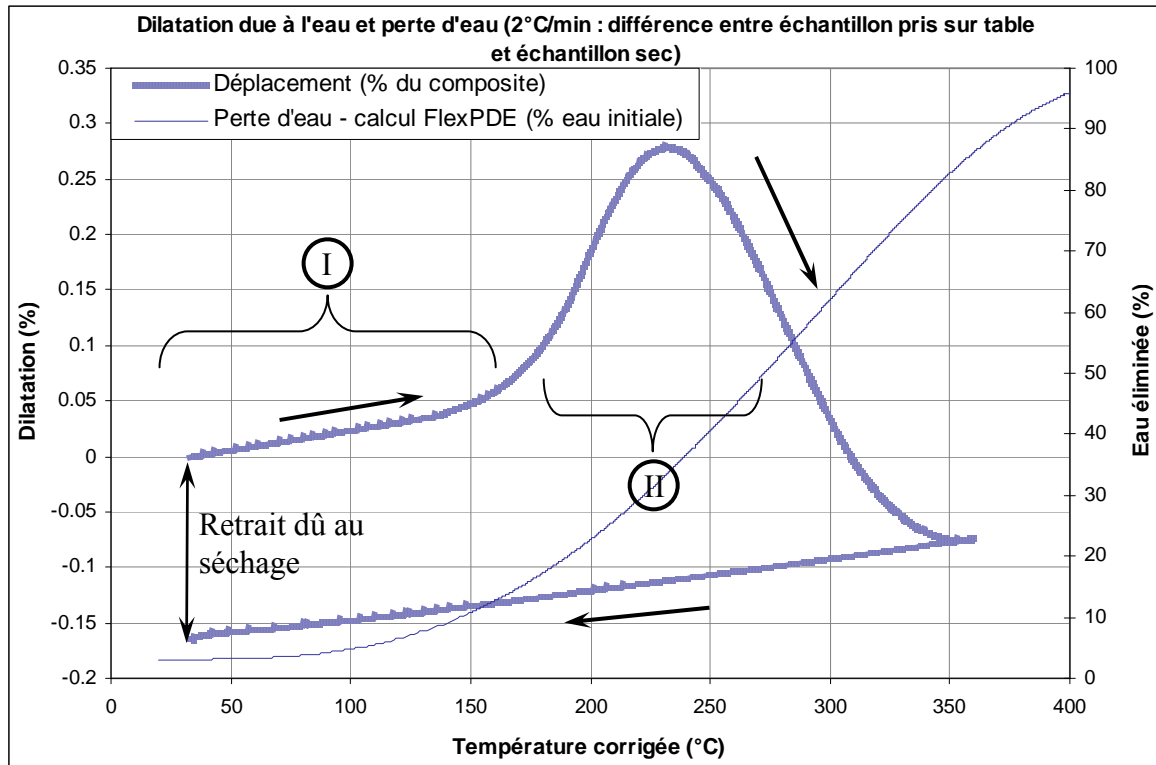
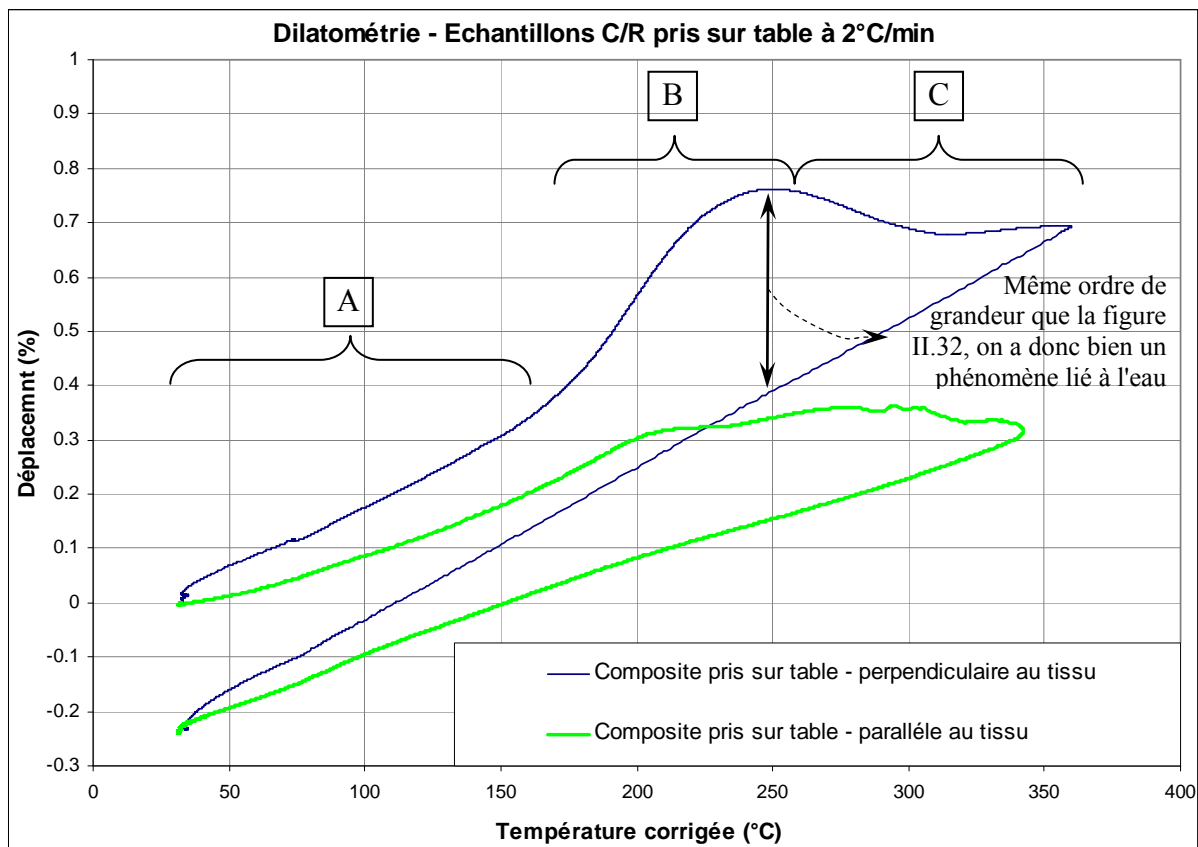


Figure II.30 : Gonflement du composite dû à l'effet de l'eau

Le pic de dilatation, compris entre 170 et 300°C et centré sur 235°C, correspond à une augmentation du volume de l'eau encore présente. Ce pic correspond au sommet de l'épaule de la zone non linéaire notée (II). Passé 250°C, il reste moins de 60 % de l'eau initialement présente d'où la diminution de la dilatation. Cette dilatation, qui reste assez faible (moins de 0.3 %), peut correspondre à une augmentation de la pression de l'eau piégée vue par d'autres auteurs [Sullivan, 1996]. On peut aussi imaginer que cette déformation correspond à l'ouverture de décohésions fibre / matrice non détectées en microscopie optique. La question est maintenant de savoir où peut se trouver cette eau et quel est son effet.

Comme il a été vu précédemment (paragraphe I.2.b. de ce chapitre), la fibre possède une certaine porosité qui lui permet de stocker de l'eau. Donc, cette eau, présente dans les pores intra fibres, devrait dilater fortement lorsque la température augmente. Or, sur des courbes de dilatation sans intervention de la fissuration (avec une vitesse de chauffe à 2°C/min), il est observé vers 200-250°C (figure II.31) une zone de "sur-dilatation" correspondant à l'effet de l'eau.



**Figure II.31 : Dilatation d'échantillons pris sur table dans différents sens et sans fissuration**

- L'évolution partie **A** (zone **I**) de la figure II.27) correspond à la seule dilatation thermique sans contraction hydrique: moins de 10 % d' $H_2O$  est perdue ; les comportements dans les directions perpendiculaire et parallèle aux tissu sont similaires.
- Pour la partie **B** (zone **II**) figure II.27) on note un comportement différent selon la direction observée : contraction hydrique due au séchage ajoutée à la dilatation thermique dans le sens parallèle au tissu, dilatation thermique, contraction hydrique et gonflement du à la présence d'eau dans le sens perpendiculaire. Le phénomène est exacerbé par le caractère anisotrope du matériau.
- Partie **C**, la contraction liée à l'assèchement et la dilatation thermique se compensent dans le sens parallèle au tissu, la diminution de la quantité d'eau entraîne une probable baisse de pression interne et la suppression de la bosse observée en zone B pour le sens perpendiculaire.

Le composite ne fissure pas pour cette vitesse de chauffe, dans ce cas les contraintes développées n'atteignent donc pas le seuil de rupture.

La présence d'eau implique donc une concurrence entre la dilatation thermique et l'augmentation de la pression interne qui engendre une expansion du volume, et la dilatation hydrique qui entraîne une contraction volumique liée au départ de l'eau des constituants [Nakamura2, 2003]. Cette compétition se traduit par les deux plateaux, vus en dilatométrie sur la figure II.31, par rapport à la courbe d'un échantillon préalablement séché (figure II.32) qui reste quasi linéaire. A la fois dans le sens perpendiculaire au tissu et dans le sens longitudinal par rapport aux fibres, il apparaît vers 250-300°C une zone d'annulation de la dilatation transverse qui peut être due à cette compétition entre dilatation thermique et hydrique.

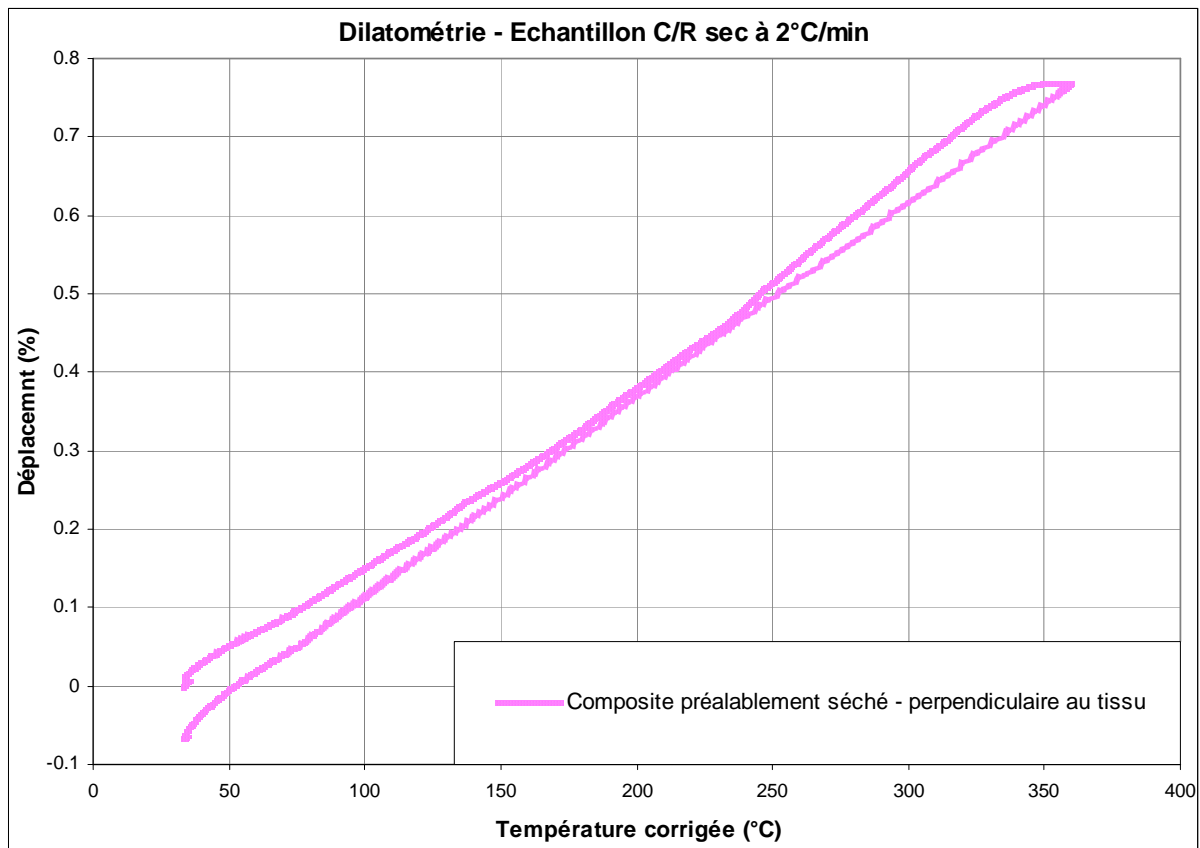
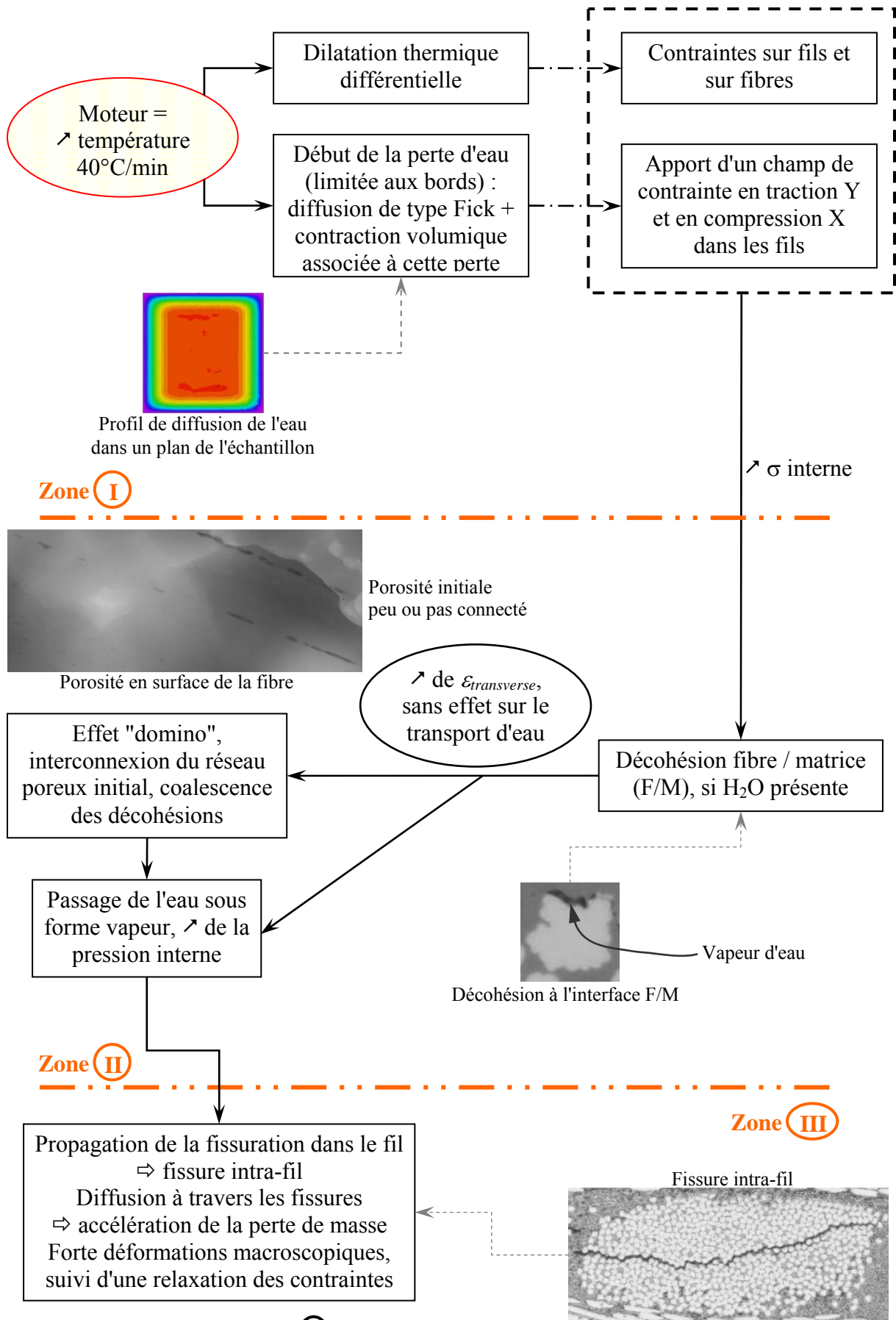


Figure II.32 : Dilatation d'échantillon préalablement séché, sans fissuration

### III. 3) Scénario de fissuration pré-pyrolytique

Les courbes de thermogravimétrie permettent de voir qu'il y a une nette accélération de la perte de masse au moment de la fissuration. Les courbes de dilatation montrent que la dilatation dans la direction perpendiculaire au tissu est accélérée à partir de 200°C. La fissuration apparaît alors, probablement quand les dilatations thermique et hydrique provoquent un état de contrainte suffisant à la décohésion, ce qui suggère fortement le scénario présenté à la figure II.33.



N.B. : la partie encadrée (zone I) sera confirmée par analyse de contraintes (chapitre III)

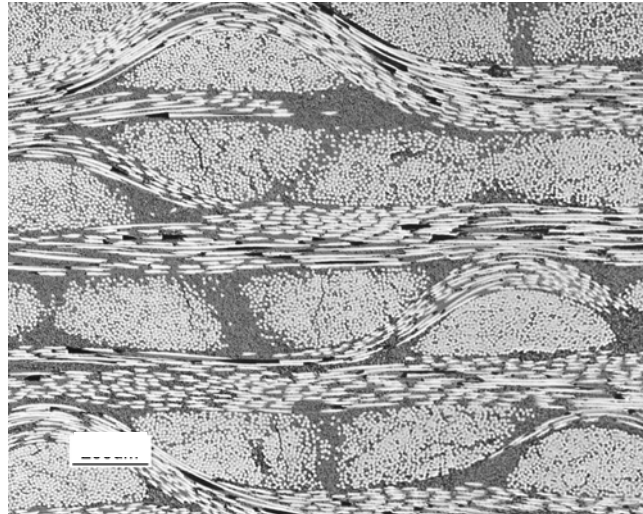
**Figure II.33 : Développement de la fissuration d'assèchement**

#### IV. Effet de la teneur initiale en eau et de la vitesse de chauffe

Jusqu'à maintenant, l'étude a été menée sur un seul type d'échantillon avec deux vitesses de montée en température : une lente (2°C/min) et une rapide (40°C/min). Dans cette partie, les travaux sont étendus à des échantillons ayant différents taux initiaux d'eau et en utilisant des vitesses de montée en température complémentaires.

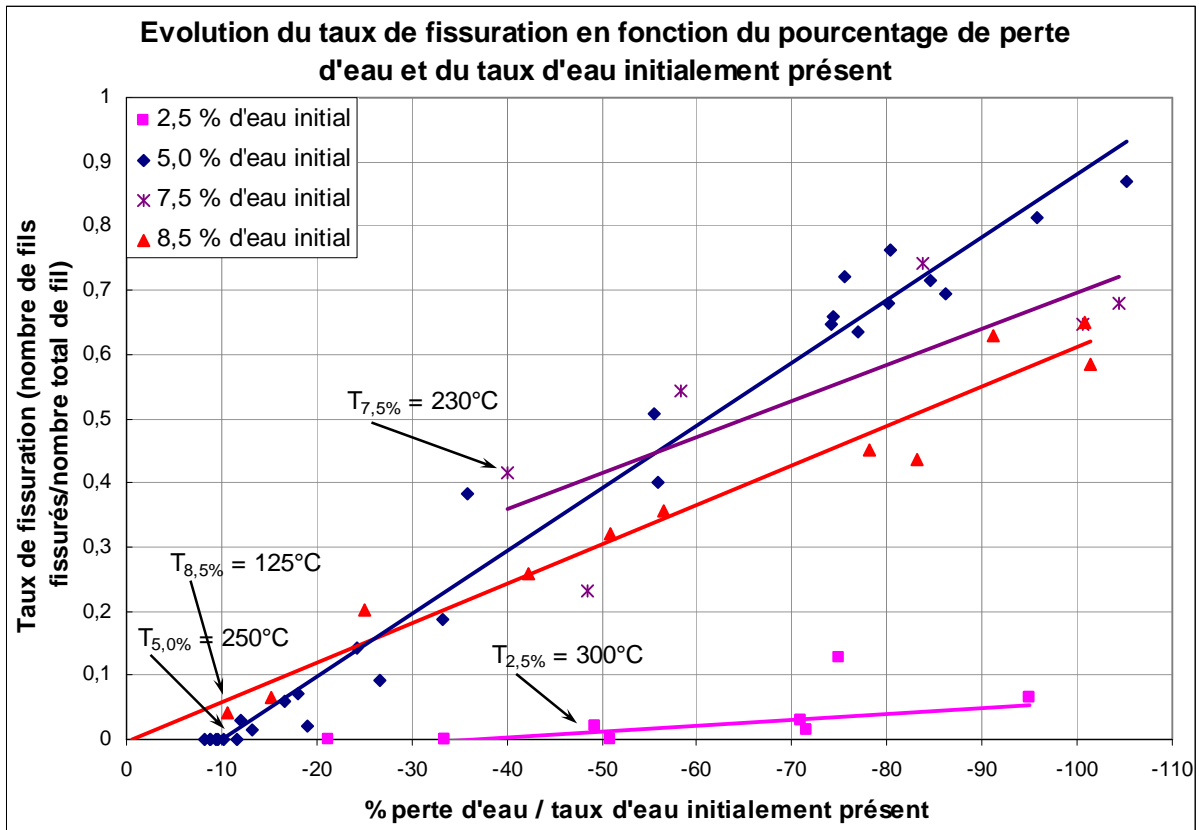
##### IV. 1) Matériaux avec différents taux d'eau initiaux à 40°C/min

On note qu'un échantillon préalablement séché, comme il était prévisible, ne montre aucune fissuration intra-fil d'assèchement, et ce même à 400°C (voir figure II.34).



**Figure II.34 : Echantillon préalablement séché puis traité thermiquement jusqu'à 400°C**

Comme énoncé précédemment, il existe une relation linéaire entre perte de masse et le taux de fissuration. De plus, comme le montre la figure II.35, les paramètres de la loi dépendent du taux initial d'eau. Par exemple, la fissuration intervient pour un pourcentage de perte d'eau et une température plus faible lorsque le taux initial d'eau augmente : pour les échantillons pris sur table (5 % en masse d'eau initiale), les premières fissures apparaissent vers 250°C et pour une perte d'eau préalable par diffusion d'environ 10 %, tandis que pour les échantillons saturés, la fissuration est présente dès 120°C et pour une perte d'eau préalable inférieure à 1 %.



$$\begin{aligned}
 \% \text{ initial d'eau} = 2,5\% &\Rightarrow \tau = -8,9 \cdot 10^{-4} \times \% \text{perte} - 3,1 \cdot 10^{-2} \\
 &= 5,0\% \Rightarrow \tau = -9,8 \cdot 10^{-3} \times \% \text{perte} - 9,7 \cdot 10^{-2} \\
 &= 7,5\% \Rightarrow \tau = -5,7 \cdot 10^{-3} \times \% \text{perte} - 1,3 \cdot 10^{-1} \\
 &= 8,5\% \Rightarrow \tau = -6,2 \cdot 10^{-3} \times \% \text{perte} - 4,0 \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

**Figure II.35 : taux de fissuration  $\tau$  en fonction du pourcentage de perte d'eau**

Le phénomène observé est un phénomène à seuil : il existe un taux d'eau initial en dessous duquel il n'y a pas ou peu de fissuration : les échantillons à 2,5 % d'eau en masse entrent dans cette catégorie. Les fissures ne sont alors détectées qu'à des températures beaucoup plus élevées (dans le cas de la figure II.35 pour la courbe à 2,5 % initial : présence de fissures à partir de 340°C).

Le comportement entre échantillon pris sur table et ceux ayant subis une reprise hydrique semble similaire. Toutefois les pentes équivalentes entre les échantillons à 8.5 % et à 7.5 % et le fait que pour un assèchement total, le taux de fissuration des échantillons saturés soit plus faible que celui de ceux pris sur table sont des résultats surprenants. Il est important de mentionner que les procédures de reprise hydrique utilisées engendrent un micro-endommagement des échantillons [Guillén, 2006]. Dans notre cas, l'endommagement accélère la vitesse de diffusion; il est composé de fissurations proches de la surface et de décohésions fibre/matrice dans le matériau (figures II.36 et II.37). Le matériau pris sur table,

quand à lui, ne présente aucun endommagement (figure II.38) car le mode de reprise d'eau est beaucoup plus doux.

La microfissuration entraîne aussi une diminution de la longueur de diffusion dans le cas des échantillons ayant subi une procédure de reprise hydrique, ce qui augmente le coefficient de diffusion apparent et accélère la perte d'eau aux faibles températures.

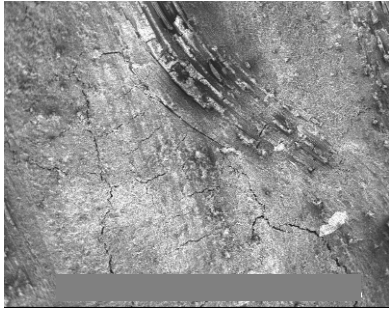


Figure II.36

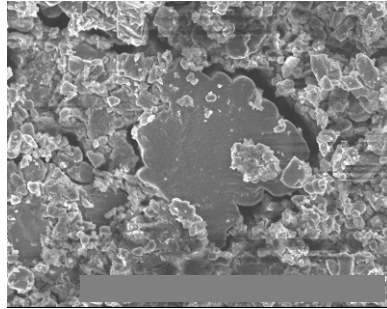


Figure II.37

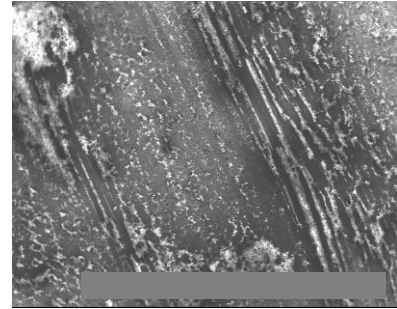


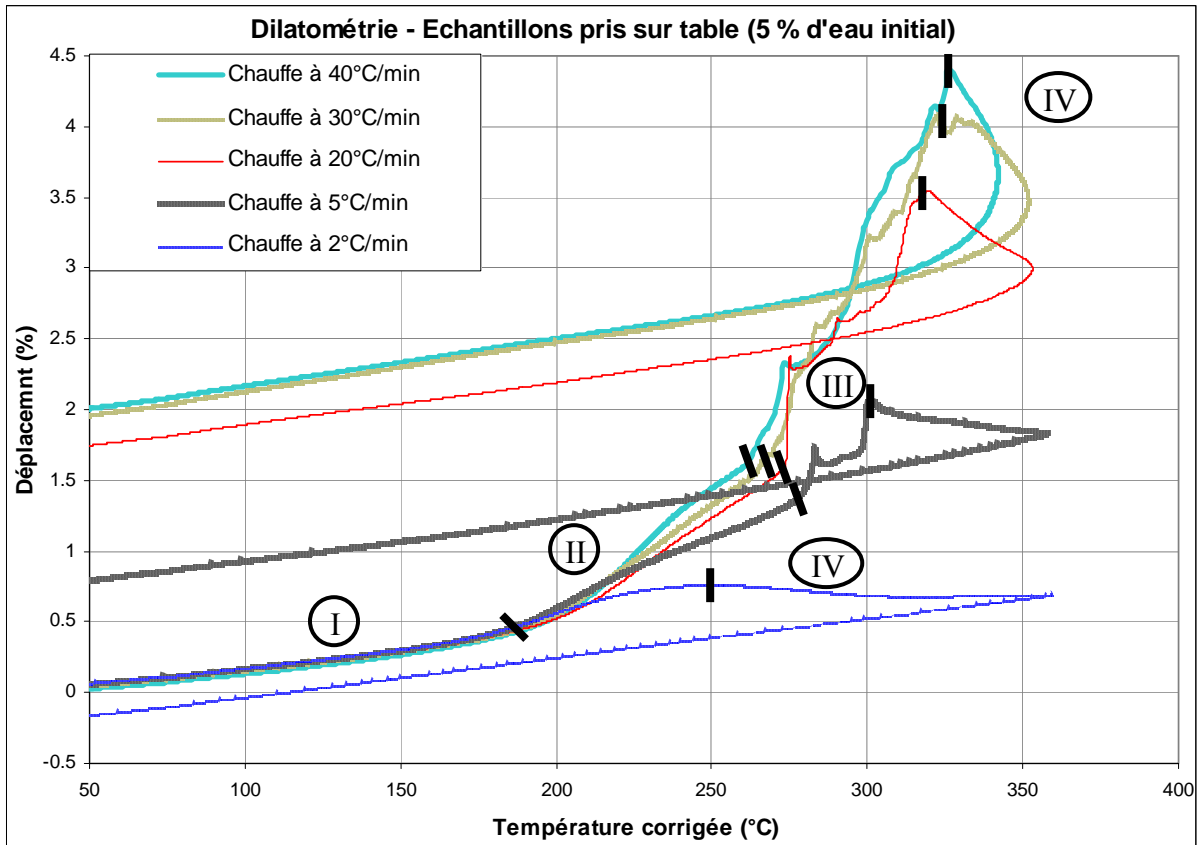
Figure II.38

**Surface des échantillons saturés (gauche et centre) avec microfissures et décohésions, et échantillon pris sur table intact (droite)**

La vitesse de diffusion d'un échantillon microfissuré est supérieure à celle d'un échantillon ayant subi une reprise hydrique de manière douce. Ceci explique pourquoi le taux de fissuration reste moindre. Par exemple, une étude précédente a montré qu'une décohésion fibre / matrice préexistante limitait l'endommagement ultérieur du matériau [Baudry, 2004].

#### **IV. 2) Utilisation de différentes vitesses de chauffe**

Le taux et la vitesse de fissuration dépendent également de la vitesse de montée en température (figure II.39). En effet, pour une vitesse suffisamment faible (10°C/min et inférieures) les observations effectuées au microscope optique montrent que les échantillons sont peu ou pas fissurés et que lorsqu'il y a endommagement il apparaît à des températures supérieures. Ce phénomène peut s'expliquer par un relâchement des contraintes soit par fluage soit sous l'effet d'un séchage partiel. Il en résulte un comportement comparable à celui connu pour les échantillons présentant un faible taux initial d'eau. Ainsi, les échantillons chauffés à 2°C/min jusqu'à 400°C ne révèlent aucune fissuration d'assèchement et ont un comportement en dilatation correspondant à une dilatation thermique et hydrique simple du matériau, plus un gonflement dû à la présence d'eau.



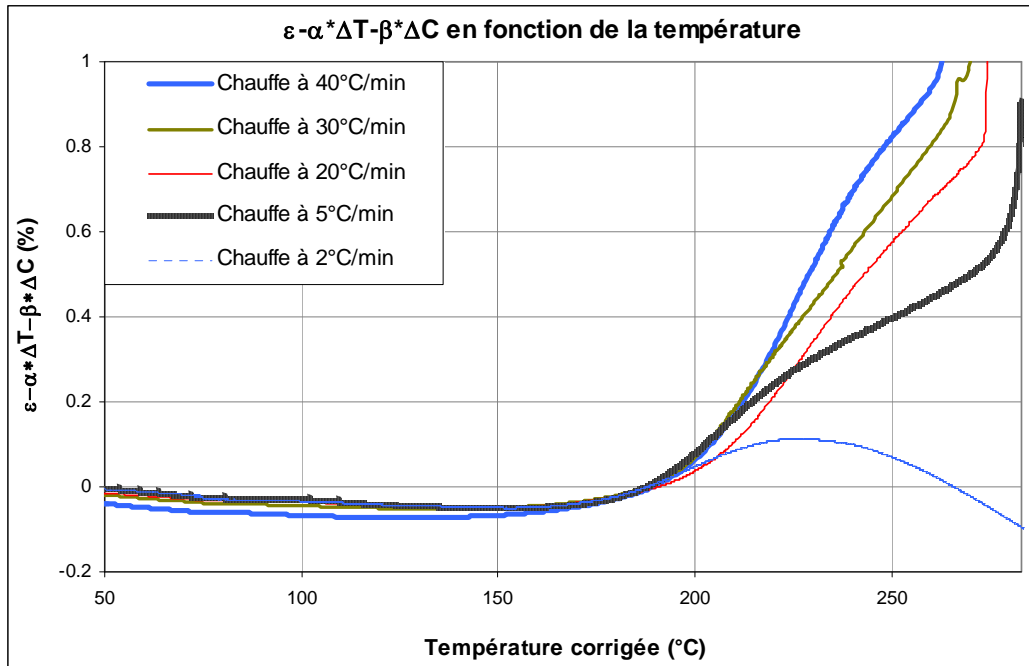
**Figure II.39 : déformation due à la fissuration d'échantillons pris sur table à différentes vitesses de chauffe**

Pour les vitesses de chauffe  $\geq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ , le comportement se rapproche des échantillons chauffés à  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ . Toutefois, le début de la phase de propagation des fissures varie entre  $260$  et  $280^\circ\text{C}$  : cet écart relativement mince indique un faible rôle de la vitesse de chauffe à partir d'un certain seuil. Par contre, à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , le seuil est situé à  $310^\circ\text{C}$  et seuls environ  $5\%$  des fils sont fissurés : en cela, le comportement se rapproche de celui des échantillons possédant un faible taux initial d'eau.

L'endommagement du matériau est donc un phénomène comportant deux seuils, pour fissurer, il faut, pour la taille d'échantillon considérée, une teneur en eau supérieure à  $2,5\%$  en masse et une vitesse de montée en température supérieure à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

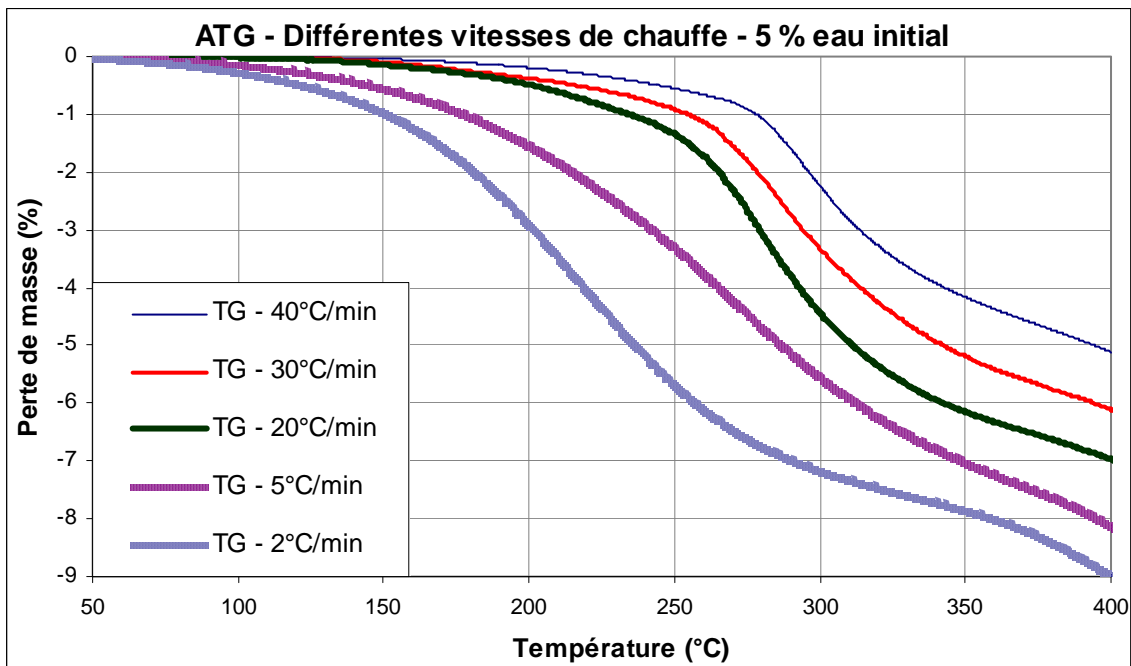
Il est possible de découpler (figure II.40) de la déformation  $\varepsilon$  les composantes thermique ( $\alpha \Delta T$ ) et hydrique ( $\beta_z \Delta C$ , avec  $\Delta C$  la différence de concentration massique en eau et  $\beta_z$  le coefficient de dilatation hydrique du composite pris dans le sens perpendiculaire au tissu). Dans notre cas  $\beta_z = 0,046$  (en % de déformation par % de perte de masse), cette valeur est

prise à partir de la déformation résiduelle obtenue en dilatométrie sur les échantillons qui n'ont pas fissuré.



**Figure II.40 : effet de l'eau et de la vitesse de chauffe sur la déformation**

Les pertes de masse correspondant à ces vitesses de chauffe sont présentées sur la figure II.41. Elles montrent que pour les vitesses engendrant une fissuration importante, les profils de perte sont semblables pour les faibles vitesses.



**Figure II.41 : pertes de masse d'échantillons pris sur table à différentes vitesses de chauffe, certains taux finaux dépassent 5% dus à des pertes autres que de l'eau (début de pyrolyse)**

Si le comportement dilatométrique était linéaire, les courbes devraient rester proches de zéro comme dans la zone allant de la température ambiante jusqu'à 190°C. Or, bien que les différentes contributions dilatométriques soient retirées, à partir de 190°C il y a une forte augmentation du déplacement due à l'effet important de l'eau qui entraîne une non linéarité, ainsi qu'aux premières décohésions. On peut noter que le début de la fissuration évolue linéairement avec la vitesse de chauffe selon l'équation II.7 :

$$T_{\text{fissuration}} = 280 - 0,5 \times \dot{T} \quad (\text{II.7})$$

Avec  $T_{\text{fissuration}}$  la température de début de fissuration en degré Celsius et  $\dot{T}$  la vitesse de chauffe en °C/min. Dans notre cas, plus la vitesse de chauffe augmente, et moins il y a eu de diffusion et donc plus la quantité d'eau à une température fixe augmente. Or, à température fixe, plus la présence d'eau est importante et plus les contraintes internes augmentent amenant ainsi à une diminution de la température de fissuration. La température de début de l'étape IV augmente légèrement avec la vitesse de chauffe. Cette étape se caractérise par le séchage complet du matériau et une relaxation des contraintes et donc le retrait du matériau; or, par inertie, lorsque la vitesse de montée en température augmente, les phénomènes thermiquement activés se déplacent vers les hautes températures déplaçant ainsi le début de l'étape vers de plus hautes températures.

Les différentes zones de la fissuration peuvent ainsi être localisées :

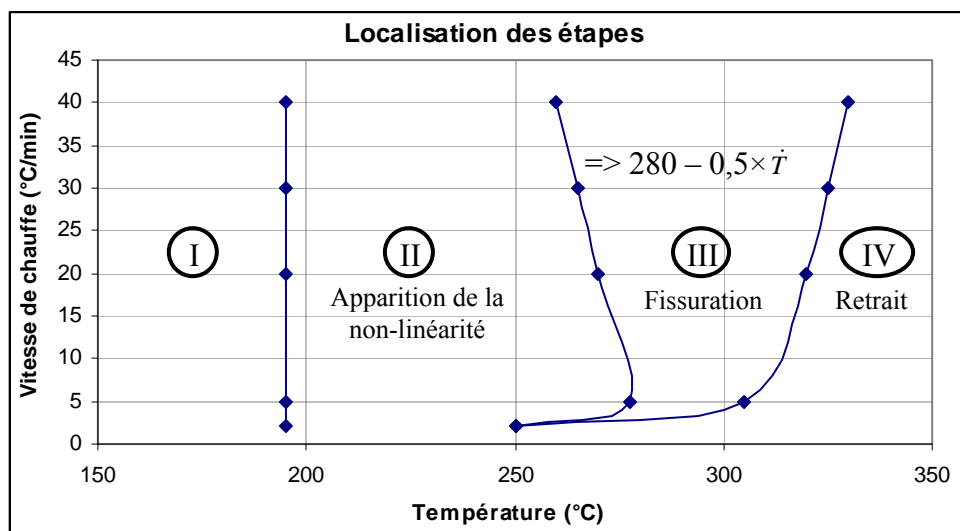


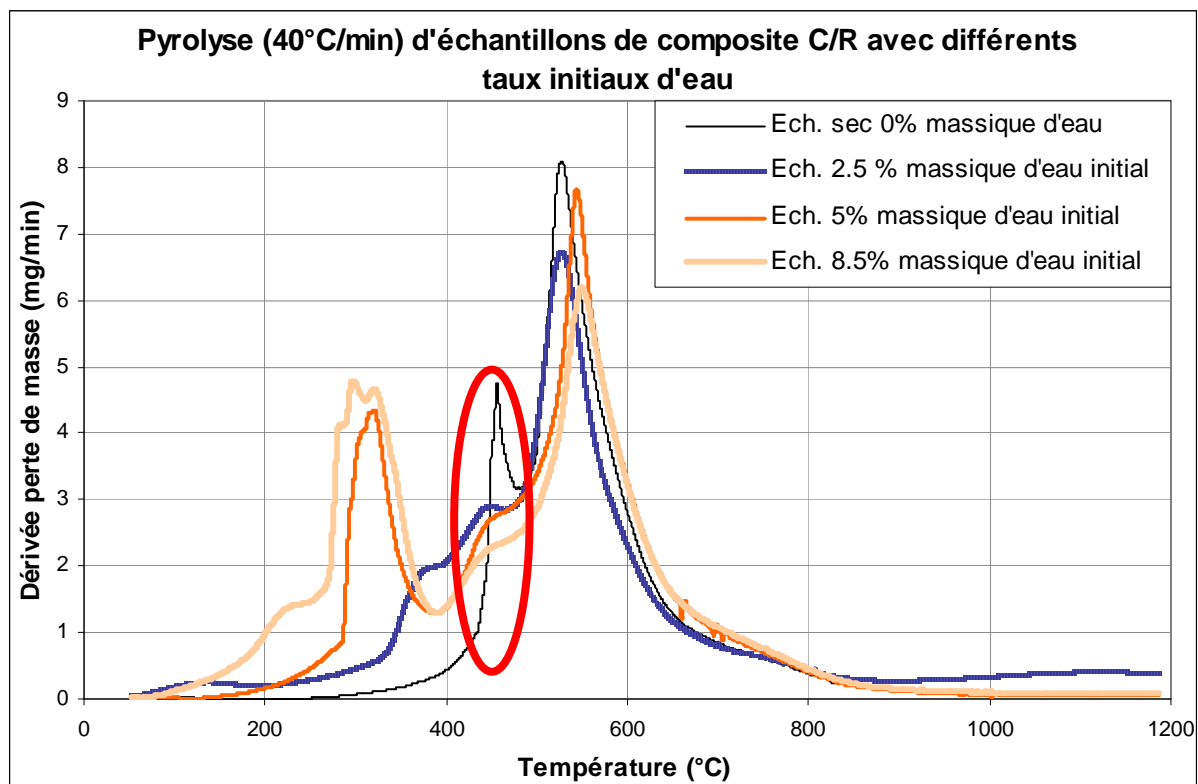
Figure II.42 : localisation des étapes en vitesse de chauffe et température

## V. Effet des fissures d'assèchement sur la porosité pyrolytique

Au moment où la phase de pyrolyse proprement dite commence, l'eau du composite a été totalement évacuée. Il y a eu formation des fissures intra-fil d'assèchement, et la présence de ce type particulier de porosité peut avoir une influence sur le développement de la porosité lors de la pyrolyse. C'est pourquoi des travaux pour établir le type et le taux de porosité correspondant aux grandes étapes thermochimiques de la phase de pyrolyse ont été menés en microscopie et en porosimétrie au mercure.

### V. 1) Evolution structurale lors de la pyrolyse

Lors de l'assèchement, la fissuration est due à l'augmentation de contraintes mécaniques entre deux phases la fibre et la matrice. En ce qui concerne la phase de pyrolyse, les fissures sont provoquées à la fois par une augmentation de la pression des gaz de pyrolyse à l'intérieur des pores, par un retrait dû à la perte de matière et à la réorganisation spatiale des molécules. Cette augmentation de pression est due à une consommation de matière et une production de gaz lors de la transformation thermochimique de la résine phénolique en coke [Trick, 1995]. Le développement de la porosité est donc directement lié à la perte de masse pyrolytique. La figure II.45 montre la dérivée de la perte de masse au cours du temps. Cette dérivée correspond, dans le cas du matériau sec, à la vitesse de consommation de la résine en fonction de la température; dans les autres cas, sur 20 % de perte de masse totale, environ  $\frac{1}{5}$  est de l'eau.

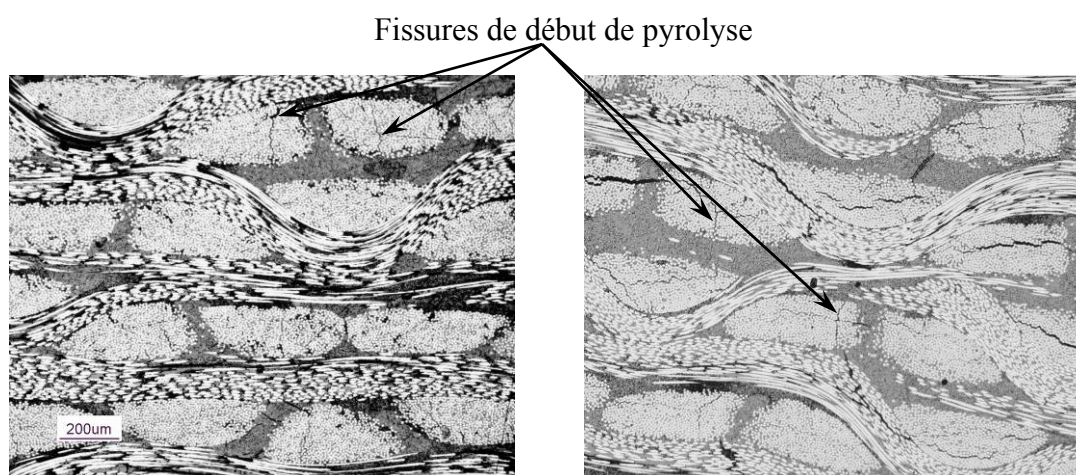


**Figure II.43 : dérivée de la perte de masse pour des pyrolyses d'échantillons ayant différents taux d'eau initiaux**

Il est remarquable de noter que plus le taux d'eau initial diminue et plus le premier épaulement dû à la pyrolyse (cercle sur la figure) est marqué, jusqu'à être un pic à part entière lorsque l'échantillon est initialement sec. Lorsque commence la phase de pyrolyse proprement dite, il n'y a plus d'eau : il serait donc facile de dire que le fait que de l'eau soit contenue dans le composite n'a pas d'effet sur la pyrolyse. Toutefois les fissures intra-fils créées lors de la phase d'assèchement peuvent jouer un rôle sur la formation de la porosité car elles agissent comme des canaux d'évacuation des gaz de pyrolyse. Elles permettent donc d'évacuer les premiers effluents de la pyrolyse de manière douce, tandis que dans le cas d'un échantillon sans fissure d'assèchement, ces effluents doivent se frayer un chemin à travers le composite, d'où une création soudaine de fissures suivie d'une perte de masse rapide donnant lieu au pic de la figure II.43. De plus, les fissures d'assèchement participent à un relâchement des contraintes internes de façon plus précoce, ce qui peut également modifier le développement de fissures postérieures. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par des travaux précédents [Baudry, 2004]. Dans ce cas, il s'agissait de la décohésion fibre / matrice présente au stade d'élaboration qui jouait le rôle de pré-fissuration.

Les matériaux ont été traités thermiquement à différents stades de pyrolyse en suivant des paliers d'une heure à 400°C (début de pyrolyse), 600°C et 800°C (pratiquement en fin de pyrolyse) sur des échantillons pris sur table et préalablement séchés, avec une vitesse de chauffe de 40°C/min. Pour les échantillons vierges de tout traitement thermique, aucune porosité n'est détectée ni en microscopie ni en porosimétrie Hg.

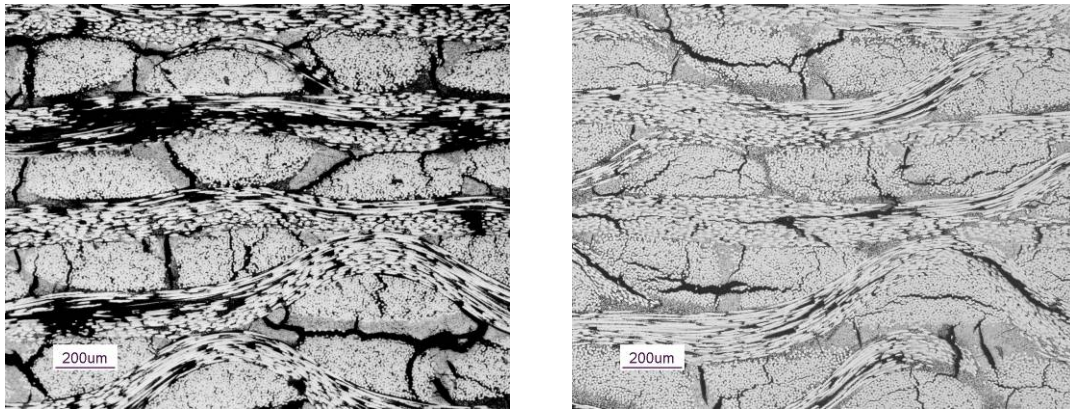
A 400°C (figure II.44), les échantillons préalablement séchés ne montrent pas de porosité significative, la microscopie optique ne révélant que de rares fissures de pyrolyse très fines. Ces fissures sont perpendiculaires aux strates et sont présentes à la fois dans le fil et dans la matrice. Par contre les échantillons pris sur table révèlent des fissures d'assèchement d'épaisseur 10 à 15 µm.



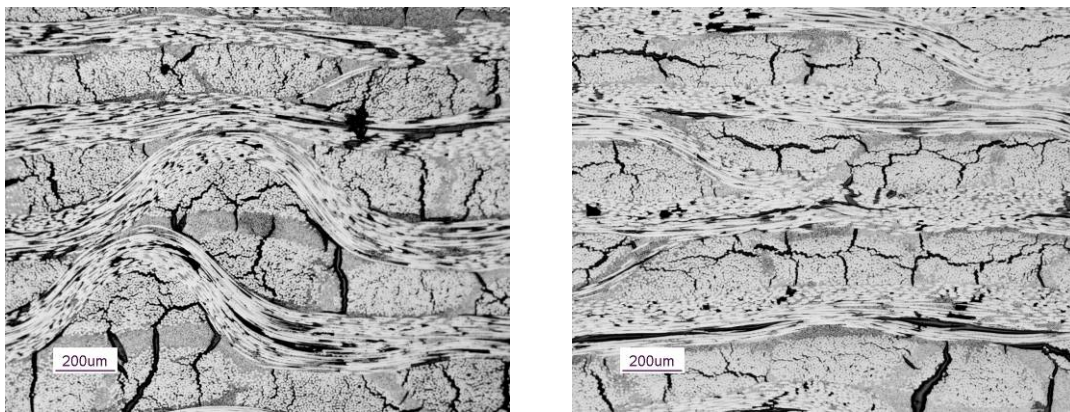
**Figure II.44 : Matériaux initialement secs (gauche) et initialement humides (droite) traités à 400°C**

A une température de 600°C (figure II.45), alors que la pyrolyse est entamée, la microscopie optique révèle de fortes dissemblances : dans le cas où il y a présence de fissures pré-pyrolytiques, les fissures de pyrolyse sont moins nombreuses et d'épaisseur moindre (de près de 10 µm). L'observation d'un échantillon pris sur table et traité à 500°C montre des résultats similaires à ceux traités à 600°C.

A 800°C (figure II.46), les matériaux gardent les mêmes caractéristiques que ceux traités à 600°C. Mais dans l'ensemble, les différences entre échantillons secs et humides s'estompent, même si elles restent visibles en microscopie optique. En particulier, les échantillons initialement secs présentent beaucoup moins de fissures parallèles aux strates.



**Figure II.45 : Matériaux initialement secs (gauche) et initialement humides (droite) traités à 600°C**



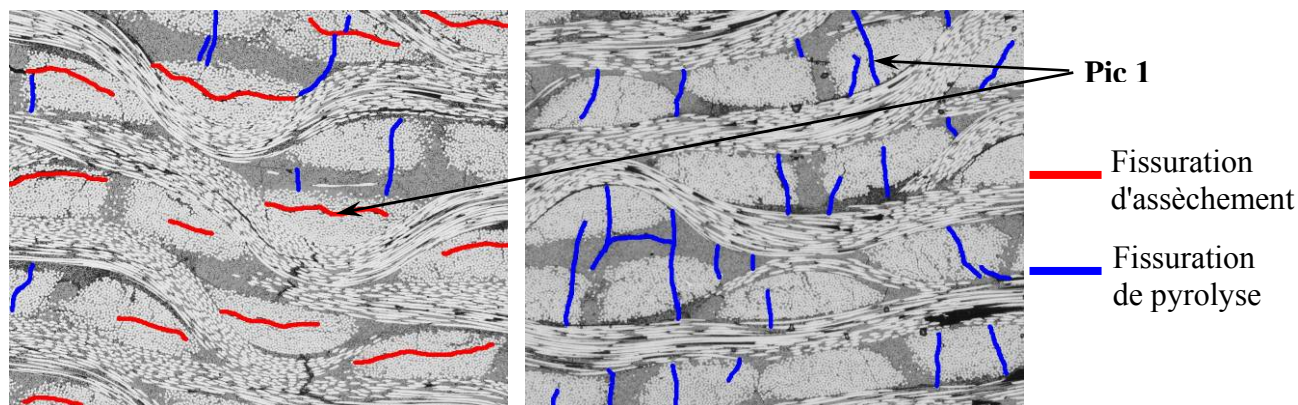
**Figure II.46 : Matériaux initialement secs (gauche) et initialement humides (droite) traités à 800°C**

L'influence de la présence d'eau et de la fissuration induite lors de la phase d'assèchement sur le développement de la fissuration lors de la pyrolyse existe, mais est assez faible en terme de taux de porosité en fin de pyrolyse. D'après les micrographies, elle concerne principalement l'agencement des fissures au sein du matériau; toutefois, on verra que la distribution de la taille des pores est également influencée. Les matériaux présentent des réseaux poreux différents pour des taux de porosité équivalents. Ceci peut avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques et thermiques du composite pyrolysé.

## V. 2) Quantification de l'évolution structurale

Parallèlement à l'étude conduite en microscopie, les échantillons ont également été caractérisés par porosimétrie au mercure. Le but est de caractériser la porosité créée par la

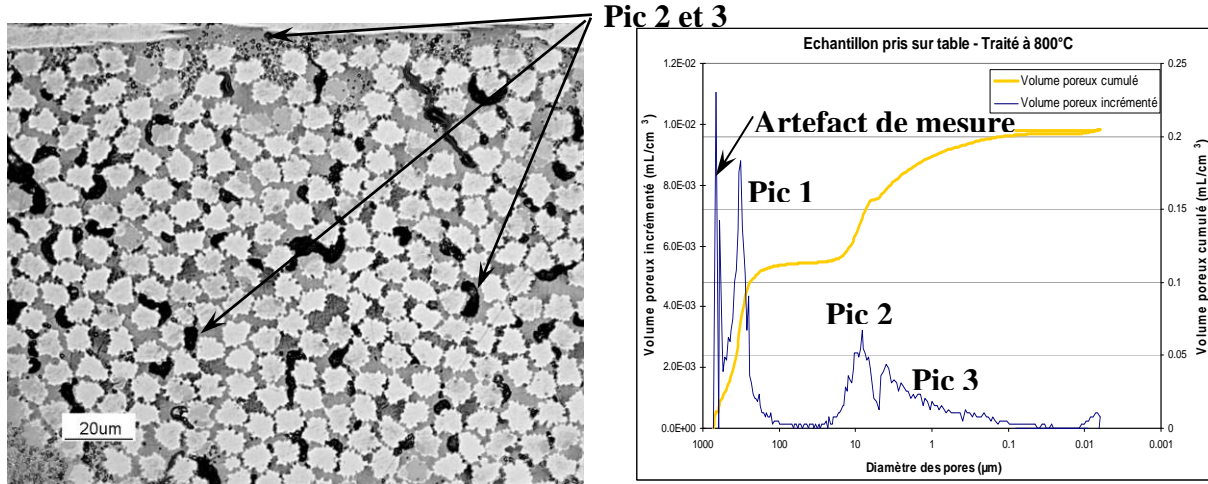
transformation de la matrice et de la différencier de celle créée pendant la phase d'assèchement (exemple sur la figure II.47) et ce de manière plus quantitative que dans la partie précédente.



**Figure II.47 : Composites pris sur table (gauche) et préalablement séché (droite) chauffés à 40°C/min jusqu'à 400°C**

On se propose donc de représenter l'évolution de la porosité au cours de la pyrolyse en utilisant la porosimétrie mercure comme donnée de départ. En effet, suite aux caractérisations menées avec cette technique, il a été remarqué qu'à partir d'une température de traitement thermique de 400°C (qui correspond au début de la pyrolyse) la porosité est décrite par un ensemble de 3 séries de pics (exemple sur la figure II.48).

La première série de pores se trouve dans une zone de forte taille (selon le cas de 100 à plus de 500  $\mu\text{m}$ ) et correspond aux microfissures intra- et inter-fils produites par le processus "assèchement – pyrolyse"; en effet, les courbes à 400°C (chauffage à 40°C/min) ne présentent que cette porosité spécifique alors que les micrographies correspondantes ne révèlent pratiquement que des fissures d'assèchement pour le matériau humide et quelques fissures de début de pyrolyse pour le matériau sec. Les deux autres séries de pores (une autour de la dizaine de micron et une autre moins importante vers 1  $\mu\text{m}$ ) représentent l'espace créé au niveau de l'interface fibre/matrice et/ou les pores générés dans la matrice lors de sa transformation (figure II.48).



**Figure II.48 : Intérieur d'un fil traité à 1000°C (gauche), exemple de porosimétrie Hg et dénomination des pics (droite)**

Chacune de ces familles de pores est représentée dans notre modèle par une fonction de type gaussienne, dont l'équation, qui décrit la porosité d'une famille du matériau à la température  $T$ , s'écrit :

$$V^T_P = \sum_i a_i^T \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \times \left( \frac{d - b_i^T}{c_i^T} \right)^2 \right] \quad (\text{II.8})$$

Où  $V^T_p$  est le volume poreux incrémenté,  $d$  le diamètre des pores,  $a_i^T$ ,  $b_i^T$  et  $c_i^T$  les paramètres structuraux de la fonction gaussienne. Dans notre cas  $a_i^T$  est l'amplitude de la courbe, qui est reliée au taux de pore correspondant à la taille  $d$ . Le paramètre  $b_i^T$  est le centre de la gaussienne et donc également le diamètre moyen de chaque famille de pore, tandis que  $c_i^T$  est la demi largeur à mi-hauteur et représente donc la dispersion autour du diamètre moyen  $b_i^T$ .

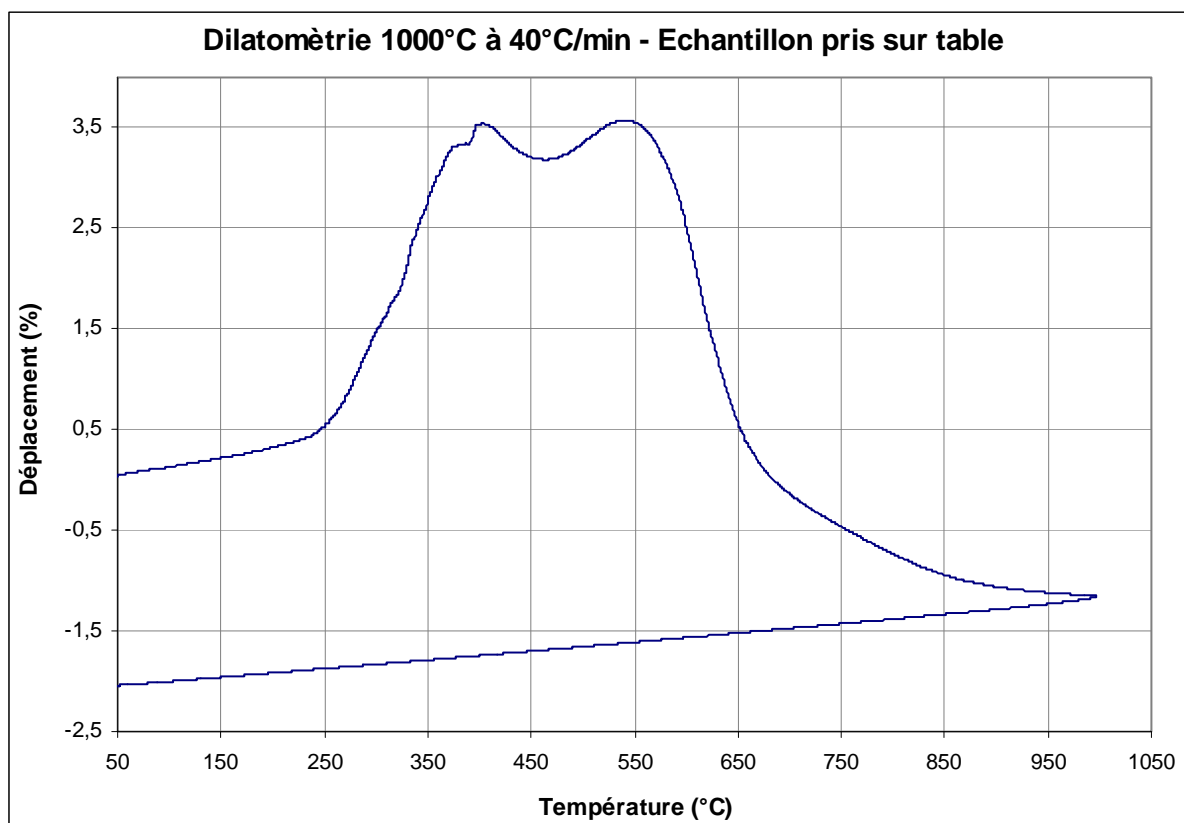
Expérimentalement, après avoir traité thermiquement les échantillons à différents stades de la pyrolyse (de 500 à 1000°C), l'évolution de la porosité est déterminée par intrusion au mercure (tableau II.2). Les paramètres  $a_i^T$ ,  $b_i^T$  et  $c_i^T$  sont obtenus en fonction de la température (tableau II.3) pour des échantillons pris sur table et préalablement séchés.

Température	Volume poreux total		Contribution au taux de porosité des pics					
	Ech. humide	Ech. sec	Echantillon humide			Echantillon sec		
			Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 1	Pic 2	Pic 3
500°C	16%	12%	10%	6%	1%	7%	3%	2%
600°C	25%	21%	16%	7%	1%	12%	8%	1%
700°C	18%	15%	9%	4%	5%	6%	5%	4%
800°C	20%	17%	11%	5%	4%	8%	3%	6%
1000°C	17%	13%	8%	5%	4%	5%	5%	3%

**Tableau II.2 : Evolution en température de la porosité pour chaque type de pic**

On propose ici, à partir de quelques points expérimentaux, une méthode pour obtenir une description simplifiée de la porosité à tout moment.

Le taux de porosité mesuré augmente jusqu'à 600°C puis diminue avec la température, cela est dû (i) au fait que nombre de grosses porosités (pic 1) deviennent suffisamment importantes et traversantes pour ne plus être détectées par porosimétrie mercure et (ii) au fait que le matériau se compacte fortement à partir de 600°C, à cause de la perte de matière engendrée par la pyrolyse (figure II.49).



**Figure II.49 : retrait en cours de la pyrolyse**

Température (°C) 3 familles de pores		Echantillon humide			Echantillon sec		
		a (mL/cm <sup>3</sup> )	b (µm)	c (µm)	a (mL/cm <sup>3</sup> )	b (µm)	c (µm)
500	pic 1	2,02E-02	300	30	4,00E-03	300	60
	pic 2	3,64E-03	4,3	1	1,54E-03	5	2,75
	pic 3	7,00E-04	1,3	0,6	8,40E-04	2	0,5
600	pic 1	1,53E-02	190	38	2,00E-02	220	55
	pic 2	6,10E-03	5,35	1,75	4,50E-03	10,3	3,1
	pic 3	1,26E-03	1,5	1,33	1,60E-03	2,2	1,8
700	pic 1	1,50E-02	270	40	1,10E-02	340	55
	pic 2	4,15E-03	7,9	1,65	5,00E-03	11,3	1,2
	pic 3	2,06E-03	3,4	2	1,26E-03	3,6	1,8
800	pic 1	8,80E-03	310	60	7,20E-03	380	50
	pic 2	3,10E-03	8	2,9	2,30E-03	8,6	2
	pic 3	2,00E-03	1,8	1,7	2,00E-03	2,4	2,5
1000	pic 1	7,90E-03	365	80	6,10E-03	500	65
	pic 2	3,20E-03	9,5	3,1	2,90E-03	12	6
	pic 3	1,60E-03	2,2	1,83	1,30E-03	2,7	1,5

Tableau II.3 : évolution en température des paramètres  $a_i^T$ ,  $b_i^T$  et  $c_i^T$  pour chaque type de pic

[Bhatia, 1996] a émis l'hypothèse selon laquelle la vitesse des réactions de pyrolyse dans un pore donné serait proportionnelle à sa surface interne. Le paramètre  $b_i^T$  représentant le diamètre moyen d'un pore donné caractérise sa surface interne. L'évolution de ce paramètre  $b_i^T$  devrait donc suivre une évolution sous forme d'une loi de type Arrhenius, à l'instar des réactions de pyrolyse. Dans la zone de température étudiée (500-1000°C), qui correspond à la zone de pyrolyse, et pour une vitesse de chauffe de 40°C/min, on peut noter (figure II.50) que le paramètre  $b_i^T$  suit bien une loi d'Arrhenius dont les paramètres sont rassemblés dans le tableau II.4.

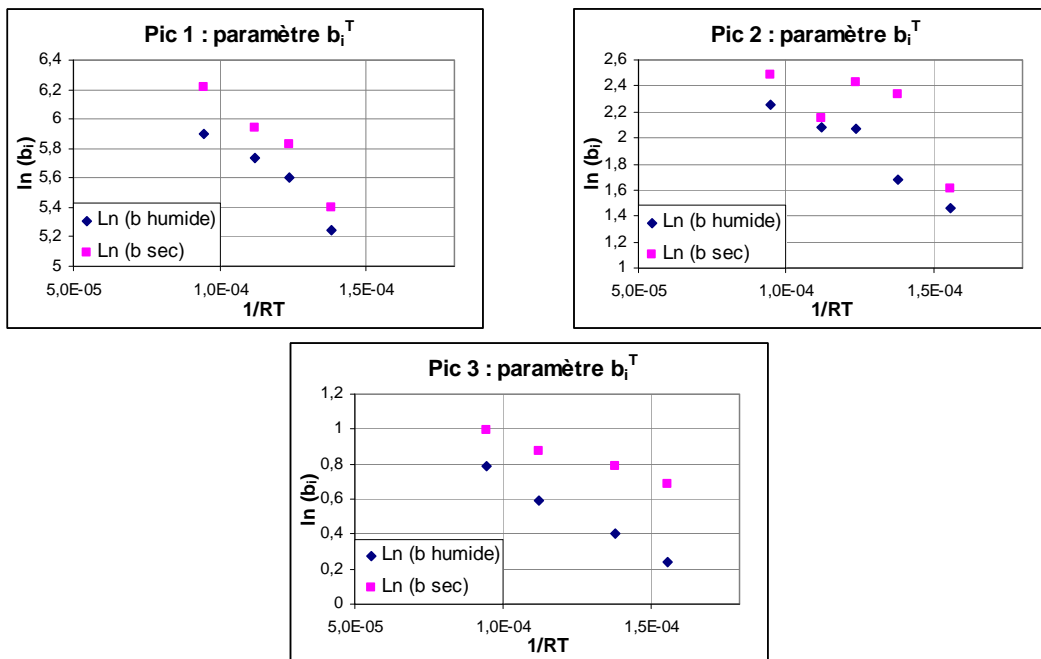


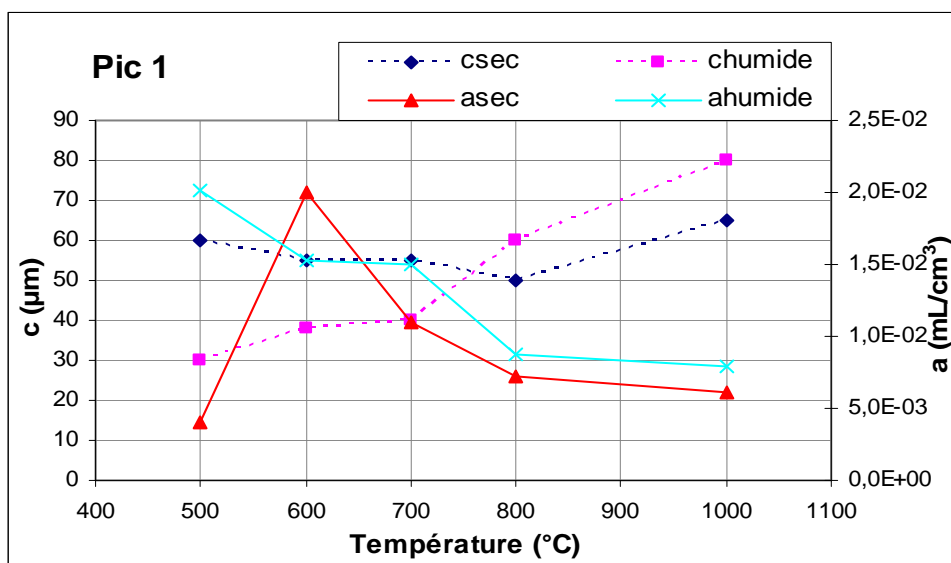
Figure II.50 : Evolution en température du paramètre  $b_i^T$

Pic 1	b humide	b sec	Pic 2	b humide	b sec	Pic 3	b humide	b sec
$E_a$ (J/mol) =	14 700	18200	$E_a$ (J/mol) =	13500	11300	$E_a$ (J/mol) =	8700	4700
$A_0$ ( $\mu\text{m}$ ) =	1536	2888	$A_0$ ( $\mu\text{m}$ ) =	36.1	36.8	$A_0$ ( $\mu\text{m}$ ) =	4.9	4.1

**Tableau II.4 : Paramètres Arrhenius pour le coefficient  $b_i^T$  pour chaque famille de pic**

Pour ce paramètre  $b_i^T$  (la valeur moyenne du diamètre des pores) : la valeur  $b_i$  du matériau sec est systématiquement supérieure à celle du matériau humide et ce quelque soit le pic. De plus pour le pic 1 (celui des microfissures)  $b_i^T$  augmente de façon régulière pour le matériau humide, tandis que pour le matériau sec il est stable lors des premiers stades de la pyrolyse (jusqu'à environ 600°C) puis augmente régulièrement à partir de là. Ceci transcrit le fait que les fissures d'assèchement agissent comme des canaux d'évacuation des gaz de pyrolyse et donc, par rapport à un matériau n'ayant pas subi cette phase d'assèchement le réseau de microfissures pyrolytiques se développe de manière moindre, grâce à l'évacuation de la pression interne due aux gaz de pyrolyse. Ceci est cohérent avec les observations de P. Baudry [Baudry, 2004] où, pour une fibre traitée avec une liaison d'interface plus faible qui permet une décohésion plus aisée, les fissures de pyrolyse présentent une ouverture plus petite.

Les paramètres  $a_i^T$  et  $c_i^T$  ne suivent pas de lois particulières, ils sont donc traduits sous forme de polynôme afin d'obtenir les valeurs en fonction de la température (figures II.51 à II.53).



**Figure II.51 : Evolution en température des paramètres  $a_1^T$  et  $c_1^T$  pour le pic 1 (microfissures générées par le processus "assèchement – pyrolyse")**

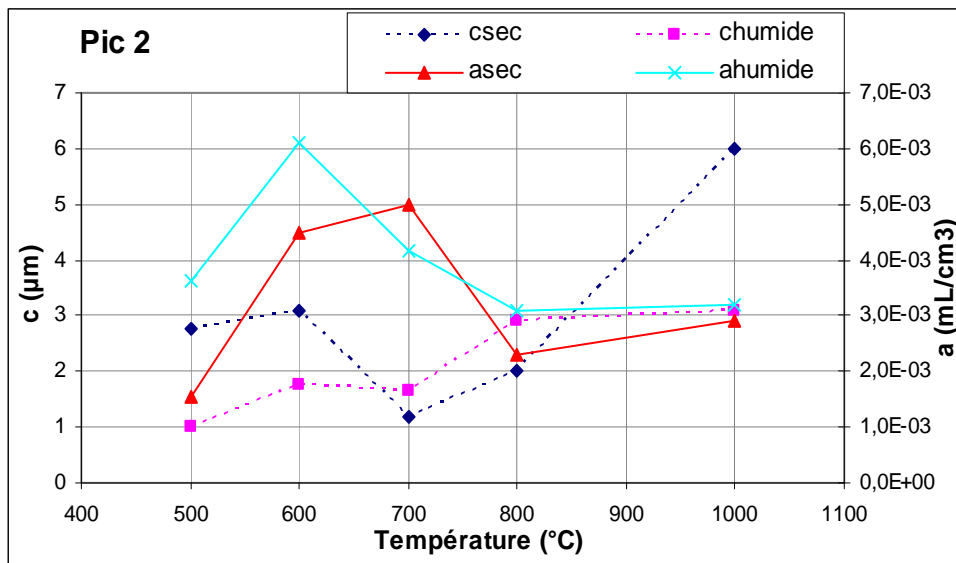


Figure II.52 : Evolution en température des paramètres  $a_2^T$  et  $c_2^T$  pour le pic 2 (porosité intra-fil générée par le processus de pyrolyse)

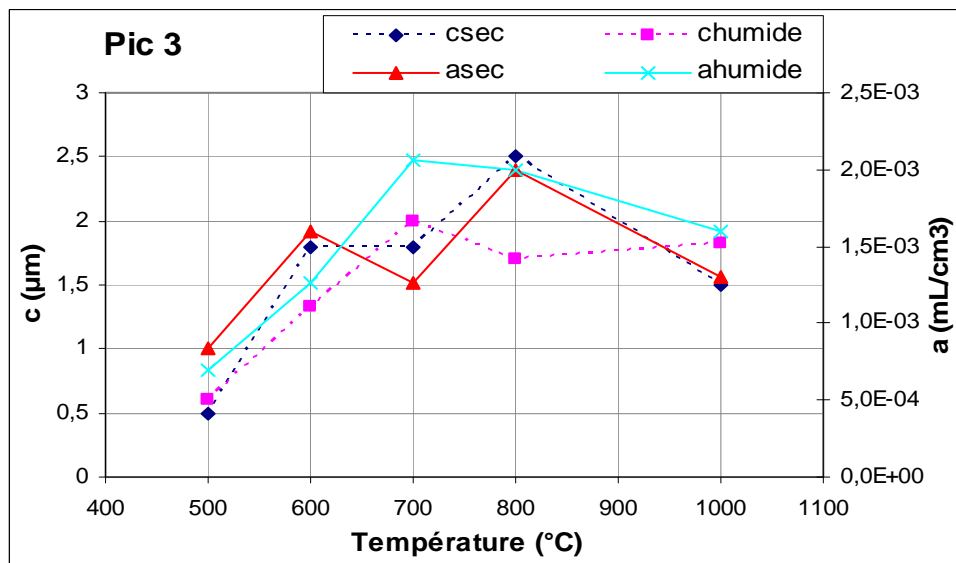


Figure II.53 : Evolution en température des paramètres  $a_3^T$  et  $c_3^T$  pour le pic 3 (porosité intra-matrice générée par le processus de pyrolyse)

Pour le paramètre  $a_i^T$  (l'amplitude des pics) : quelque soit le pic, la valeur  $a_i$  du matériau humide est proche de celle du matériau sec. Pour le pic 1  $a_1^T$  diminue avec la température tandis qu'il se stabilise pour le pic 2 et augmente légèrement pour le pic 3, traduisant le fait que la part des microfissures dans la porosité totale diminue avec la température lorsque la porosité due aux pores générés dans la matrice et dans le fil lors de la pyrolyse augmente.

En ce qui concerne le paramètre  $c_i^T$  (qui est l'étendue du pic, et donc la dispersion en  $\mu\text{m}$  autour de la valeur moyenne) : pour les pics 1 et 2, la dispersion reste à peu près constante quelle que soit la température. Or comme le paramètre  $b_i^T$  augmente régulièrement, cela se traduit par un élargissement de la distribution en taille de ces familles de pores de façon homogène lorsque la pyrolyse progresse. Par contre pour le pic 3, la valeur  $c_3^T$  augmente régulièrement, traduisant le fait que lors de la pyrolyse de nombreux pores de tailles différentes sont créés dans la matrice.

Il est donc possible, à partir de la loi de variation de l'équation II.7, de représenter l'évolution de la porosité pour un matériau pris sur table à toute température (figure II.54) et de le comparer à un matériau qui a été séché au préalable (Figure II.55).

La Figure II.58 présente également un exemple de superposition de courbes expérimentales et calculées pour un traitement thermique à 800°C.

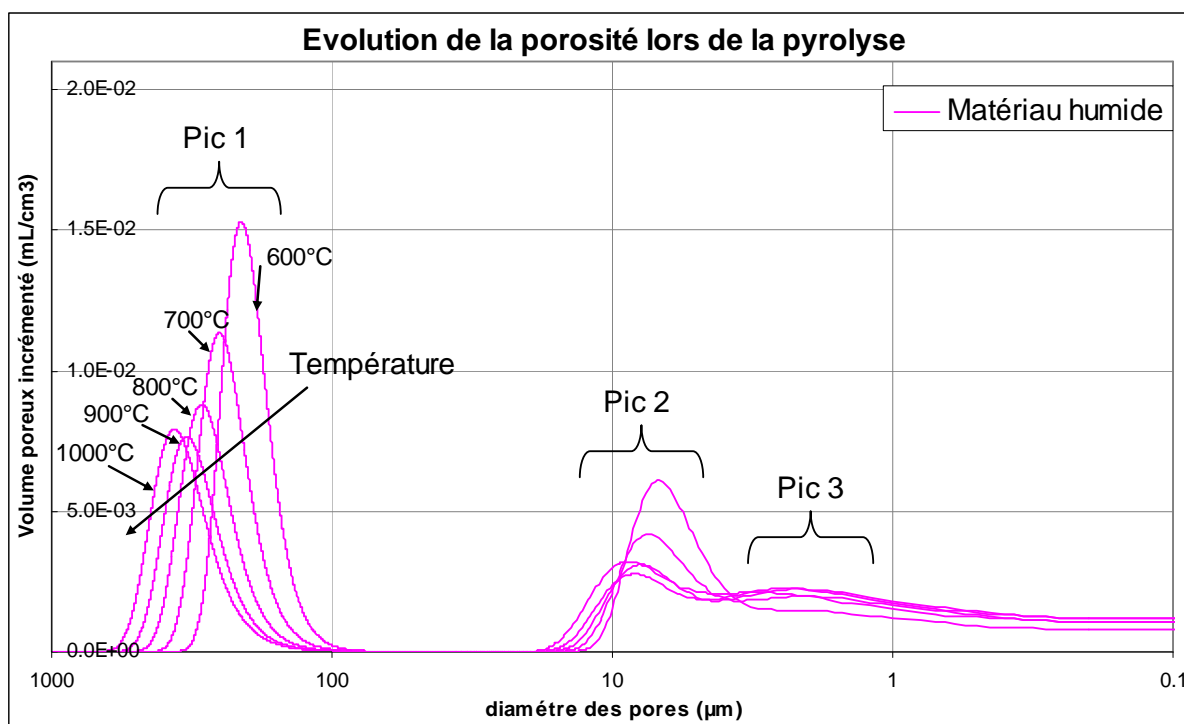
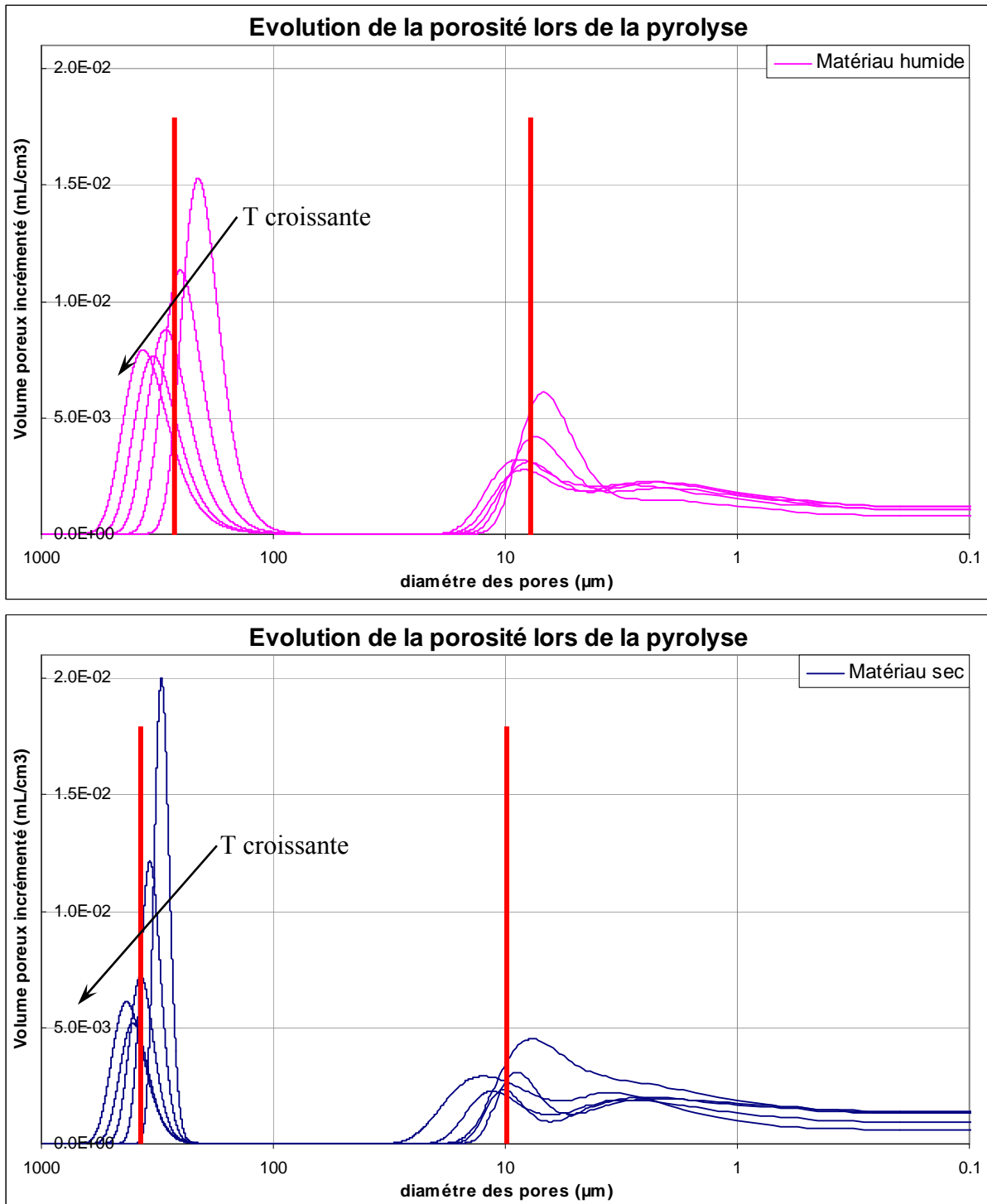
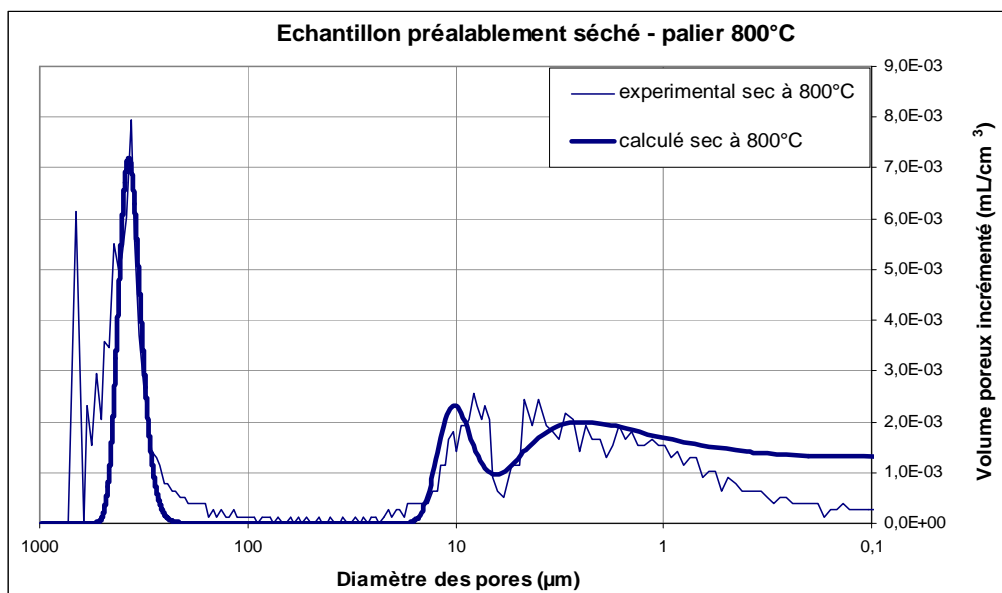


Figure II.54 : Evolution de la porosité en cours de pyrolyse, dans une gamme de température allant de 600 à 1000°C



**Figure II.55 : Evolution de la porosité en cours de pyrolyse, dans une gamme de température allant de 600 à 1000°C**

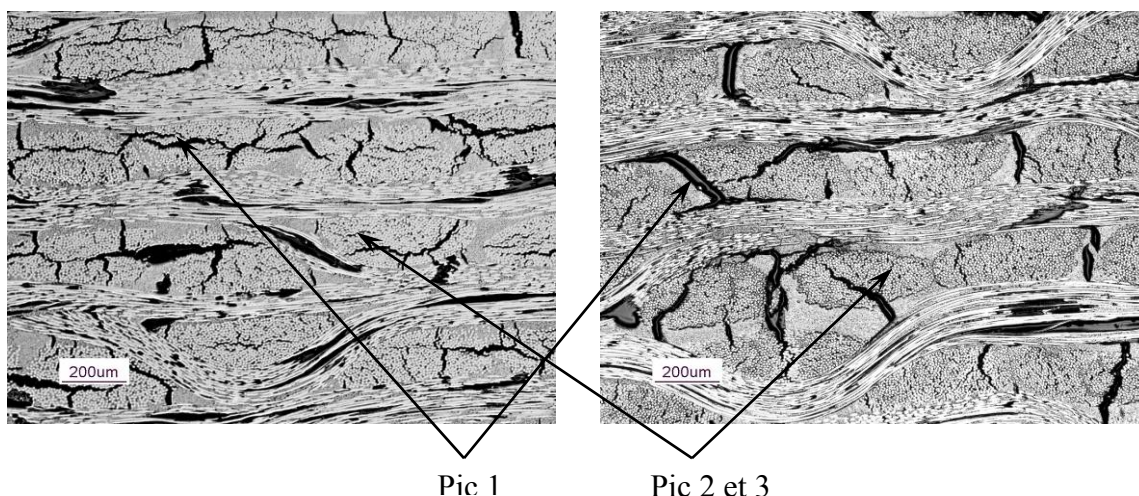
Les traits épais montrent "une moyenne" des pics, on note que cette moyenne est déplacée vers les valeurs supérieures pour le matériau sec



**Figure II.56 : Superposition de courbe de porosimétrie expérimentale et calculée à 800°C**, dans ce cas la courbe calculée ne retombe pas à 0 à cause de la forte valeur de la largeur à mi-hauteur du dernier pic

Les graphiques II.54 à II.56 reproduisent les conclusions énoncées précédemment. Toutefois, on note qu'à hautes températures (900 – 1000°C) il y a très peu de différence entre les deux types de matériau en terme de taille de pores et de taux de porosité, les courbes "humide" et "sec" finissent par se superposer. En effet, la forte perte de masse induite par la pyrolyse aplanit les différences observées dans la structure du composite. La différence entre matériaux initialement humide et initialement sec reste sur l'agencement des microfissures comme on peut le voir sur les micrographies suivantes (figure II.57).

Ce travail pourrait être complété par des données expérimentales plus poussées surtout en ce qui concerne les pourcentages de porosité et la quantification de l'orientation des fissures.



**Figure II.57 : Matériaux initialement humide (gauche) et sec (droite) traités à 1000°C**

## **VI. Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était la description expérimentale complète du processus d'assèchement et ses effets sur la transformation du matériau composite fibre de carbone cellulose / résine phénolique. Cette étude a permis : (i) de fournir les données nécessaires à la mise en place d'une démarche de modélisation visant à simuler l'assèchement et (ii) de mettre en évidence le lien entre la perte d'eau soudaine et l'évolution de la microstructure du composite à la fois lors des phases d'assèchement et de pyrolyse. Ainsi, l'étude du comportement, dans une zone de température intermédiaire (jusqu'à 400°C), du composite C/R a permis de décrire d'une part l'évolution de la fissuration du composite lors de la phase d'assèchement et d'autre part le rôle de ces fissures lors de l'évacuation des gaz de pyrolyse et de la formation de la porosité pyrolytique.

Des analyses thermiques et thermomécaniques ont été réalisées à différentes vitesses de chauffe. Les observations en microscopie optique et électronique associées ont permis de mettre en évidence que l'assèchement génère une fissuration systématique des fils de trame et de chaîne. Ces fissures sont de grande dimension, toujours intra-fil et ce selon une direction parallèle aux strates de tissu de carbone. Cette fissuration s'opère à deux échelles et en deux temps :

- (i) tout d'abord apparition à l'échelle microscopique de décohésions à l'interface entre fibre et résine, résultant probablement de la différence entre les coefficients de dilatation thermique et hydrique des deux phases,
- (ii) enfin la propagation des décohésions, probablement provoquée par la mise en pression des volumes créés à l'étape précédente, induit la création de fissures intra-fil à l'échelle macroscopique.

Le travail réalisé ici permet de compléter le scénario proposé par la littérature en montrant le lien direct existant entre déclenchement de la fissuration, accélération de la perte de masse et dilatation pour une meilleure compréhension des événements résultants de la hausse brutale de la température, ainsi que de l'effet de ces événements sur les phénomènes se produisant lors des étapes ultérieures de la dégradation du composite C/R.

Ce travail montre l'importance de l'interaction entre l'eau et la fibre, et appelle des investigations plus poussées concernant la physico-chimie de cette "eau piégée" : localisation, état de confinement, températures apparentes de fusion et évaporation, etc..., ainsi que du réseau nanoporeux présent dans la fibre, en particulier la connexité entre les pores, et enfin des propriétés de la région interfaciale fibre/matrice (porosité spécifique, rugosité, etc).

**Modélisation de l'histoire subie  
par le matériau lors de la phase  
d'assèchement**

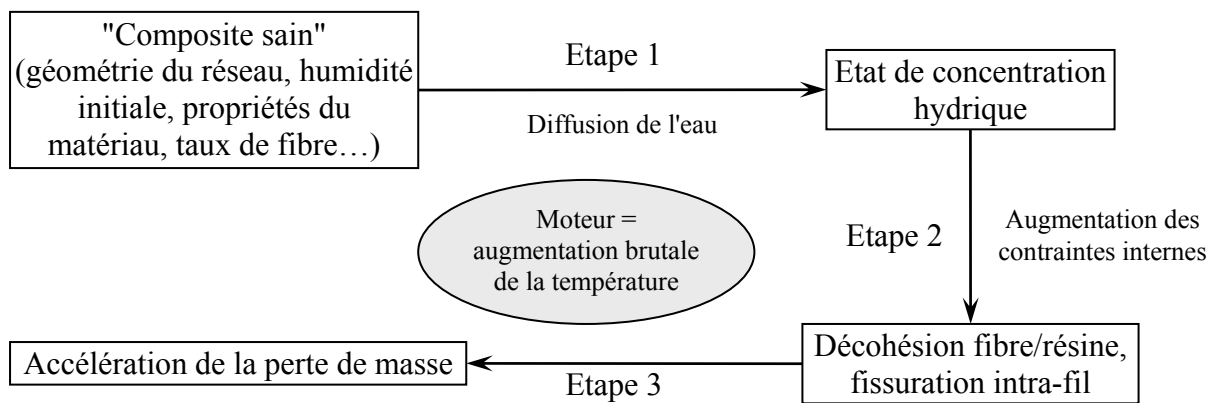
*Elaboration du gradient d'humidité et  
développement des contraintes interne*

## Sommaire

<b>I. Introduction</b> .....	91
<b>II. Identification des caractéristiques du matériau</b> .....	93
<b>II. 1) Identification des paramètres de diffusion de l'eau</b> .....	93
<i>II. 1. a) Paramètres macroscopiques</i> .....	93
<i>II. 1. b) Paramètres mésoscopiques et microscopiques</i> .....	95
<b>II. 2) Identification des propriétés mécaniques</b> .....	98
<i>II. 2. a) La Matrice (résine chargée)</i> .....	99
<i>II. 2. b) Le fil</i> .....	100
<i>II. 2. c) Le composite</i> .....	101
<i>II. 2. d) Evolution des propriétés mécaniques avec la température</i> .....	102
<b>II. 3) Identification des propriétés de dilatation</b> .....	105
<i>II. 3. a) Calcul des coefficients de dilatation thermique <math>\alpha</math></i> .....	106
<i>II. 3. b) Calcul des coefficients de dilatation hydrique <math>\beta</math></i> .....	112
<b>III. Calculs numériques : diffusion de l'eau et champs de contraintes</b> .....	114
<b>III. 1) Echelle mésoscopique (fil + matrice)</b> .....	115
<i>III. 1. a) Profil de diffusion de l'eau</i> .....	115
<i>III. 1. b) Champ de contraintes mécaniques</i> .....	118
<b>III. 2) Echelle microscopique (fibre + résine)</b> .....	123
<i>III. 2. a) Profil de répartition de l'eau</i> .....	123
<i>III. 2. b) Champ de contraintes mécaniques</i> .....	124
<i>III. 2. c) Comparaison des simulations avec des échantillons préalablement séchés ...</i>	128
<i>III. 2. d) Comparaison des simulations avec des échantillons à faible vitesse de montée en température</i> .....	130
<b>IV. Conclusion</b> .....	132

## I. Introduction

Le but de la démarche de modélisation est de simuler l'histoire de la perte d'eau pendant la phase d'assèchement tout en tenant compte de la fissuration (figure III.1). Pour cela, il est nécessaire d'obtenir le profil de la concentration hydrique dans le composite à tout moment. Cet état de concentration servira ainsi de donnée d'entrée dans les calculs thermo-hydro-mécaniques sur le composite.



**Figure III.1 : étapes de calcul pour la simulation de l'assèchement**

Le schéma de la figure III.1 donne une idée générale de l'histoire subie par le matériau lors de la phase d'assèchement. Lors des travaux de modélisation présentés ici, on s'intéressera à deux phénomènes en particulier que sont (i) l'impact de la fissuration sur la perte d'eau et (ii) l'impact de l'état thermique et hydrique sur les contraintes provoquant la décohésion initiale, puis la fissuration particulière à l'assèchement.

Les observations effectuées (voir le chapitre II) montrent que fissuration et départ de l'eau sont liés. L'apparition de ces fissures a pour conséquences directes l'augmentation des surfaces d'échange avec le milieu extérieur et la diminution de la longueur de diffusion. L'ensemble des résultats qui en découlent nous amène aux considérations suivantes :

- la phase de pré-pyrolyse est caractérisée par une fissuration du matériau due au départ violent de l'eau. Ce sont les étapes II (apparition des décohésions) et III (coalescence en fissure);
- La fissuration est un phénomène à seuil : avec, dans un premier temps, un séchage classique, c'est-à-dire une perte par diffusion sur l'ensemble du composite. Puis, une première augmentation du coefficient de dilatation se situant autour de 200°C, qui

correspond au développement des contraintes internes et des premières décohésions. Enfin, à partir de 250°C, intervient le développement de la fissuration;

- Les observations réalisées au microscope montrent que les fissures sont des fissures intra-fil localisées le long du grand axe de l'ellipse aussi bien dans les fils de chaîne que dans les fils de trame;
- Il existe une relation simple de type linéaire entre le taux de fissuration et le taux d'avancement de la perte de masse imputable à l'eau.

L'objectif de cette partie est donc de mettre en place un modèle numérique de type "ingénieur" simulant le séchage, permettant d'expliquer le phénomène de fissuration et ses conséquences. Le problème considéré couple à la fois la thermique, la mécanique et la diffusion d'eau au sein du matériau. Il est donc nécessaire, pour mettre en œuvre les simulations numériques, de déterminer les caractéristiques mécaniques et hydriques du matériau aux échelles macro, méso et microscopiques (figure III.2).

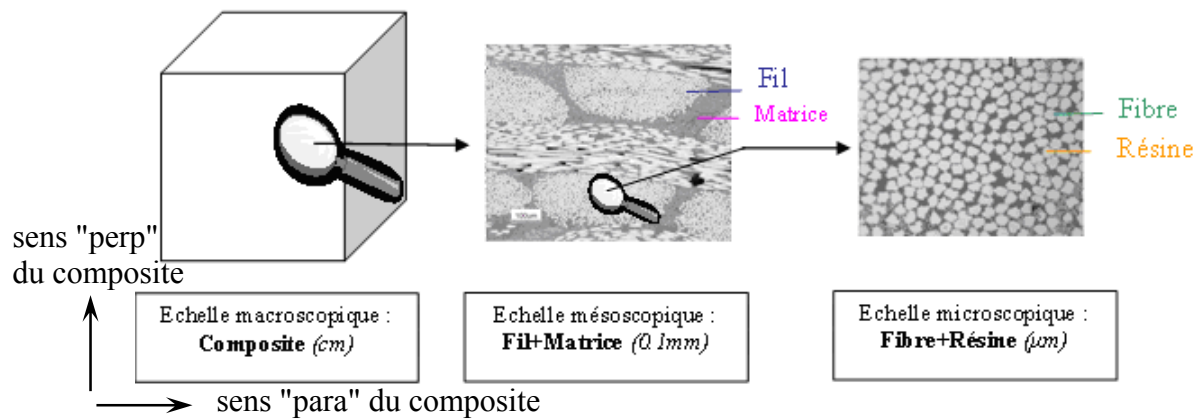


Figure III.2 : les différentes échelles et longueurs caractéristiques du matériau

## II. Identification des caractéristiques du matériau

Les caractéristiques aux différentes échelles seront identifiées soit, par méthode numérique, soit par méthode analytique.

### II. 1) Identification des paramètres de diffusion de l'eau

La diffusion de l'eau dans un milieu solide suit la loi de Fick (équation II.1), dont il est nécessaire de connaître les valeurs des coefficients de diffusion  $\underline{D_{ij}}$  dans chaque constituant : composite, matrice et fil, résine et fibre.

#### II. 1. a) Paramètres macroscopiques

Le matériau considéré, de part l'architecture de son renfort (stratifié) est un matériau orthotrope à symétrie transverse. Il est donc nécessaire de définir deux coefficients de diffusion :  $D_x = D_y$  dans les directions parallèles au tissu et  $D_z$  dans le sens transverse. Les échantillons ont été usinés de façon à privilégier nettement un sens de diffusion par rapport à l'autre (figure III.3).

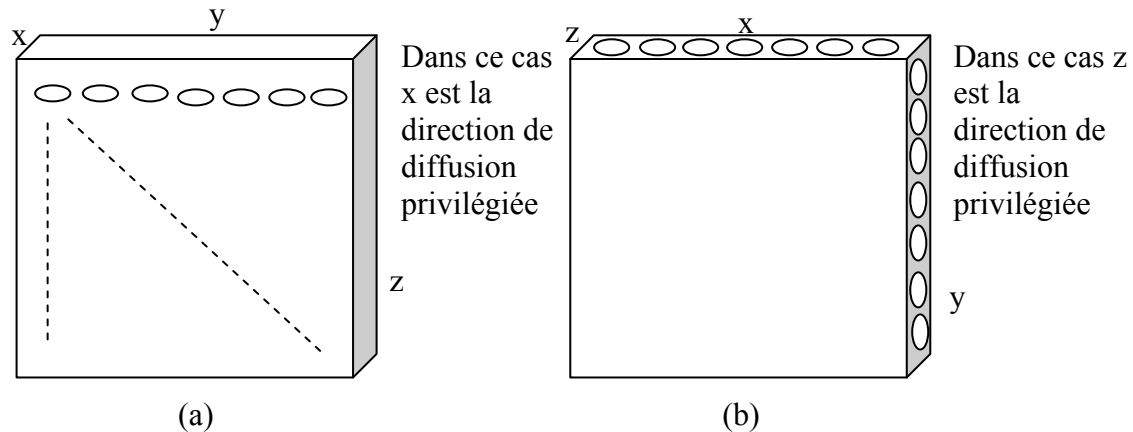


Figure III.3 : Usinage des échantillons

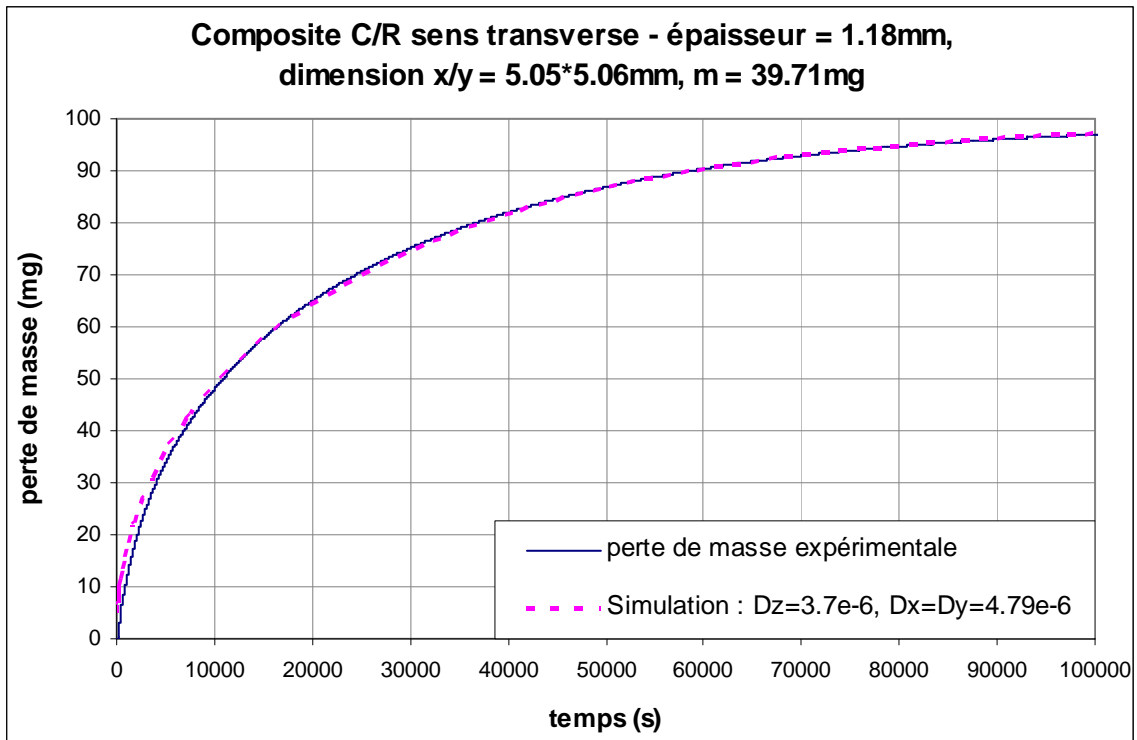
Les courbes de perte de masse obtenue lors de différents paliers en température sont ensuite traduites sous forme d'une variable  $C$  qui représente une fonction thermodynamique de "l'activité" de l'eau. La variable observée  $\Delta m/m_0$  est :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_{\text{sec}} \cdot W_{H_2O}^{\text{sat}} \times (C - C_0)}{m_{\text{sec}} \times (1 + W_{H_2O}^{\text{sat}} \cdot C_0)} \quad (\text{III.1})$$

Avec  $W_{H_2O} = W_{H_2O}^{\text{sat}} \cdot C$ , le taux massique d'eau dans le matériau

$$\text{D'où } C = C_0 + \frac{\Delta m}{m_0} \left[ \frac{1}{W_{H_2O}^{\text{sat}}} + C_0 \right] \quad (\text{III.2})$$

Les courbes sont ensuite ajustées grâce au logiciel FlexPDE par itération sur les coefficients de diffusion. FlexPDE ("a flexible solution system for partial differential equations") permet de résoudre par éléments finis un système d'équations différentielles couplées. Il possède en pré-processeur un maillleur automatique 3D et un post-processeur graphique de qualité. N'étant pas dédié à une application particulière, son utilisation nécessite la description en langage formel du problème physique posé (variables, équations, conditions aux limites, géométrie etc.). Toutes les applications qui suivent utilisant ce logiciel ont donc d'abord nécessité une étape d'écriture de programme et une étape de validation numérique. L'étude est réalisée en 2D en se plaçant dans un plan de symétrie de l'échantillon cubique contenant une direction parallèle au tissu et une direction transverse. La procédure utilisée consiste à fixer dans la configuration (a) de la figure III.3, et pour une température donnée, le coefficient  $D_z$  (direction non favorisées expérimentalement par la diffusion). Ensuite, on cherche le coefficient  $D_x$  permettant d'obtenir une simulation la plus proche possible de la courbe expérimentale. L'étape suivante consiste à simuler la configuration (b) en imposant le coefficient  $D_x$ , on recherche alors le coefficient  $D_z$  assurant la meilleure restitution des données expérimentales. La procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant. Un exemple est présenté figure III.4 ; où l'écart entre courbe simulée et expérimentale est en moyenne inférieur à 0,3 %. Un calcul de sensibilité sur le coefficient de diffusion révèle que si la valeur de  $D_z$  est augmentée de 10 %, le pourcentage d'écart entre courbe simulée et expérimentale passe en moyenne à 1,12 % avec un écart maximal atteignant 3 % dans la zone 50 à 70 % de perte d'eau. Pour une augmentation de 20 % du paramètre, l'écart moyen est de 2,14 % et le maximum est de 5 % dans la même zone. On peut donc en conclure que les coefficients de diffusion sont connus à environ 3 % près.



**Figure III.4 : Exemple de courbe de diffusion d'eau obtenue à 120°C et le meilleur ajustement obtenu par le logiciel FlexPDE**

Ces résultats permettent de déterminer les paramètres des lois d'Arrhenius décrivant l'évolution en fonction de la température des coefficients de diffusion macroscopiques du composite :

$$D_x = D_y = 10.5 \times \exp\left(-\frac{46300}{RT}\right) \quad \text{en mm}^2/\text{s} \quad (\text{III.3})$$

$$D_z = 70 \times \exp\left(-\frac{55500}{RT}\right)$$

Les paramètres de la résine phénolique sont connus [Epherre, 2007] :

$$D_r = 410 \times \exp\left(-\frac{59800}{RT}\right)$$

### II. 1. b) Paramètres mésoscopiques et microscopiques

Les coefficients de diffusion de l'eau dans la fibre, le fil et la matrice sont identifiés grâce à un modèle analytique [Epherre, 2005], initialement développé pour l'aide au choix et à la conception de matériaux composites pour des applications en thermique. Le modèle permet de donner une évaluation de la chaleur spécifique et des conductivités thermiques selon les axes principaux d'un composite, en fonction du taux et de la nature des fibres, de la morphologie du renfort, de la nature de la matrice, du taux et de la nature de charges éventuelles : considérons une phase  $\alpha$  (fibre ou charge) dans de la résine avec un motif

périodique. Les coefficients de diffusion sont estimés par association de modèles séries et parallèles. Le principe du modèle est résumé figure III.5 :

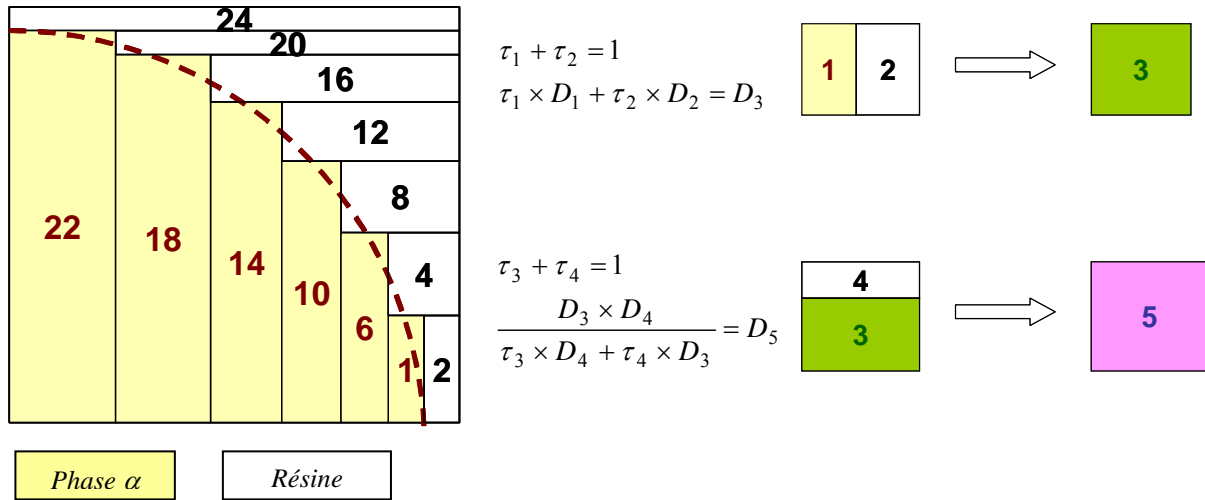


Figure III.5 : association des cellules élémentaires pour le représentation graphique

L'association de ces modèles séries et parallèles permet d'exprimer les diffusivités équivalentes. L'équation générale (III.4) est donnée par [Lasserre, 2001] :

$$D_{i+1} = \frac{b_{i+1} \cdot [a_i D_i + (a_{i+1} - a_i) D_{\text{fibre}}] D_{\text{résine}}}{a_{i+1} b_i D_{\text{résine}} + (b_{i+1} - b_i) [a_i D_i + (a_{i+1} - a_i) D_{\text{fibre}}]} \quad (\text{III.4})$$

Avec  $a_i$  et  $b_i$  les dimensions caractéristiques de la cellule  $i$  définies par la figure III.6 :

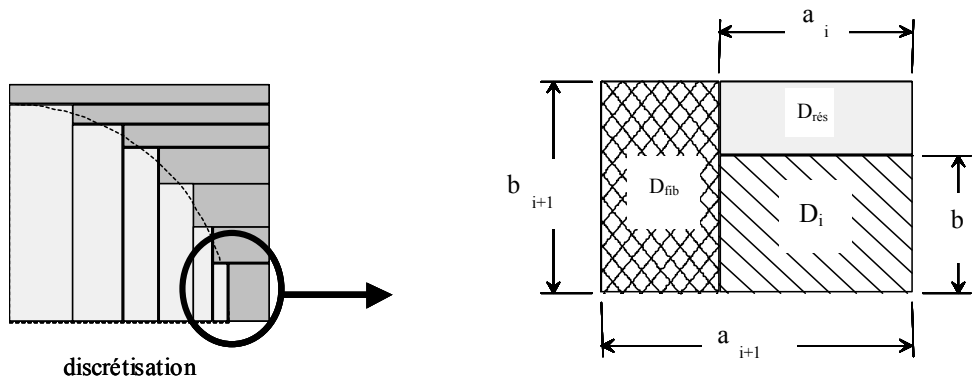


Figure III.6 : dimensions caractéristiques des cellules et cellules équivalentes

A partir des caractéristiques géométriques du renfort, des coefficients de diffusion des différents constituants et de leur taux volumique, le modèle calcule le coefficient de diffusion effectif du matériau homogène équivalent. Dans notre cas, connaissant les paramètres de diffusion de la résine et ceux du composite, nous déterminons par dichotomie ceux de la fibre dans les directions longitudinale et transverse, puis ceux du fil et de la matrice chargée. Cette

opération est répétée à différentes températures (de 55 à 250°C) afin d'établir une loi d'évolution. Les résultats sont résumés tableau III.1 :

$T(^{\circ}\text{C}) \backslash D (\text{mm}^2/\text{s})$	Fibre //	Fibre $\perp$	Fil //	Fil $\perp$	Matrice
55	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$8,81 \cdot 10^{-8}$	$9,23 \cdot 10^{-8}$
100	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$7,70 \cdot 10^{-7}$	$8,65 \cdot 10^{-6}$	$9,98 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
150	$5,53 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$7,91 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$
200	$1,530 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$7,64 \cdot 10^{-5}$
250	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$8,74 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$

**Tableau III.1 : Coefficients de diffusion de l'eau dans les différents constituants**

Les relations  $\text{Ln}(D) = f(1/T)$  étant des droites, on vérifie bien que la variation en fonction de la température des coefficients de diffusion suivent des lois de type d'Arrhenius, dont les paramètres sont résumés par le tableau III.2.

Constituant	Facteur pré-exponentiel $D_0 (\text{mm}^2/\text{s})$	Energie d'activation $E_a (\text{J/mol})$
Fibre //	1,40	36500
Fibre $\perp$	13,07	51700
Fil //	3,84	40500
Fil $\perp$	38,64	54200
Matrice	304,57	59800

**Tableau III.2 : Paramètres d'Arrhenius des différents constituants**

Il est à noter que ces valeurs impliquent un croisement des coefficients de diffusion : à basse température, la fibre présente un coefficient en parallèle supérieur à celui de la résine ; à partir de 220°C, le coefficient de diffusion de la résine est supérieur à celui de la fibre (figure III.7).

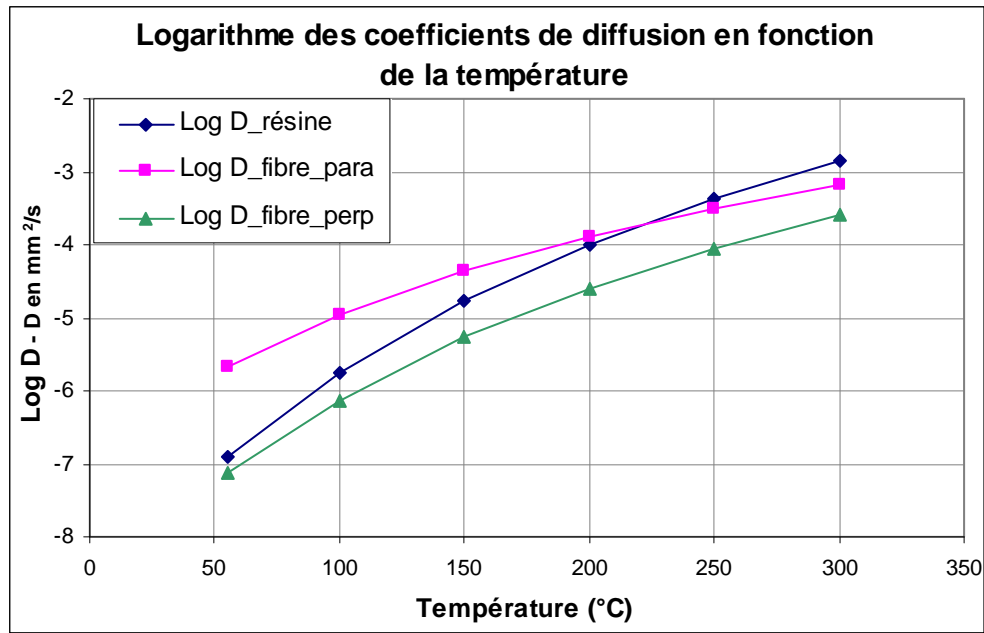


Figure III.7 : évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température

## II. 2) Identification des propriétés mécaniques

Les fibres, de par la nature du précurseur cellulose et leur mode d'élaboration (où aucune tension n'est appliquée durant la phase de carbonisation), sont constituées de carbone amorphe : elles sont réputées faiblement anisotropes. Cette quasi-isotropie est confirmée par des mesures de diffusivité thermique réalisées par microscopie photothermique [Epherre, 2007]. Les caractéristiques de la fibre, de la résine pure et des charges, sont connues grâce à la littérature [Cavalier, 2002]. Elles sont résumées par le tableau III.3 (valeurs à 25°C) :

	Fibre	Résine	Charge
Module d'Young E (GPa)	42	4	30
Coefficient de Poisson $\nu$	0,16	0,43	0,3
Module de cisaillement $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ (GPa)	18,10	1,40	11,54

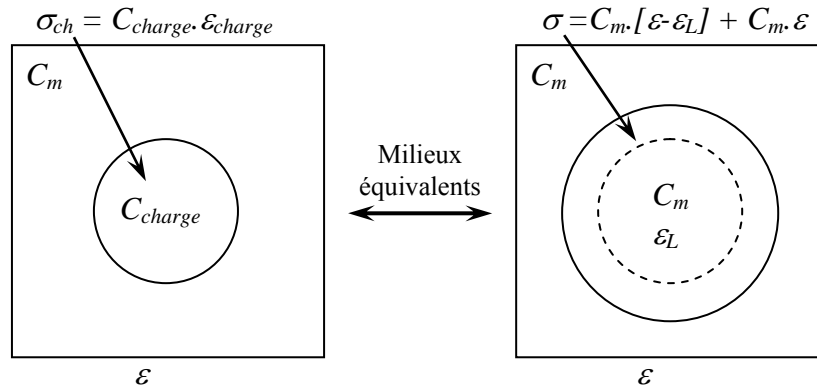
Tableau III.3 : caractéristiques mécaniques de la fibre et de la résine à 25°C

A partir de ces valeurs, les caractéristiques mécaniques à température ambiante (25°C) des différents constituants du composite seront identifiées grâce au progiciel *Composite ToolBox* développé au sein du LCTS [Coscolluela, 2002]. Ce logiciel constitue un environnement

dédié au pré-dimensionnement thermomécanique des matériaux composites, il fait appel soit au logiciel éléments finis *CASTEM* avec génération automatique du maillage de la texture du matériau, soit à des modèles analytiques. Connaissant les propriétés de ses constituants (fibre, résine, charge), les propriétés mécaniques et thermomécaniques du composite sont évaluées aux différentes échelles d'hétérogénéité du matériau (échelle du fil, de l'architecture textile et du composite). Quelle que soit l'échelle considérée, le matériau, supposé orthotrope et périodique, est décrit par une cellule de base (VER). L'identification des caractéristiques du milieu homogène équivalent est alors réalisée en effectuant des essais numériques en traction et en cisaillement selon les trois directions principales.

### II. 2. a) La Matrice (résine chargée)

La matrice est constituée d'une résine phénolique et de charges distribuées aléatoirement. La matrice est considérée comme un milieu isotrope. L'évaluation des propriétés mécaniques de la matrice est réalisée à l'aide de la méthode de Mori-Tanaka [Chouchaoui, 1995] utilisant le même principe que le modèle d'Eshelby [Roux, 1994]. Dans le cas de la méthode Eshelby, on considère un milieu composite, formé d'une matrice et d'une charge, sur lequel on impose une déformation  $\varepsilon$  à l'infini. La charge est remplacée par une charge équivalente de même rigidité que la matrice  $C_m$  mais ayant été soumise à une déformation  $\varepsilon_L$  libre de contrainte (figure III.8).



**Figure III.8 : schéma du modèle d'Eshelby**

Dans le premier cas,  $\varepsilon_{charge}$  est la somme de la déformation macroscopique  $\varepsilon$  et d'une déformation due à la présence de la matrice autour de la charge. Dans le second cas, la contrainte  $\sigma$  dans le milieu homogène vaut :

$$\sigma = C_m \cdot (S_{Esh} - I) \cdot \varepsilon_L + C_m \cdot \varepsilon \quad (III.5)$$

Où  $S_{Esh}$  est le tenseur d'Eshelby comme défini dans [ROUX, 1994] et  $I$  la matrice identité.

$$S_{Esh} = C \cdot \int_{\Omega} \frac{1}{2} [\nabla(\nabla \cdot G(r, r')) + \nabla(\nabla \cdot G(r, r'))_T] d\Omega \quad (III.6)$$

Avec G le tenseur de Green, tenseur qui permet d'avoir la solution en déplacement au point r, d'un milieu continu infini, soumis à une force ponctuelle au point r'.

L'équivalence entre les deux cas implique l'égalité des contraintes, d'où :

$$\varepsilon_L = [(C_{charge} - C_m) \cdot S_{Esh} + C_m]^{-1} \cdot (C_m - C_{charge}) \cdot \varepsilon \quad (III.7)$$

Le modèle de Mori-Tanaka complète celui d'Eshelby en prenant en compte les interactions entre charges ; on introduit alors une déformation supplémentaire  $\overline{\varepsilon_{ch}}$ , moyenne des déformations dues aux charges présentes dans la matrice :  $\varepsilon$  devient  $\varepsilon + \overline{\varepsilon_{ch}}$ . Par équivalence des contraintes, on obtient maintenant :

$$\varepsilon_L = [S_{Esh} \cdot C_m^{-1} \cdot (C_{charge} - C_m) + I]^{-1} \cdot (\varepsilon + \overline{\varepsilon_{ch}}) \quad (III.8)$$

Ce qui donne pour le tenseur de rigidité du matériau homogène :

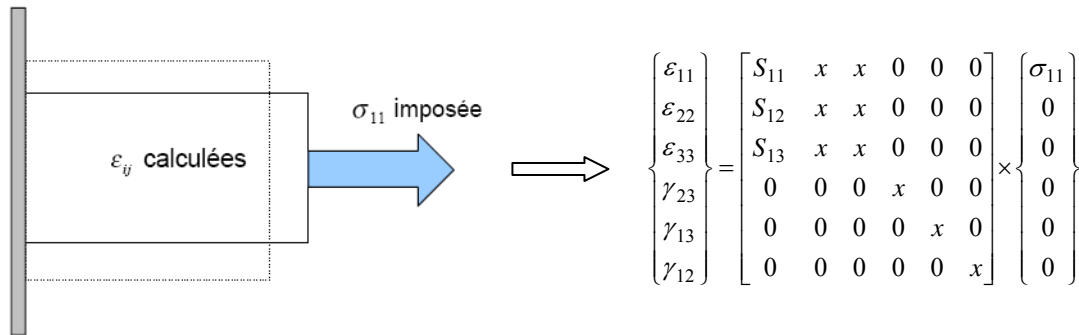
$$C_{homogénéisé} = C_m + \nu_{charge} \cdot (C_{charge} - C_m) \cdot [I + S_{Esh} \cdot C_m^{-1} \cdot (C_{charge} - C_m)]^{-1} \\ \times \{ \nu_m \cdot I + \nu_{charge} \cdot [I + S_{Esh} \cdot C_m^{-1} \cdot (C_{charge} - C_m)]^{-1} \}^{-1} \quad (III.9)$$

Avec les valeurs du tableau III.3 et connaissant le taux volumique de charge le logiciel (équation III.9) fournit les résultats suivants :  $E = 5$  GPa,  $\nu = 0,4$  et  $G = 1,79$  GPa.

## II. 2. b) Le fil

Le fil, considéré comme un composite unidirectionnel, est constitué d'environ 800 fibres dispersées dans de la résine. Le taux volumique de fibres dans le fil est de 67 % : cette valeur a été déterminée par analyse de micrographie optique à l'aide du logiciel *ImageJ*. Les propriétés du fil sont obtenues par homogénéisation avec *Composite Toolbox*, par l'intermédiaire de *CASTEM* qui réalise des essais mécaniques numériques (en traction et en cisaillement) dans les 3 directions (figure III.9). La modélisation se fait en contrainte imposée sur une structure supposée orthotrope, il y a donc 6 essais à réaliser afin de déterminer les coefficients de la matrice de souplesse  $[S]$  pour résoudre l'équation :

$$[\varepsilon] = [S] \times [\sigma] \quad (III.10)$$



**Figure III.9 : essai de traction direction (11) et coefficients de la matrice de souplesse calculés à partir de cet essai**

A partir de la matrice de souplesse complète, les propriétés mécaniques de la structure homogène étudiée sont accessibles.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.4 :

	Fil (25°C)
Module de Young longitudinal $E_l$ (GPa)	29,57
Module de Young transversal $E_t$ (GPa)	21,21
Coefficient de Poisson transverse $\nu_t$	0,314
Coefficient de Poisson $\nu_{tl}$	0,174
Module de cisaillement transverse $G_t$ (GPa)	6,44
Module de cisaillement $G_{tl}$ (GPa)	9,6

**Tableau III.4 : les propriétés mécaniques du fil à 25°C**

### II. 2. c) Le composite

Les propriétés du pli permettent d'évaluer les caractéristiques mécaniques du composite. *Composite ToolBox* possède une bibliothèque de renforts permettant de générer automatiquement le maillage du tissu : dans notre cas, il s'agit d'un satin de 8 à décochement de 3 (figure III.10), avec un taux volumique de fil dans le composite de 65%.

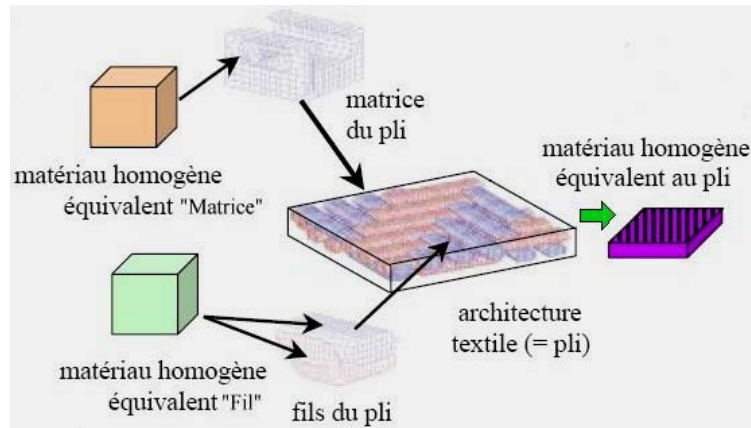


Figure III.10 : calcul des propriétés mécaniques effectives du pli

Les deux directions parallèles au tissu (trame et chaîne) sont considérées comme équivalentes du point de vue de leurs caractéristiques mécaniques. Dans le tableau III.5, qui résume les résultats obtenus, la direction parallèle au tissu est dénommée "para" et la direction transverse "perp". Le tableau permet également la comparaison à des valeurs expérimentales à 25°C [Epherre, 2007]; le pourcentage d'écart est indiqué dans la dernière colonne. Les valeurs expérimentales présentent un écart relativement faible par rapport aux valeurs calculées avec *Composite Toolbox*, ce qui permet de les retenir comme acceptables. Les propriétés mécaniques utilisées dans les futurs calculs seront celles calculées avec le logiciel.

	Composite Calcul à 25°C	Valeurs expérimentales Composite à 25°C	% écart
Module de Young longitudinal $E_{para}$ (GPa)	17,33	16,4	<b>5,7</b>
Module de Young transversal $E_{perp}$ (GPa)	15,04	13	<b>15,7</b>
Coefficient de Poisson $\nu_{para}$	0,181	0,21	<b>13,8</b>
Coefficient de Poisson $\nu_{para\ perp}$	0,295	0,36	<b>18,0</b>
Module de cisaillement transverse $G_{para}$ (GPa)	5,83	5,1	<b>12,5</b>
Module de cisaillement $G_{para\ perp}$ (GPa)	5,48	4,1	<b>25,2</b>

Tableau III.5 : les propriétés mécaniques du composite à 25°C

#### II. 2. d) Evolution des propriétés mécaniques avec la température

Les simulations numériques du séchage s'étendent sur une plage de température allant de 25 à 250°C environ : il est donc nécessaire de déterminer l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la température. Les données disponibles sont : d'une part des valeurs à 230°C [Epherre, 2007] (tableau III.6 –  $E_i$  et  $G_i$  en GPa) et d'autre part des valeurs

provenant de la littérature sur un matériau de la même famille : le FM 5055 [McManus2, 1992] (tableau III.6) jusqu'à 315°C.

Source	$T$ (°C)	$E_{para}$	$E_{perp}$	$\nu_{para}$	$\nu_{para\_perp}$	$G_{para}$	$G_{para\_perp}$
[Epherre, 2007]	25	16,4	13	0,21	0,36	5,1	4,1
[McManus2, 1992]	23	17,93	16,55	0,24	0,32	6,9	5,17
[McManus2, 1992]	93	17,24	12,41	0,20	0,29	6,55	4,83
[McManus2, 1992]	204	13,1	5,52	0,18	0,23	3,24	2,76
[Epherre, 2007]	230	8,1	2	0,16	0,27	2,1	1,4
[McManus2, 1992]	315	8,96	1,38	0,12	0,13	2,21	1,0.3

**Tableau III.6 : les propriétés mécaniques du composite jusqu'à 315°C [McManus2, 1992, Epherre, 2007]**

Comme attendu, on constate une importante baisse des modules du composite à haute température. Selon [McManus2, 1992], il est observé une chute plus importante des propriétés dans la zone 100-200°C, où se situe la température de polymérisation de la résine (*i.e.* environ 170°C). En ce qui concerne les constituants du composite, on connaît les caractéristiques des fibres et de la résine à 25°C, ainsi que les paramètres morphologiques du composite (taux de fibre, de charge, de résine dans le fil, topologie du tissu,...). De plus : (i) pour les fibres de carbone, on considère que les caractéristiques mécaniques restent constantes sur la plage de température [Sauder, 2001, Pradere, 2004]; (ii) on fixe de même les caractéristiques des charges [Roux, 1994].

Dans la gamme de température explorée la résine phénolique a un comportement élastique [Nam-99]. Ses propriétés mécaniques sont identifiées à l'aide de *Composite ToolBox* en utilisant la méthode itérative décrite ci-après. Pour une valeur du module d'Young de la résine donnée, on détermine la valeur du coefficient de poisson permettant d'obtenir les  $E_{para}$ , et  $E_{perp}$  mesurés sur composite. Le point de concours des deux courbes iso-module macroscopique tracées dans le plan  $E_{résine}$ ,  $\nu_{résine}$  (figure III.11) donne alors les valeurs identifiées pour la résine ( $E_{résine} = 0.11$  GPa,  $\nu_{résine} = 0.46$ ). La méthode utilisée, bien que très imprécise pour la détermination du coefficient de Poisson, montre que ce dernier varie probablement peu en

fonction de la température. Par la suite nous le considérerons comme constant et égal à la valeur mesurée à l'ambiante.

Nous noterons que le module de Young semble quasi constant jusqu'à une température de l'ordre de 150°C, puis chute rapidement pour des températures supposées supérieures à la température de polymérisation, pour atteindre un palier à une valeur faible à 230°C (figure III.12).

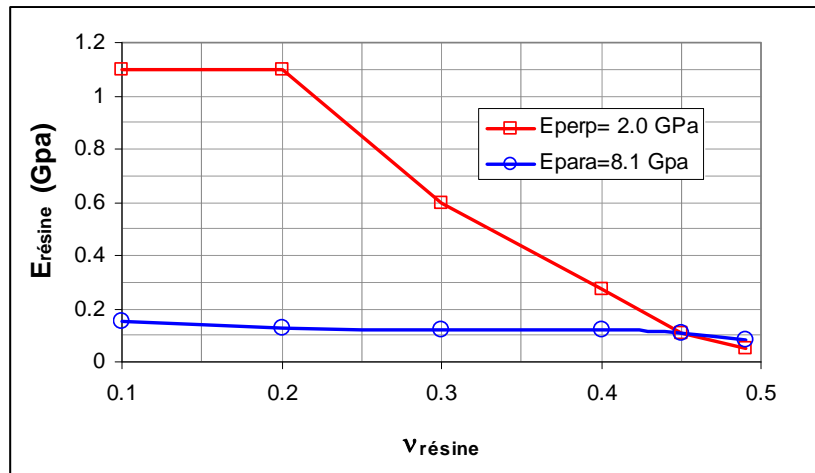


Figure III.11 : identification des propriétés de la résine à 230°C

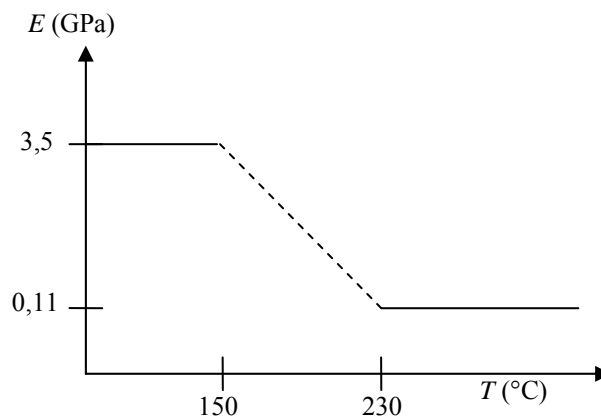


Figure III.12 : propriétés identifiées de la résine

La figure III.13 présente la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux :

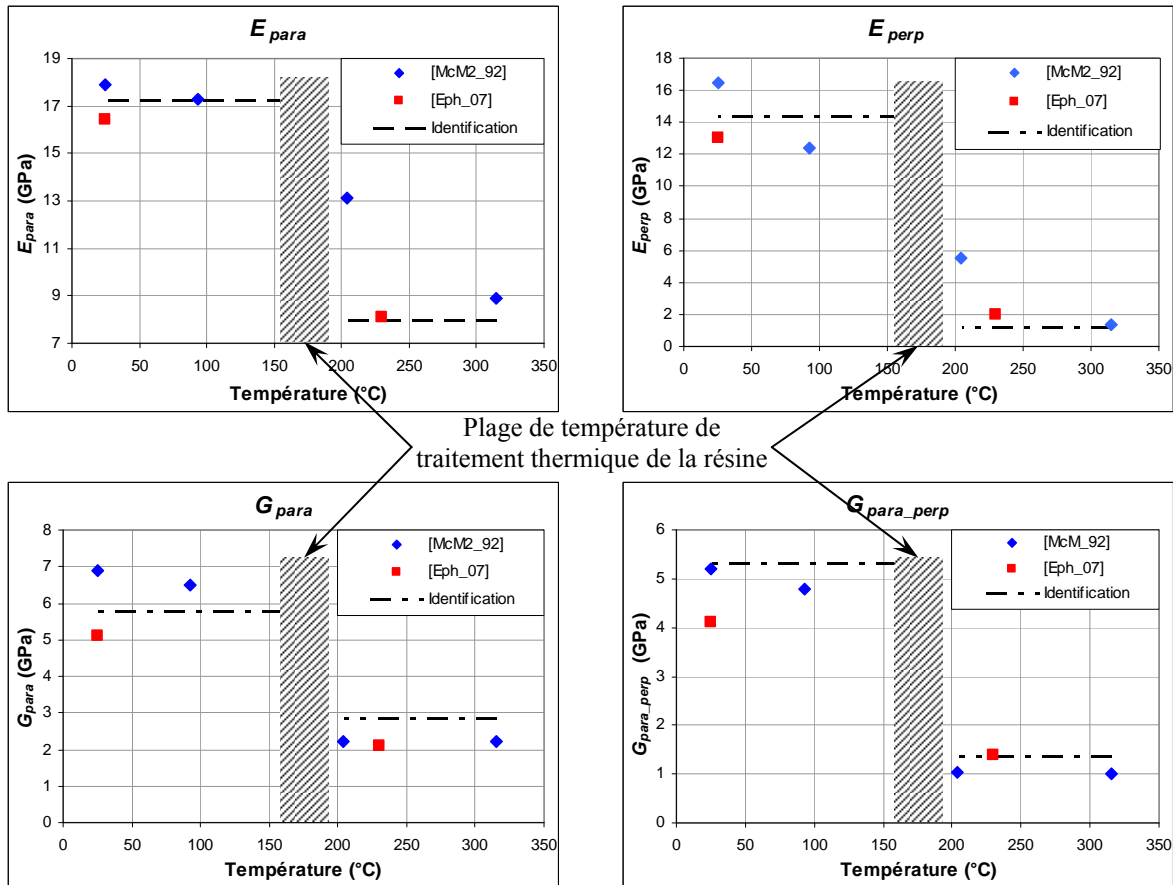


Figure III.13 : comparaison propriétés mécaniques expérimentales / identifiées

La cohérence entre les modules de Young et les modules de cisaillement mesurés et calculés valide les méthodes utilisées dans *Composite Toolbox*, et confirme la forte chute des caractéristiques de la résine à partir de 150°C.

### II. 3) Identification des coefficients de dilatation

Au cours de la montée en température, le matériau subit des déformations liées aux dilatations : il est donc nécessaire de déterminer pour chaque constituant les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  et hydrique  $\beta$ .

Le coefficient dilatation thermique des fibres est faible et constant dans la plage de température considérée [Sauder, 2001] ( $\alpha_{fibre} = 2.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Les charges ne reprenant pas d'eau leur coefficient de dilatation hydrique ( $\beta_{charge}$ ) est nul ; leur coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_{charge}$ ) négligeable devant celui de la résine est lui aussi supposé nul.

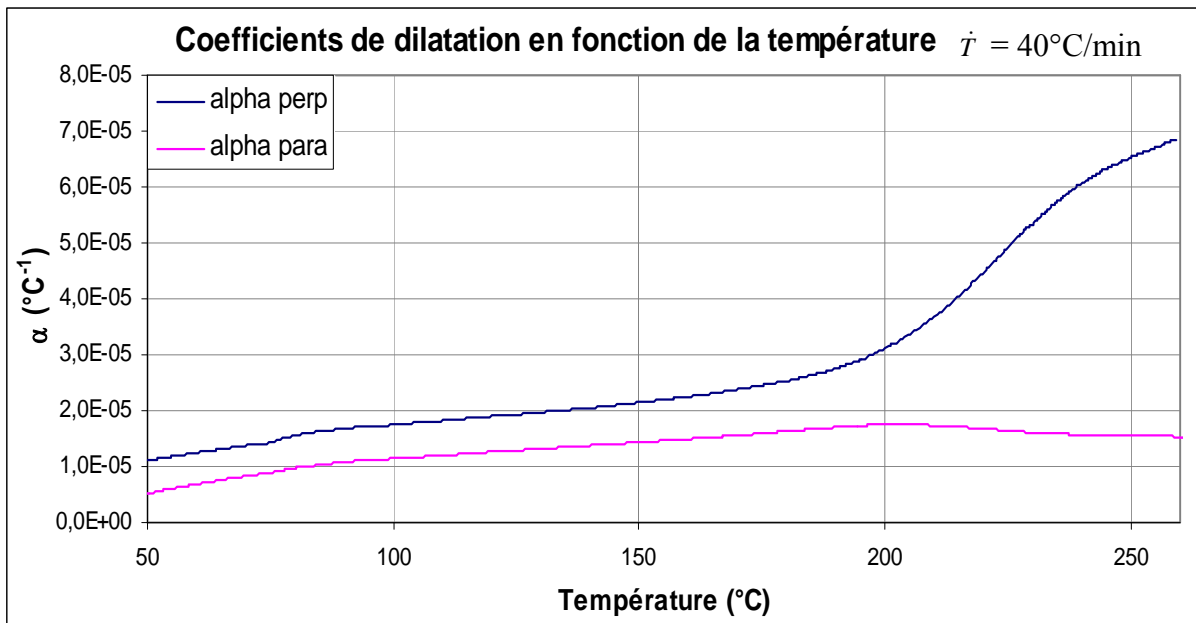
II. 3. a) Calcul des coefficients de dilatation thermique  $\alpha$

D'après les résultats exposés dans le chapitre II, les coefficients de dilatation, de l'ambiante jusqu'à 190°C (correspondant à la zone I), du composite sont connus :  $\alpha_{\text{para}} = 12.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{perp}} = 22.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Les paramètres de la résine seront identifiés par l'intermédiaire de *Composite ToolBox* (méthode d'Eshelby) de manière à se rapprocher des valeurs expérimentales du composite. Les résultats obtenus à 25°C sont cohérents avec les valeurs expérimentales sur matrice seule avant la température de cuisson (tableau III.7) :

	$\alpha (.10^{-6}^\circ\text{C}^{-1})$
Résine	35
Matrice	26,64
Fil en parallèle	4,11
Fil en perpendiculaire	15,97
Composite en parallèle	13,22
Composite en perpendiculaire	20,59

**Tableau III.7 : valeurs calculées des coefficients de dilatation pour les constituants et valeurs approchées obtenues pour le composite**

Sur la plage de température considérée (de l'ambiante à 250°C) les coefficients de dilatation thermique du composite ne sont pas constants (figure III.14), on observe une transition autour de 200°C, notamment dans la direction perpendiculaire au tissu.



**Figure III.14 : coefficients de dilatation du composite en fonction de la température**

Une interpolation polynomiale permet de déduire les lois d'évolution (III.11) :

$$\begin{aligned}
 T < 195^{\circ}\text{C} \quad & \alpha_{\text{para}} (^{\circ}\text{C}^{-1}) = 5,700.10^{-8} T + 6,071 .10^{-6} \\
 & \alpha_{\text{perp}} (^{\circ}\text{C}^{-1}) = 8,895.10^{-8} T + 9,475.10^{-6} \\
 T > 195^{\circ}\text{C} \quad & \alpha_{\text{para}} (^{\circ}\text{C}^{-1}) = -8,997.10^{-13} T^4 + 8,475.10^{-10} T^3 - 2,981.10^{-7} T^2 + \\
 & \quad 4,634.10^{-5} T - 2,669.10^{-3} \\
 & \alpha_{\text{perp}} (^{\circ}\text{C}^{-1}) = 2,927.10^{-12} T^4 - 2,886.10^{-9} T^3 + 1,056.10^{-6} T^2 - \\
 & \quad 1,692.10^{-4} T + 1,005.10^{-2}
 \end{aligned} \tag{III.11}$$

La comparaison entre les courbes de dilatation obtenues sur un matériau pris sur table et un préalablement séché (chapitre II figure II.29) montre que le coefficient de dilatation peut s'exprimer sous la forme :  $\alpha_T = \alpha_{\text{sec}} + \Delta\alpha_T$ .

En considérant différentes températures de 200 à 250°C et en supposant que tout le  $\Delta\alpha$  est dû à la résine, la loi d'évolution de  $\alpha_{\text{résine}}$  est déterminée grâce à *Composite ToolBox*. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.8 (avec  $\alpha$  en  $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) :

T (°C)	Valeurs calculées						Valeurs expérimentales	
	$\alpha_{\text{résine}}$	$\alpha_{\text{matrice}}$	$\alpha_{\text{fil para}}$	$\alpha_{\text{fil perp}}$	$\alpha_{\text{comp para}}$	$\alpha_{\text{comp perp}}$	$\alpha_{\text{comp para}}$	$\alpha_{\text{comp perp}}$
200	44	34,1	2,74	21,64	12	34,51	17,5	31,1
210	44,5	34,51	2,61	21,98	11,25	35,25	17,3	36,9
220	45	34,94	2,46	22,32	14,02	38,2	16,7	45,2
230	65	50,62	2,42	31,89	13,25	53,25	16,1	53,6
240	75	58,35	2,07	36,63	12,12	59,61	15,7	60,7

**Tableau III.8 : coefficients de dilatation calculés et expérimentaux en fonction de la température**

L'écart entre les valeurs obtenues avec *Composite ToolBox* et les valeurs expérimentales reste plutôt faible pour le coefficient dans le sens transverse ("perp"). En revanche, il est plus élevé pour le coefficient dans le sens parallèle au tissu "para" surtout entre 200 et 210°C (de l'ordre de 30%). Ces écarts restent néanmoins satisfaisants.

Les coefficients ont été calculés pour un échantillon dont l'activité initiale de l'eau est égale à 0,6. Au cours de la montée en température le composite voit sa teneur en eau diminuer. Ce séchage a une influence sur le coefficient de dilatation apparent. Afin de tenir compte de ce phénomène nous introduisons la variable adimensionnée  $C$  ( $C$  permet donc de traduire la quantité d'eau, elle désigne le taux massique d'eau par rapport à sa quantité maximale :  $C = 1$  si l'échantillon est saturé en eau et 0 s'il est sec, pour un échantillon dit "pris sur table"  $C = 0,6$ ) telle que :

$$C = \frac{W_{-H_2O}}{W^{sat}_{-H_2O}}$$

Le coefficient de dilatation s'exprime alors par :

$$\alpha_T = \alpha_{\text{sec}} + \Delta\alpha_T \times C(T) \quad (\text{III.12})$$

$\Delta\alpha_T$  est déterminé par différence entre le coefficient de dilatation du matériau sec et celui d'un échantillon pris sur table mesuré pour une vitesse de 40°C/min pour laquelle le séchage est négligeable.  $\Delta\alpha_T$  n'est fonction que de la température,  $C_T$  dépend de la température et de la vitesse de montée en température.

La figure III.15 présente les résultats exprimés en coefficient de dilatation d'une série de calculs thermo-hygro-mécaniques réalisés en tridimensionnel, à l'échelle macroscopique, pour une vitesse de montée en température de 2°C/min. La comparaison entre calcul et expérience montre que la formulation proposée plus haut ne permet pas de restituer de manière satisfaisante l'essai.

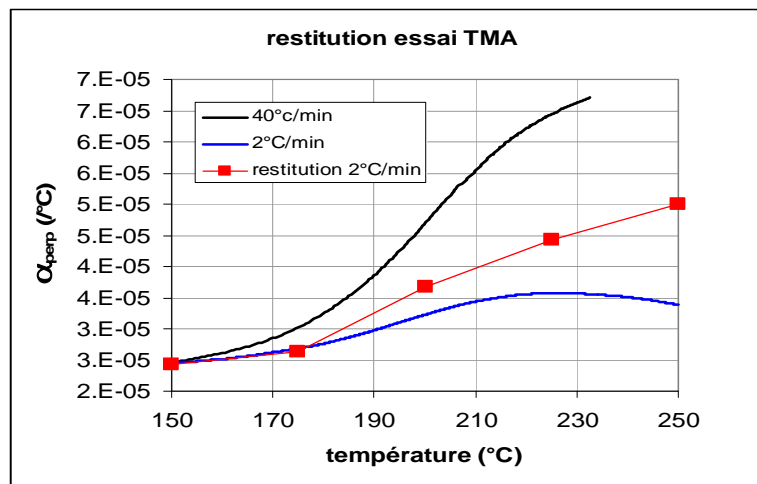


Figure III.15 : comparaison des coefficients de dilatation simulés et expérimentaux

L'étude expérimentale du chapitre II a permis de relier la présence de l'excès de dilatation thermique transverse au-delà de 190°C et en présence d'eau à l'apparition de micro-pores non interconnectés à l'interface fibre / résine dans les fils. On peut donc essayer de modéliser ce phénomène en prenant les hypothèses suivantes :

- Les pores sont remplis de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante correspondant à la température considérée
- Ils sont placés à l'interface fibre / résine mais ne permettent pas une décohésion complète entre ces deux constituants; par conséquent, la dilatation dans le sens des fibres est quasi-inchangée.

Un calcul éléments finis permet de déterminer la dilatation engendrée par la hausse de pression à l'intérieur de ces pores en utilisant un volume de pore équivalent (figure III.16). On considère que les fissures forme un réseau poreux de type cylindrique, que la pression exercée

dans les pores est égale à la pression de vapeur saturante à 230°C (2,46MPa) et enfin que la résine à un comportement élastique dans la gamme de température explorée ; l'exploitation de la référence [Nam, 1999] montre que les temps de relaxation mesurés sur composite à ces température sont d'un autre ordre de grandeur que la durée de nos observations.

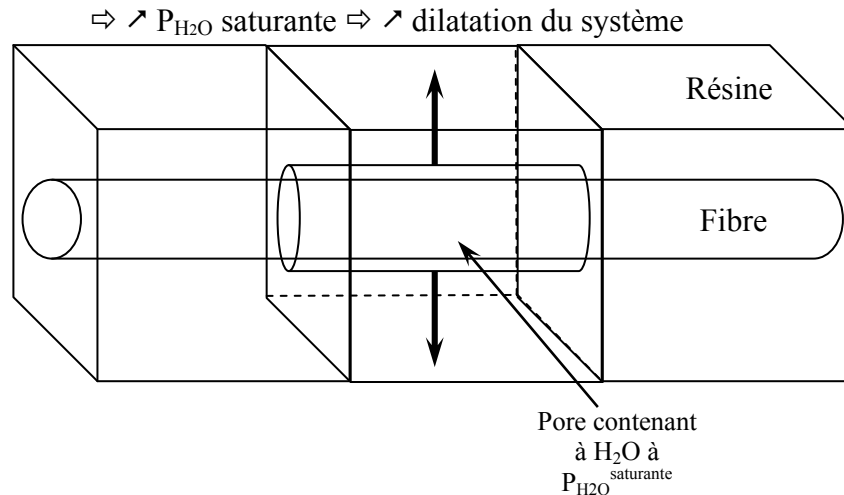


Figure III.16 : volume équivalent des pores

L'apparition des fissures permet de relier entre elles les microporosités de la fibre. On peut alors attribuer le gonflement du composite humide à la pression exercée dans ces fissures par l'eau présente dans la fibre.

On connaît :  $E_{rés}$  à 230 °C (0.2GPa [Epherre, 2007]),  $\alpha_{rés}$ ,  $\alpha_{composite\_perp}$  à cette température (on choisit une expérience avec une montée en température rapide (à 40°/min il a été déjà démontré que le séchage était négligeable). Par *Composite ToolBox* on identifie le coefficient de dilatation apparent de la résine dans le fil. On identifie par élément finis le volume poreux permettant de restituer le coefficient de dilatation apparent de la résine et celui du composite.

La valeur de la porosité ainsi identifiée est de 54 %. Cette valeur, inférieure au taux volumique de fibre dans le fil (67%), semble montrer qu'à la température considérée fibres et matrice ne sont quasiment plus adhérents et permettrait d'expliquer en partie la diminution du coefficient de dilatation dans le plan du tissu à partir de 190°C (figure III.14).

On refait le même travail dans la gamme de température 160-230°C mais cette fois la porosité est imposée (0,54) et on identifie à différentes températures le module de Young de la résine (figure III.17).

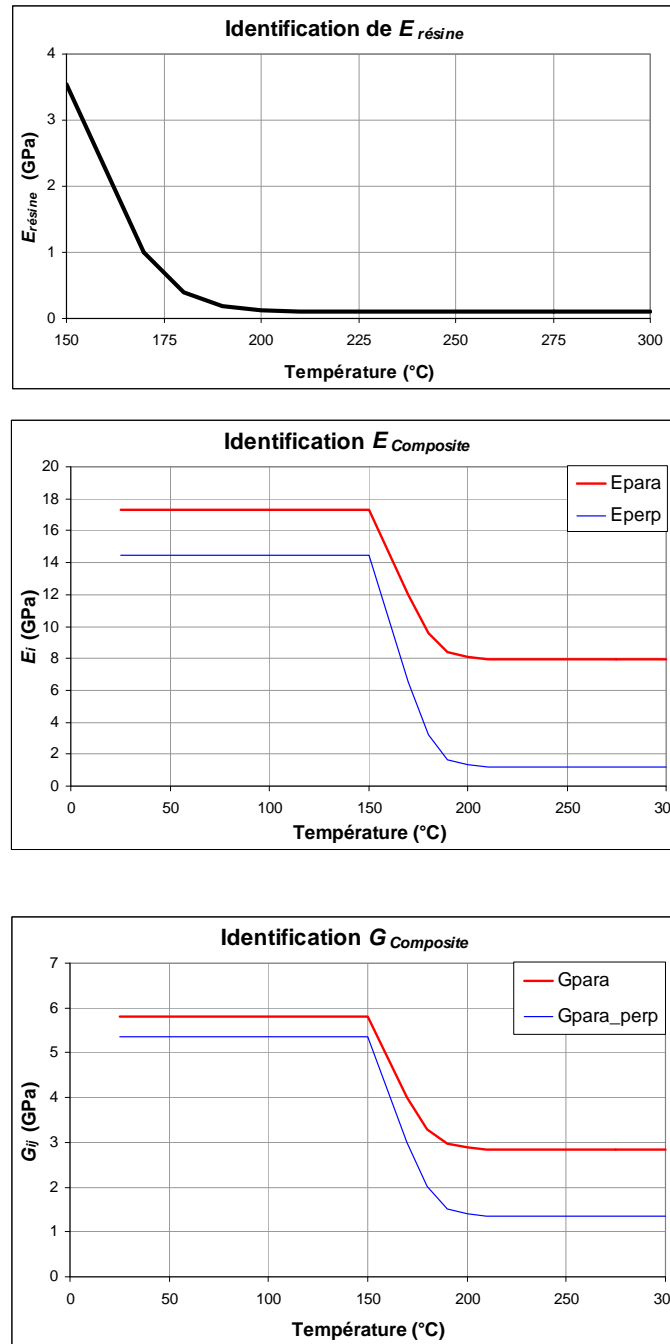


Figure III.17 : paramètres de la résine et du matériau homogène

A noter que le module de la résine chute rapidement à partir de 150°C, température proche de sa température de polymérisation.

Les différents paramètres ayant été identifiés on effectue pour différentes vitesses de chauffe un calcul thermo-hygro-mécanique en élastique linéaire et géométrie tridimensionnelle. Les résultats obtenus sont présentés figure III.18. Le bon recouvrement entre simulation et mesures avant fissuration, montre que, pour des cinétiques faibles, la dépendance du

coefficient de dilatation apparent en fonction de la température et de la vitesse de montée en température est due à la compétition entre le gonflement généré par la mise en pression des porosités situées à l'interface fibre-résine et le séchage (dilatation hydrique et diminution de la pression interne).

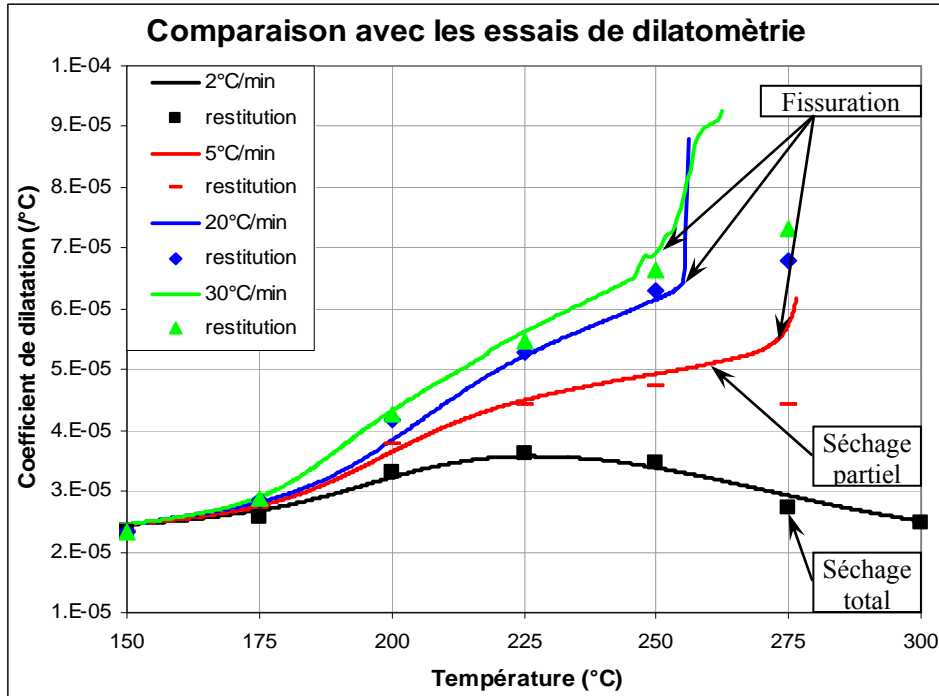


Figure III.18 : comparaison des coefficients de dilatation simulés et expérimentaux

Pour les cinétiques plus élevées (300°C/min), les développements précédents ne permettent pas de restituer les mesures. Un calcul thermique en tridimensionnel montre que l'échantillon n'est pas isotherme (figure III.19). La prise en compte de la répartition réelle de la température permet de recouper de manière satisfaisante l'essai avant l'apparition des premières fissures intra-fil.

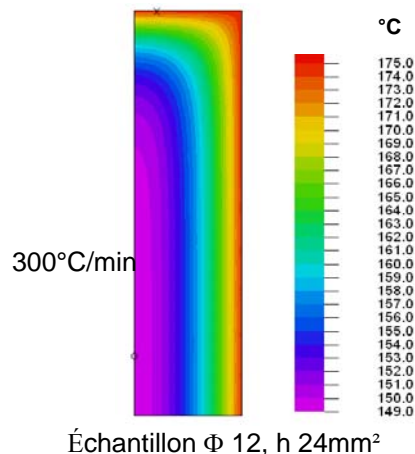


Figure III.19 : exemple de répartition de température, à haute vitesse de chauffe

La comparaison essai-calcul proposée figure III.20 montre que la prise en compte de la répartition réelle de la température assure une bonne cohérence entre les divers résultats et valide jusqu'à la vitesse de 300°/min le modèle de comportement en température du matériau.

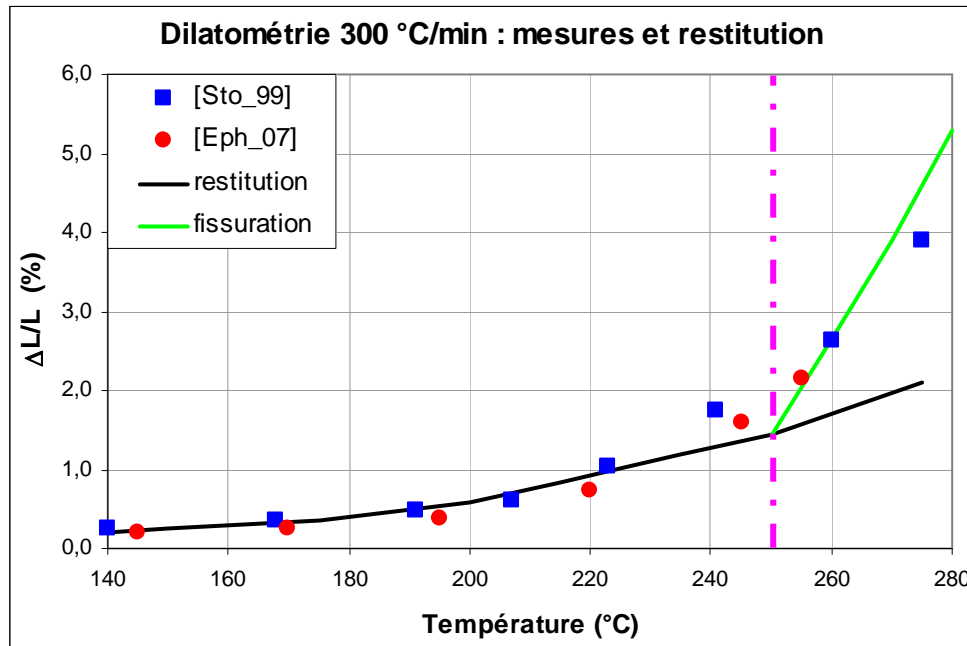


Figure III.20 : dilatométrie à 300°C/min – résultats expérimentaux et simulés

Nous noterons enfin que les essais de type TMA font appel à une physique complexe mêlant dilatation thermique, dilatation hydrique et mise en pression interne et phénomènes tridimensionnels rendant leur interprétation délicate. Pour de faibles vitesses de montée en température et des échantillons de petite taille le coefficient mesuré est un coefficient de dilatation apparent et non une caractéristique intrinsèque du matériau

### II. 3. b) Calcul des coefficients de dilatation hydrique $\beta$

Les phénomènes de dilatation par adsorption d'humidité ou de gaz conduisent à des effets analogues aux effets thermiques. La dilatation hydrique va s'ajouter à la déformation due aux contraintes mécaniques et à la dilatation thermique suivant la loi de comportement :

$$\varepsilon_{ij} = \underline{S}_{ij} : \sigma_{ij} + \alpha_{ij} \cdot \Delta T + \beta w_{sat\_ij} \cdot \Delta C \quad (III.13)$$

Où  $\underline{S}_{ij}$  est le tenseur de souplesse du matériau

Dans les calculs, on définit  $\beta w_{sat}$  comme étant le coefficient de dilatation hydrique par rapport à la variable d'activité de l'eau  $C$ .

Les charges de carbone réparties dans la matrice ne reprennent pas d'eau, leur dilatation hydrique est donc nulle. Les données sur la résine utilisée [Epherre, 2007] nous permettent de calculer le coefficient de la résine :  $(\beta w_{sat})_{résine} = 5,88.10^{-3}$ . Les expériences tirées du chapitre II permettent de déterminer les coefficients de dilatation hydrique du composite dans les sens parallèle et transverse au tissu :  $(\beta w_{sat})_{para} = 1,9.10^{-3}$  et  $(\beta w_{sat})_{perp} = 3,4.10^{-3}$ . Ces coefficients sont considérés comme étant constants dans la plage 25-250°C.

En faisant une analogie entre température et hygrométrie, les coefficients de dilatation hydrique, aux différentes échelles du matériau, sont identifiés à l'aide du progiciel *Composite ToolBox*. La méthode utilisée est strictement identique à la précédente. Les valeurs assurant le meilleur compromis sont résumées ci-dessous :

$(\beta w_{sat})_{fibre} = 0$	$W_{sat\_fibre} = 0,145$	
$(\beta w_{sat})_{fil\_para} = 0,38.10^{-3}$	$W_{sat\_fil} = 0,111$	
$(\beta w_{sat})_{fil\_perp} = 2,49.10^{-3}$	$W_{sat\_composite} = 0,085$	
$(\beta w_{sat})_{composite\_para} = 2.10^{-3}$	$W_{sat\_résine} = 0,042$	(III.14)
$(\beta w_{sat})_{composite\_perp} = 3,3.10^{-3}$		
$(\beta w_{sat})_{résine} = 5,88.10^{-3}$		

Les valeurs obtenues pour les fils d'une part et pour la résine d'autre part sont telles que l'on identifie une valeur négligeable pour les fibres. Cette remarque semble confirmer que l'eau "fibre" est localisée dans les nano-porosités de la fibre, sans en altérer le volume.

### III. Calculs numériques : diffusion de l'eau et champs de contraintes

Le but de cette étude numérique est, en déterminant et analysant l'évolution des champs de contraintes d'étayer et de consolider le scénario de fissuration établie lors de l'étude expérimentale. Les hypothèses simplificatrices utilisées, rendues nécessaires par la complexité du problème à traiter, ne permettent dans certain cas que de restituer les localisations des zones de contraintes maximales. On notera ensuite que les contraintes résiduelles à température ambiante dues entre autre au refroidissement après polymérisation et la reprise hydrique n'ont pas été prises en compte, le partenaire industriel ne souhaitant communiquer sur les paramètres d'élaboration. Les résultats proposés ne sont donc à considérer que sur le plan qualitatif, ou sur le plan de la variation relative.

Dans cette optique, deux types de calcul seront réalisés successivement : (i) un calcul de diffusion de l'eau permettant d'établir le champ d'humidité au sein de l'échantillon, puis (ii) un calcul thermo-hygro-mécanique prenant en compte les résultats de diffusion et donnant les champs de contraintes et de déformations.

Cette stratégie s'appuie sur l'hypothèse que le couplage concentration hydrique / contraintes est faible (les contraintes n'influent pas sur la concentration en eau alors que cette dernière influence nettement les premières). De plus, les temps caractéristiques d'établissement des champs de contraintes étant négligeables devant tous les autres, on peut donc calculer la concentration hydrique en dynamique d'abord et les contraintes en statique ensuite (figure III.21).

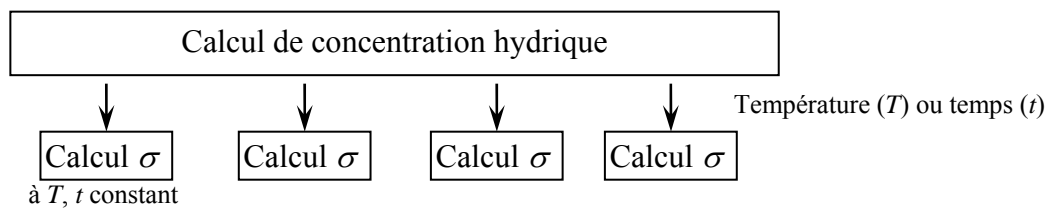


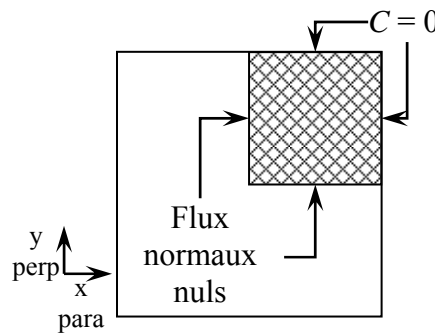
Figure III.21 : échelle des calculs

Pour chaque type de calcul, la stratégie de départ consiste à travailler à partir des données macroscopiques (le composite dans son ensemble) pour obtenir les résultats en champs d'humidité et de contraintes aux échelles mésoscopique (le fil) et microscopique (la fibre).

### III. 1) Echelle mésoscopique (fil + matrice)

#### III. 1. a) Profil de diffusion de l'eau

Selon les conditions du calcul, un échantillon cubique de 5 mm de côté, et contenant, en tout point, une quantité d'eau telle que  $C = 0,6$  est placé en atmosphère sèche ( $C = 0$ ) et subit une montée en température à  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25$  à  $250^{\circ}\text{C}$ . Pour cette vitesse, les calculs (présentés chapitre II) montrent que le matériau reste isotherme quelle que soit la température. La perte globale d'eau et l'évolution de sa répartition sont calculées par éléments finis (logiciel FlexPDE). L'étude est réalisée en 2D en se plaçant dans un plan de symétrie de l'échantillon cubique contenant une direction parallèle au tissu et une direction transverse. En se situant dans ce plan, par raison de symétrie, la diffusion de l'eau dans la direction orthogonale au plan peut être négligée. La simulation est réalisée sur un quart de géométrie : les conditions aux limites appliquées sont résumées (figure III.22).



**Figure III.22 : conditions aux limites pour la diffusion d'eau**

La variable  $C$  suit une évolution décrite par l'équation de diffusion (III.15) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{\underline{D}} \cdot \nabla C), \text{ où } \underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} D_{para} & 0 \\ 0 & D_{perp} \end{bmatrix} \quad (\text{III.15})$$

Avec dans notre cas, la direction parallèle au tissu "para" dénotée  $x$ , et la direction transverse "perp" dénotée  $y$ , soit :

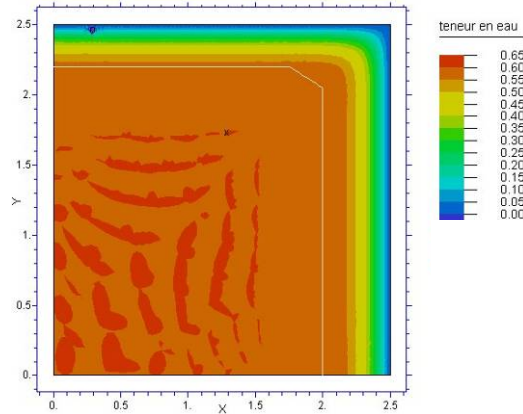
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{para} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{perp} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (\text{III.16})$$

Remarque : dans le cas étudié ici (avec des vitesses de chauffe de  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  au maximum), l'échantillon est isotherme. Pour des vitesses de chauffe plus élevées ou des tailles d'échantillons supérieures, il est nécessaire de résoudre  $C$  et  $T$  ensemble en ajoutant l'équation de chaleur :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla.(k.\nabla T) \quad (\text{III.17})$$

Avec  $T = \dot{T}t$  fixé aux bords et  $T = T_0$  en tout point à  $t = t_0$ .

La simulation fournit la répartition de l'activité de l'eau dans l'échantillon à 250°C (figure III.23) :



**Figure III.23 : répartition de l'humidité dans l'échantillon à 250°C**

Comme attendu, il y a présence d'un gradient en humidité important le long des bords et d'une vaste zone centrale qui conserve son humidité initiale (où  $C = C_{initial}$ ). Ceci montre que la taille de la zone influencée par le séchage est relativement faible, et valide l'hypothèse du calcul en 2D plan.

Pour réaliser les calculs à l'échelle du fil, il est nécessaire d'utiliser une géométrie plus complexe (et plus proche du matériau réel) dans la zone affectée par l'assèchement. Le matériau est représenté par un empilement de strates (figure III.24), dont les strates "chaînes" contiennent des fils (en orange) et de la matrice (en bleu) et les strates "trame" uniquement des fils (en vert). La zone centrale (en violet), non concernée par le séchage, conserve les propriétés du matériau homogène équivalent. Les propriétés de diffusion ( $D_{composite}$ ,  $D_{fil}$ ,  $D_{matrice}$  en "para" et "perp") adéquates sont affectées à chaque région.

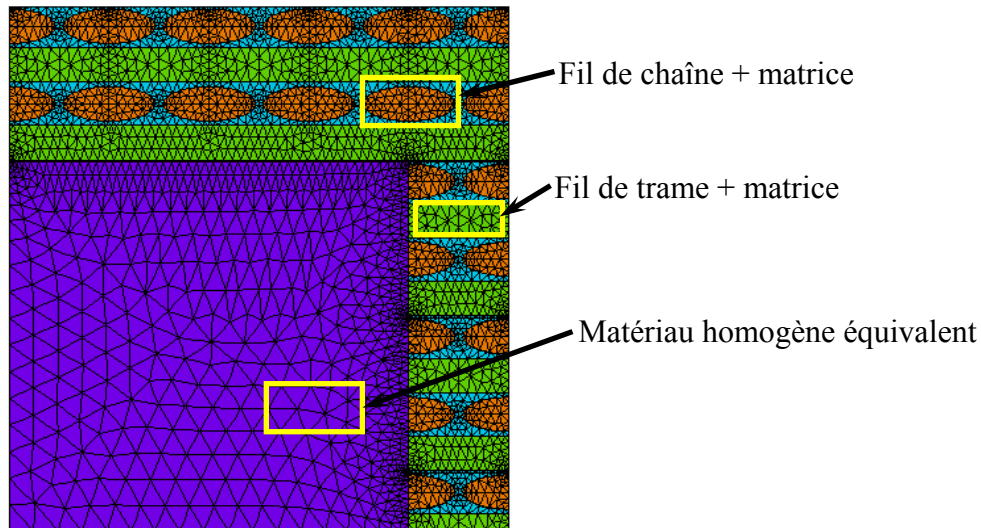


Figure III.24 : géométrie et maillage de la cellule utilisée pour le calcul de diffusion

Le plan de symétrie étant situé loin des bords (plans  $z = e/2$  et  $-e/2$ ), le milieu est considéré comme semi infini, la diffusion suivant l'axe orthogonal (axe  $z$ ) est négligée. Les fils de trame (en vert) sont modélisés par une plaque équivalente (figure III.25).

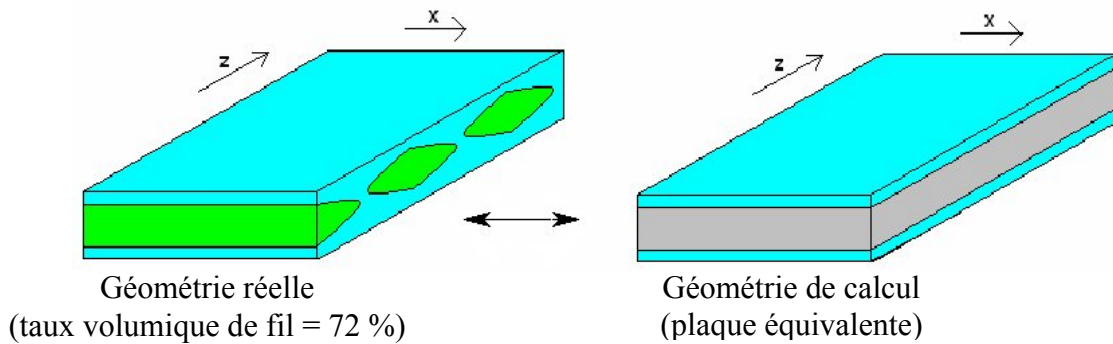


Figure III.25 : la plaque équivalente

Les caractéristiques de la plaque équivalente "trame", sont déterminées par l'intermédiaire de *Composite ToolBox* (tableaux III.9) :

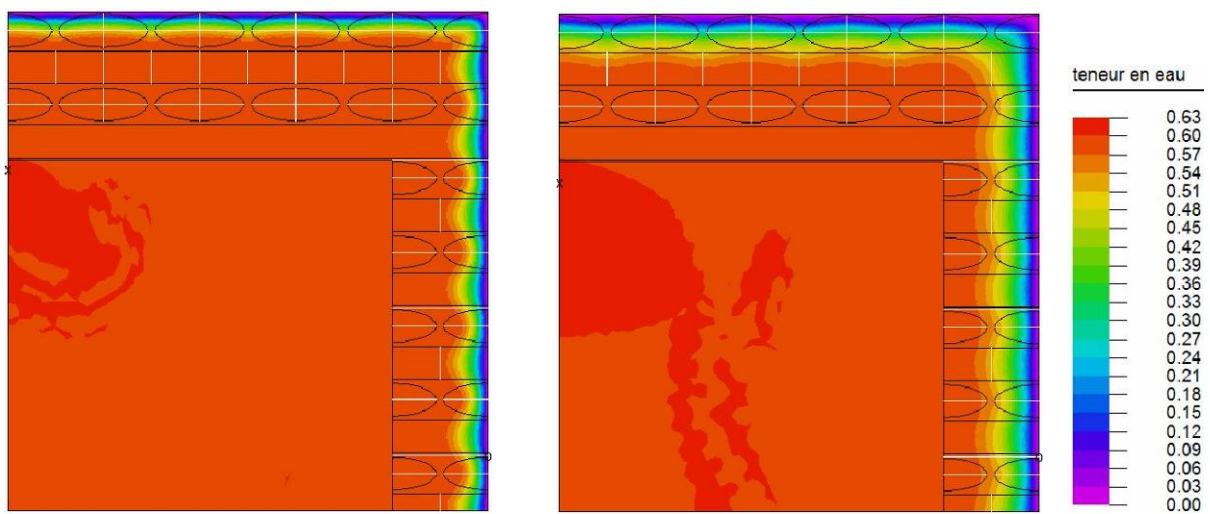
T (°C)	$\alpha_{para}$	$\alpha_{perp}$
190	4,60	21,66
200	3,32	28,92
210	3,07	29,15
220	2,82	29,90
230	2,77	43,19
240	2,25	19,68

Tableau III.9 : variation des  $\alpha_i$  de la plaque équivalente

Dans le sens transverse aux fils, le tissage est périodique ce qui permet de considérer que le coefficient de diffusion "perp" de la plaque est égal à celui du composite. En ce qui concerne le sens "para", il s'agit d'un modèle en parallèle de fil et de matrice, et donc :

$$D_{\text{para\_plaque}} = (0,72 \times D_{\text{para\_fil}}) + (0,28 \times D_{\text{matrice}}) \quad (\text{III.18})$$

Les conditions aux limites appliquées sont identiques à celles de la figure III.22 et l'équation du problème reste identique à (III.16) mais appliquée à chaque région. La figure III.26 présente les profils de diffusion à 200 et 240°C.



**Figure III.26 : champs d'humidité à 200°C (gauche) et à 240°C (droite)**

Pour cette gamme de température, le coefficient de diffusion de l'eau est plus élevé dans les fibres que dans la résine, il en résulte une diffusion plus rapide dans les fils par rapport à la matrice et également plus rapide dans le sens "para" que dans le sens "perp", d'où l'aspect ondulé du profil de diffusion.

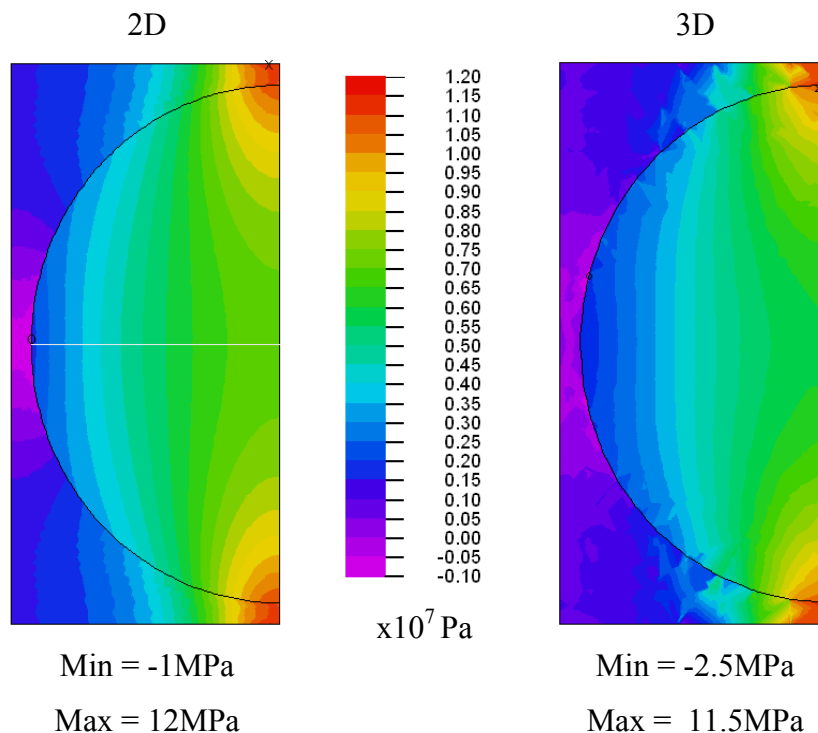
### III. 1. b) Champ de contraintes mécaniques

Une fois la répartition d'humidité obtenue on cherche à établir le champ de contraintes dans l'échantillon correspondant.

Devant la difficulté à réaliser un maillage tridimensionnel réaliste, et avec le souci de minimiser le temps de calcul, le problème réel a été simplifié en tenant compte des considérations suivantes :

Dans la zone centrale de l'échantillon, non affectée par le séchage (cf. figure III.22), le milieu est isotherme et à concentration en eau constante. Dans ces conditions, en se plaçant loin des bords un plan perpendiculaire à un des axes principaux du matériau restera un plan

perpendiculaire, quelle que soit l'échelle considérée. Compte tenu du contraste important existant entre les coefficients de dilatation thermique et hydrique des fibres et de la résine on suppose que les déplacements dans la direction parallèle au tissu sont imposés par les coefficients du fil à l'échelle micro, du matériau homogène équivalent à l'échelle mésoscopique. Par la suite donc, les calculs mécaniques sont réalisés dans un des plans de symétrie de l'échantillon perpendiculaire au fil, en géométrie 2D et déformation imposée et constante dans le plan pour la direction z. Un calcul tridimensionnel réalisé à l'échelle microscopique démontre, en l'absence de gradient de concentration en humidité, la validité de l'hypothèse tant sur le plan de la localisation que de la valeur des contraintes maximales (cf. figure III.27). On notera que la différence sur les valeurs est faible et probablement majoritairement dû au maillage 3D relativement grossier. Dans les zones affectées par le séchage et à fort gradient de concentration, l'hypothèse semble plus discutable, les localisations des zones de contraintes maximales sont bien restituées mais pas les valeurs; dans ce cas seules les évolutions relatives sont prises en compte.



**Figure III.27 :  $\sigma_y$  comparaison calcul 3D et 2D à 150°C**

Les calculs sont réalisés dans le même plan de symétrie que pour le séchage, en 2D et en statique, et à différentes températures : de 150, 180, 190, 200, 210, 220, 230 et 240°C. Les

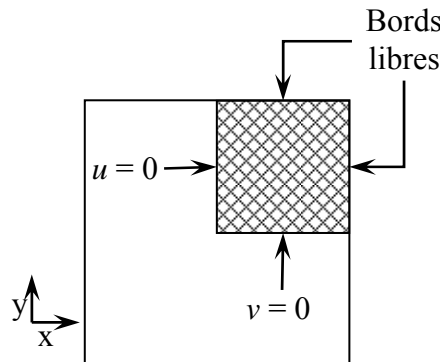
variables étudiées sont les composantes du vecteur déplacement  $u$  et  $v$ . Dans l'hypothèse d'un état de déformations planes dans le plan  $(x0y)$ , les déformations  $\varepsilon$  s'expriment suivant (III.19):

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon_{xx})_{total} &= \frac{\partial u}{\partial x} = (\varepsilon_{xx}^{élastique}) + \alpha_{Tx}(T).\Delta T + \beta_{Wx_{sat}}^{H_2O} .\Delta C \\
 (\varepsilon_{yy})_{total} &= \frac{\partial v}{\partial y} = (\varepsilon_{yy}^{élastique}) + \alpha_{Ty}(T).\Delta T + \beta_{Wy_{sat}}^{H_2O} .\Delta C \\
 (\varepsilon_{zz})_{total} &= +\alpha_{zmacro}(T).\Delta T + \beta_{zmacro}^{H_2O} .\Delta C \\
 (\varepsilon_{xy})_{total} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = (\varepsilon_{xy}) \\
 (\varepsilon_{xz})_{total} &= 0 \\
 (\varepsilon_{yz})_{total} &= 0 \\
 \underline{(\varepsilon^{élastique})} &= \underline{\underline{S}}(T).\sigma
 \end{aligned}
 \tag{III.19}$$

Avec pour température et concentration initiales, respectivement :  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  et  $C_0 = 0,6$ .

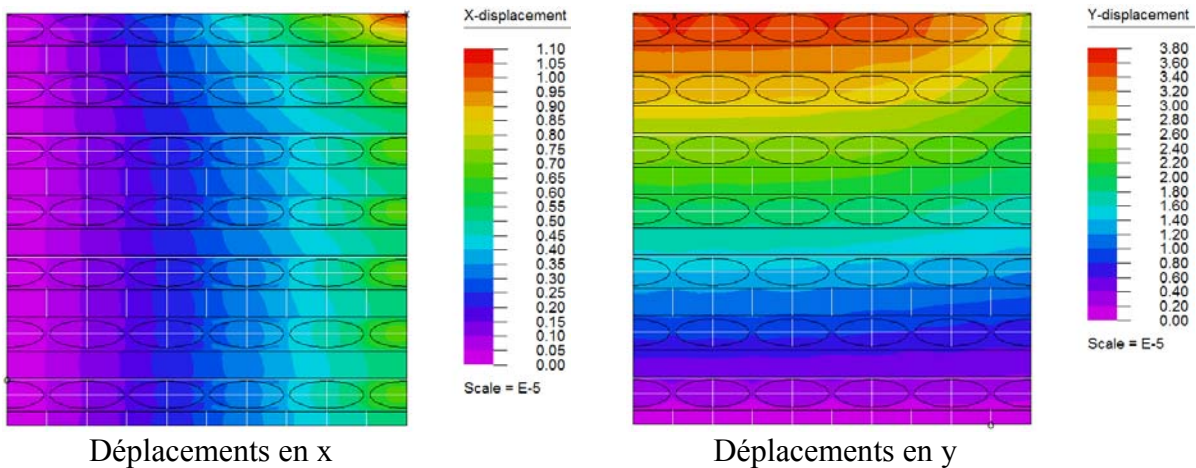
Le système d'équation (III.20) permet de résoudre le problème selon les conditions aux limites décrites par la figure III.28.

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} = 0 \end{cases}
 \tag{III.20}$$



**Figure III.28 : conditions aux limites pour les calculs mécaniques**

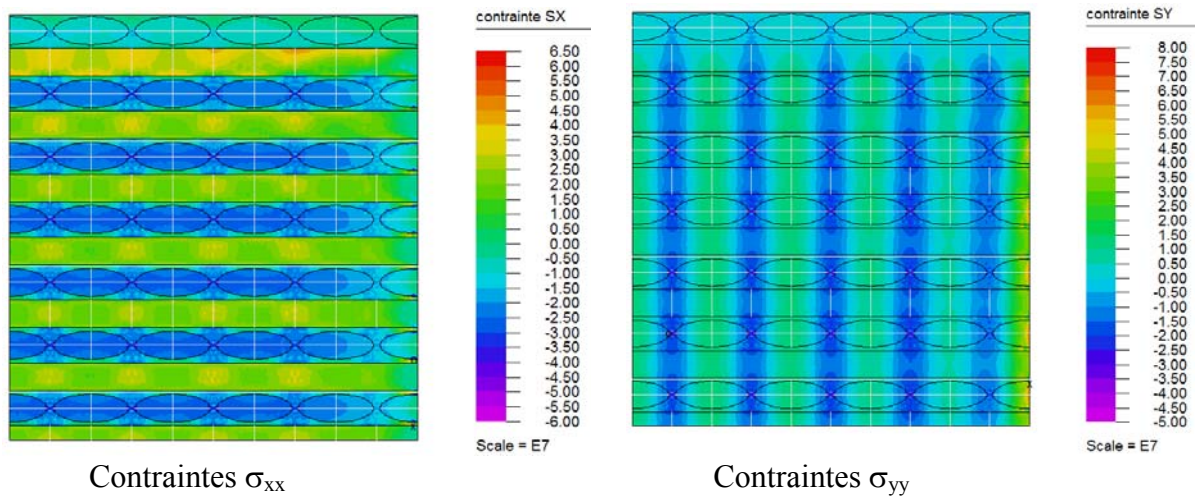
Le coefficient de dilatation thermique du fil est une fonction de la température au-delà de  $190^\circ\text{C}$ . Les observations microscopiques (cf. chapitre II) permettent de détecter les premières fissures, dans le plan de symétrie étudié à une température de  $250^\circ\text{C}$ . Pour le calcul, les contraintes sont maximales un peu avant cette température, c'est-à-dire à  $230^\circ\text{C}$ . A cette température les déplacements sont présentés figure III.29 :



**Figure III.29 : valeurs des déplacements (en mètre) x et y à 230°C**

Selon l'axe x, le déplacement est maximal dans le coin supérieur droit de l'échantillon, ce phénomène est dû à la présence des deux bords libres. Selon l'axe y, conformément à ce qui était attendu, les déplacements sont nettement plus élevés, les valeurs plus faibles près des deux bords libres sont imputables à une concentration en eau plus faible.

Les valeurs des contraintes sont résumées par la figure III.30 :



**Figure III.30 : valeurs des contraintes (en Pa) x et y à 230°C**

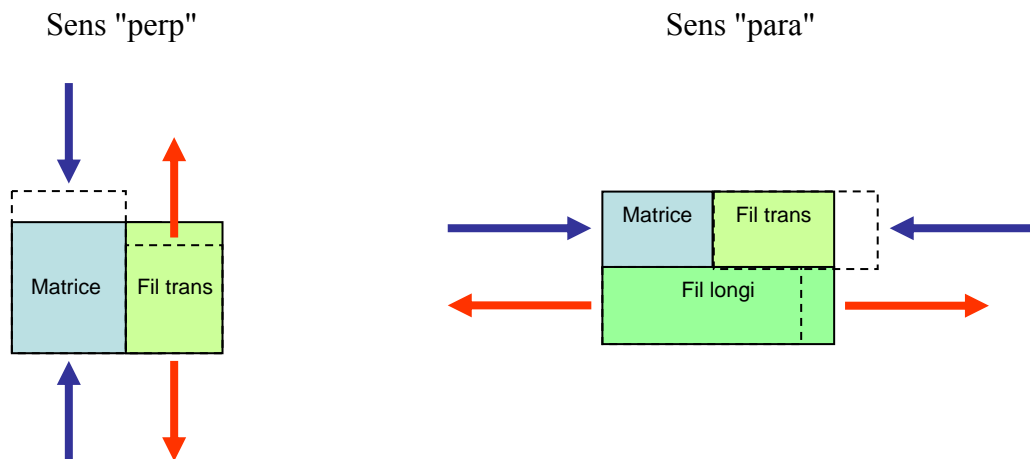
Suivant l'axe x, les fils de chaîne, ainsi que la matrice sont en compressions ( $\sim -25$  MPa). Le séchage ayant pour conséquence la diminution de la déformation totale (thermique + hydrique) cette valeur chute au voisinage des bords libres. Les plaques "fils de trame" sont en traction, la valeur maximale relevée est de l'ordre de 25 MPa.

Suivant l'axe y, les fils de chaîne sont en traction ; le niveau maximum, de l'ordre de 15 MPa, est toujours situé au centre des fils. La matrice, est en compression. Les niveaux de contrainte, pour la même raison que précédemment, diminuent près du bord libre horizontal. Pour le bord libre vertical, au contraire, les contraintes en traction augmentent ; ce phénomène est une conséquence directe des hypothèses de symétrie prises pour effectuer le calcul, consistant à stratifier des couches strictement identiques et couper par la surface libre les fils selon leur petit axe, et ainsi, cumuler les effets de bord.

Ces états de contrainte sont la conséquence de la différence entre les coefficients de dilatation des phases constituant le matériau :

$$\alpha_{matrice} \gg \alpha_{fil-trans} \gg \alpha_{fil-longi}$$

Le composite, dans les directions parallèle et perpendiculaire au tissu peut être schématisé par une association en série et parallèle d'éléments "matrice", "fil trans" et "fil longi" (figure III.31). Si les systèmes étaient indépendants les dilatations correspondraient aux lignes pointillées, les systèmes étant liés il est nécessaire de mettre en compression les éléments à fort coefficient de dilatation et en traction ceux à faible. Enfin, du fait du séchage, la dilatation totale (thermique + hydrique) plus faible au voisinage des bords libres, entraînant une diminution des contraintes en compression, et une augmentation des contraintes en traction.



**Figure III.31 : dilatations et contraintes**

En résumé, les calculs réalisés à l'échelle mésoscopique montrent que les fils sont en compression suivant x et en traction suivant y, entraînant un état maximal de contrainte suivant le grand axe de l'ellipse. Ce résultat confirme les observations expérimentales selon lesquelles les fils se fissurent systématiquement suivant leur grand axe (cf. figures II.12 et

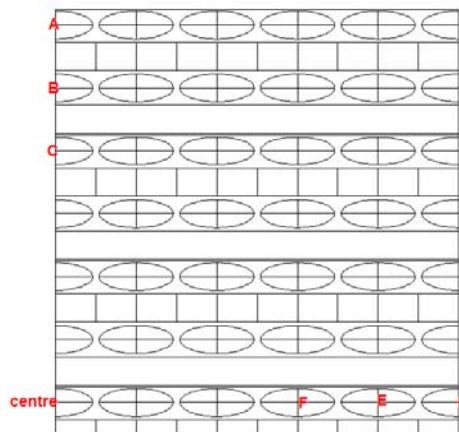
II.13 du chapitre II). On notera que les valeurs maximales de contrainte sont observées dans les zones non affectées par le séchage ; elles sont donc essentiellement d'origine thermique : le critère de rupture du fil est donc atteint sur la totalité des fils en même instant. Ceci n'est pas cohérent avec les constatations expérimentales : la fissuration débute à 250°C pour être totale à 350°C (cf. chapitre II figure II.22). Une explication à ce phénomène pourrait être que l'apparition d'une fissure, en libérant les déplacements et en accélérant le séchage fait chuter les contraintes au niveau des fils voisins. Un calcul élément finis, ainsi que les observations du chapitre II (figure II.24), montrant que les fissures de grande taille sont toujours entourées de fils non fissurés et/ou de fissures de faible épaisseur, permettent de privilégier ce scénario.

### III. 2) Echelle microscopique (fibre + résine)

L'échelle microscopique est représentée par une cellule élémentaire située à l'intérieur du fil et constituée d'une fibre entourée de résine. Connaissant les résultats pour le fil, il est possible d'accéder à ceux de la fibre par changement d'échelle. Pour cela, des localisations en divers endroit de la cellule mésoscopique seront réalisées et étudiées.

#### III. 2. a) Profil de répartition de l'eau

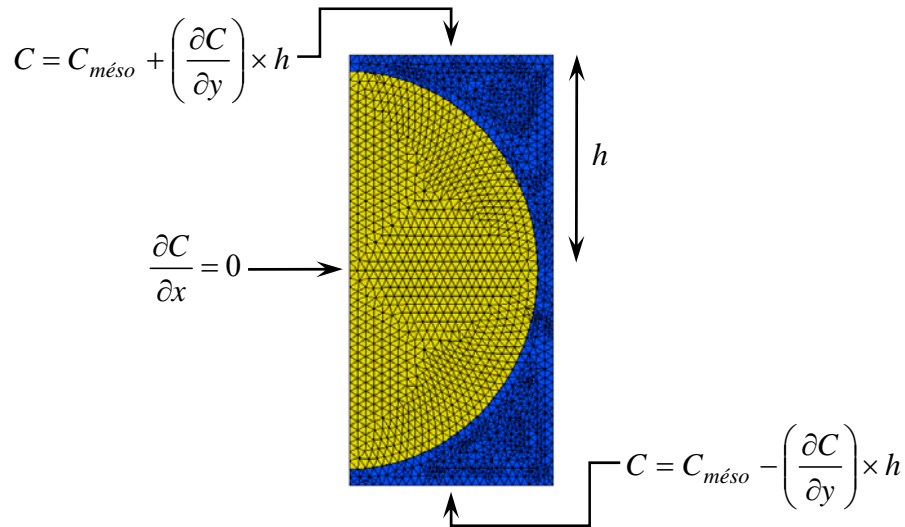
Les localisations étudiées sont celles représentées sur la figure III.32.



**Figure III.32 : localisations utilisées pour l'échelle microscopique**

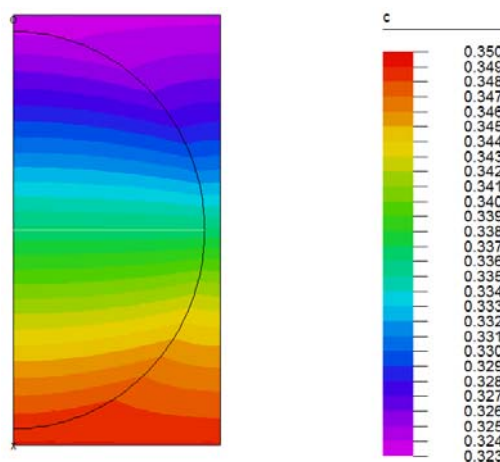
Les localisations sont effectuées au centre des fils, où les contraintes sont maximales. Suite aux calculs réalisés à l'échelle mésoscopique, les résultats concentration moyenne ( $C_{\text{més}}$ ) et de gradient de concentration selon  $x$ ,  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$  et  $y$ ,  $\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)$ , sont accessibles en chaque point, ainsi que les déformations et contraintes. La nouvelle cellule est constituée d'une fibre entourée de

résine dont les proportions sont établies de manière à respecter le taux volumique de fibre dans le fil, qui est de 67 %. Les coefficients adéquats de la fibre et de la résine sont affectés à chaque région. Le calcul réalisé reprend les conditions de séchage utilisées dans la partie III.1.a) (équation III.15). Dans le cas des points A, B et C le gradient en concentration suivant x est négligeable devant celui suivant y, c'est le contraire pour les points D, E et F. La cellule de base et les conditions aux limites pour le point A sont reprises dans la figure III.33 :



**Figure III.33 : conditions aux limites sur la cellule élémentaire microscopique au point A**

Le calcul fournit l'évolution de l'activité de l'eau dans la cellule élémentaire en fonction de la température (temps). La figure III.34 présente un exemple de cette répartition pour le point A, à 240°C.

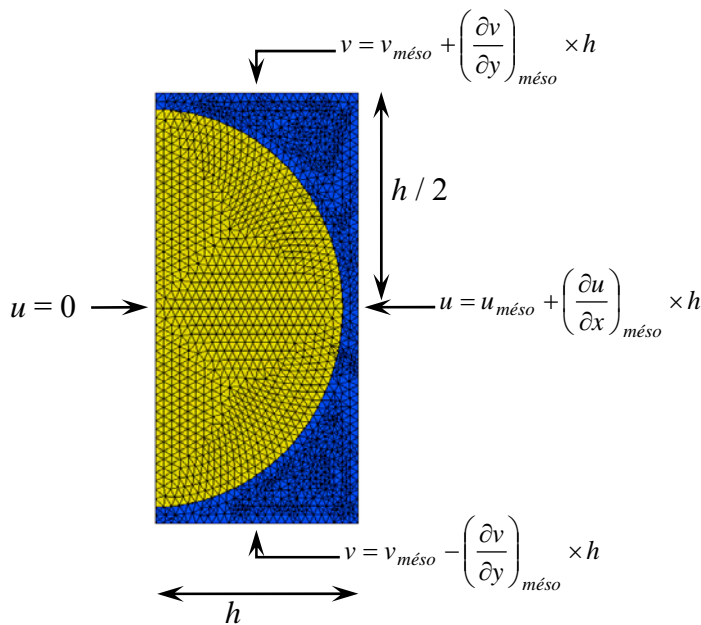


**Figure III.34 : répartition en eau sur la cellule élémentaire microscopique au point A, à 240°C**

III. 2. b) Champ de contraintes mécaniques

Les calculs mécaniques sont réalisés comme précédemment en imposant une déformation constante dans la direction z et en statique à différentes températures (de 150 à 250°C) de la même manière que pour l'échelle mésoscopique, mais en utilisant la cellule élémentaire et la répartition d'eau des localisations microscopiques. Les équations gérant le problème sont identiques à celles III.19 et III.20, les conditions aux limites comme pour le calcul précédent sont issues du calcul mésoscopique (déplacements moyens  $u_{més0}$  et  $v_{més0}$  et gradients de déplacement  $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{més0}$ ,  $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{més0}$ ,  $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{més0}$  et  $\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{més0}$ ).

Les conditions aux limites pour le point A sont reprises dans la figure III.35 (les conditions de symétrie impose  $u_{més0} = 0$ ,  $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{més0}$  et  $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{més0}$  sont négligeables) :



**Figure III.35 : conditions aux limites pour le calcul mécanique au point A**

Dans la direction perpendiculaire au plan la déformation est constante et égale à la déformation calculée à l'échelle mésoscopique. On notera qu'à l'échelle microscopique les gradients de concentration en eau sont très faibles (cf. figure III.32) ce qui valide l'hypothèse de déformation imposée dans la direction perpendiculaire au plan de calcul, et permet la comparaison des niveaux de contraintes calculés en différentes localisations.

Pour une montée en température de 40°C/min, on relève les contraintes mécaniques calculées à 190°C, c'est-à-dire juste avant l'apparition des premières décohésions (la zone II exposée

dans le chapitre précédent). L'état de contrainte de la fibre à cette température est représenté par la figure III.36 :

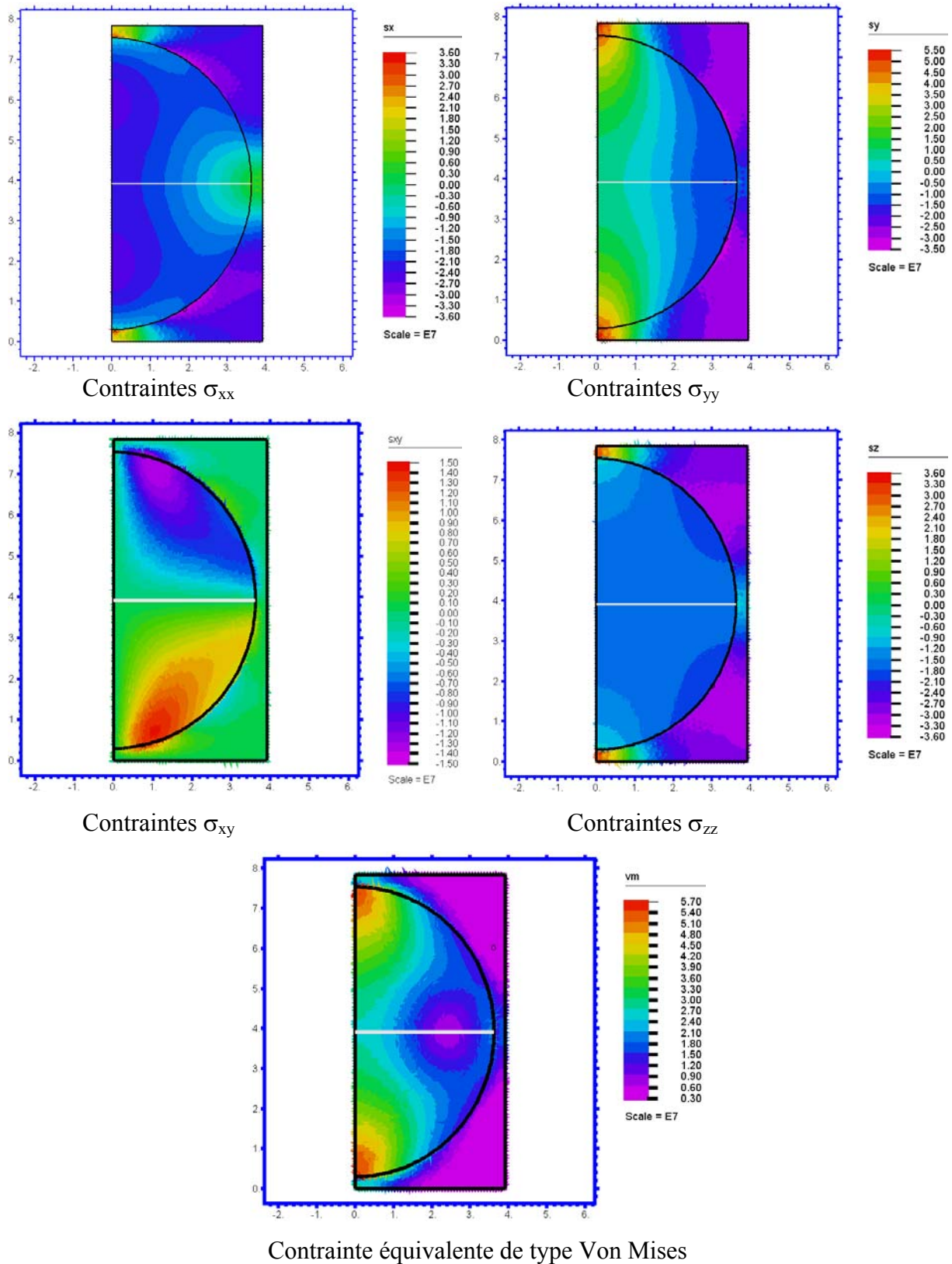


Figure III.36 : état des contraintes au point A, à 190°C

Le maximum de contrainte, et ce quel que soit le type de contrainte, se situe toujours à l'interface fibre / matrice. Les contraintes de type  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$ , qui sont des contraintes en traction, ont des maxima (respectivement 36 MPa en x, 55 MPa en y et 36 MPa en z) localisés aux "pôles nord et sud" de la section de la fibre. Les contraintes en cisaillement  $\sigma_{xy}$ , dont la valeur maximale est de 15 MPa, sont également situées à l'interface fibre /matrice mais légèrement décalées par rapport aux autres types de contraintes. Or, expérimentalement, les premières décohésions observées (figure II.11) sont à l'interface et plutôt aux "pôles nord et sud" de la fibre. On note que ce sont ces régions qui supportent les plus fortes valeurs de  $\sigma_{yy}$ . On peut donc fournir un critère en traction interfaciale (figure III.37).

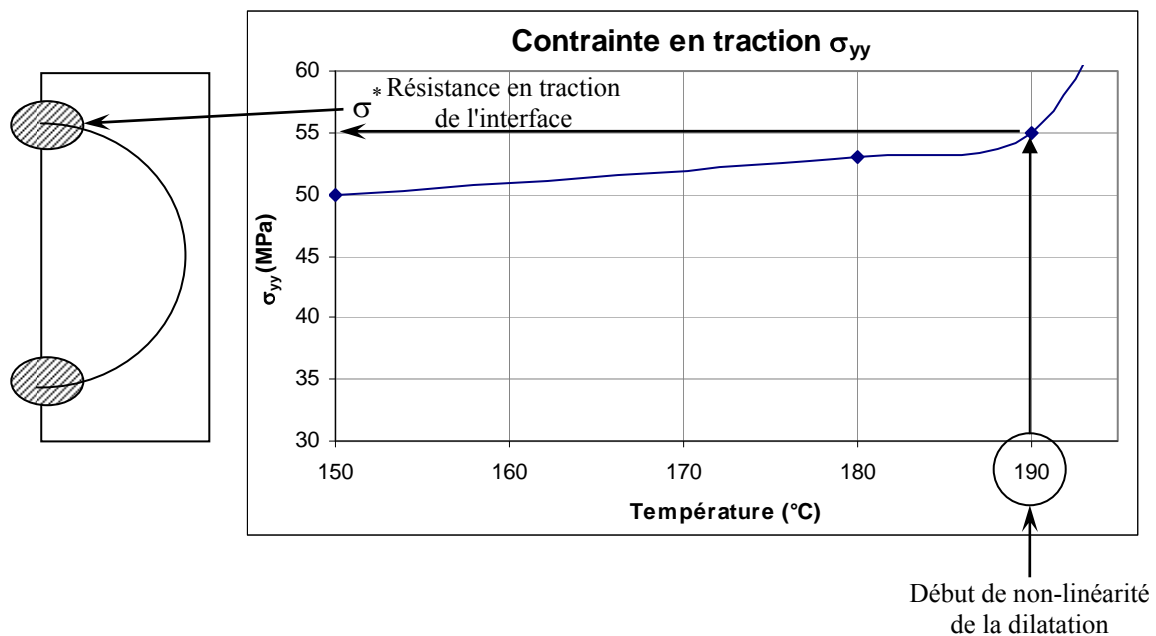


Figure III.37 : critère d'ouverture des microfissures à 40°C/min

Remarque : si les toutes premières décohésions observées sur une tranche située au milieu du matériau l'ont été à 220°C, les récents essais effectués en microscopie électronique environnemental (partie III.3 du chapitre II) montrent que certaines décohésions et fissures très fines peuvent se produire dès 200°C.

Pour toutes les localisations (points A à F), le tableau III.10 reprend à l'interface fibre / matrice et par localisation toutes les valeurs de contraintes à 190°C :

Localisation	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\text{équivalente Von Mises}}$
A	36	55	36	15	57
B	55	80	55	20	75
C	60	80	60	20	75
Centre	60	85	60	20	75
D	125	150	125	24	115
E	55	75	50	18	69
F	60	80	60	20	75

**Tableau III.10 : valeurs des maxima de contrainte (en MPa) pour chaque localisation (190°C, 40°C/min)**

Aux points B, C, E, F et Centre situés en zone non affectée par le séchage et loin des bords libres, les valeurs de contraintes sont quasiment identiques. Comme constaté par les calculs à l'échelle mésoscopique, il y a une forte augmentation des contraintes (notamment  $\sigma_{yy}$ ) pour les fils situés sur le bord vertical de l'échantillon.

Ces résultats permettent de comprendre l'origine des décohésions fibre / résine. La création de la fissure intra-fil le long du grand axe de l'ellipse se fait grâce à l'ouverture d'une première décohésion qui entraîne une concentration des contraintes facilitant ainsi la création d'autres décohésions dans les cellules voisines [Pompidou, 2003].

### III.2.c) Comparaison des simulations avec des échantillons préalablement séchés

Dans le chapitre II, il a été constaté qu'un échantillon préalablement séché (dans une étuve à 150°C pendant 4 jours), avant de subir une chauffe rapide, ne fissure pas. Pour les calculs précédents, l'état de référence est celui de l'échantillon humide pris sur table à température ambiante. Dans le cas d'un échantillon sec, trois possibilités peuvent être envisagées pour décrire cet état "de départ" :

- (i) après séchage et retour à température ambiante la relaxation des contraintes est totale. Dans ce cas, les calculs (dilatation thermique pure sans prise en compte de l'eau) montrent que les contraintes sont maximales à 200°C et à l'interface fibre résine (tableau III.11). Les valeurs des contraintes sont plus faibles que dans le cas de l'échantillon humide.

Localisation	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\text{équivalente Von Mises}}$
A	12	6	15	1	24
C	15	9	18	2	26
Centre	15	9	18	3	28
D	3	6	21	3	30
E	12	18	15	1	26

**Tableau III.11 : Contraintes (en MPa) à 200°C et 40°C/min, dans le cas d'un état de référence = échantillon sec et à température ambiante**

Notons que les différences entre les valeurs des tableaux III.11 et III.10 donnent une estimation de l'effet de l'humidité qui vient renforcer celui de la dilatation thermique.

- (ii) la relaxation des contraintes est complète à 150°C. La dilatation thermique ne s'opère alors qu'entre 150 et 200°C, les valeurs de contraintes sont nettement plus faibles (tableau III.12)

Localisation	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\text{équivalente Von Mises}}$
A	11	16	11	4,5	16,5

**Tableau III.12 : Contraintes (en MPa) à 200°C et 40°C/min, dans le cas d'un état de référence = échantillon sec et à 150°C**

- (iii) il n'y a pas de relaxation des contraintes, l'état de contrainte nulle correspond au matériau humide à l'ambiante, l'état de référence après séchage correspond à une mise en compression des fils et des fibres. Les valeurs de contraintes obtenues restent très basses.

Localisation	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\text{équivalente Von Mises}}$
A	15	22	16	6,5	29

**Tableau III.13 : Contraintes (en MPa) dans le cas d'un état de référence = échantillon humide et à température ambiante**

Dans le cas d'un échantillon sec, soit à cause de la relaxation des contraintes, soit à cause de la contraction volumique des constituants dus au séchage, les valeurs des contraintes obtenues sont systématiquement plus faibles, expliquant la non-fissuration.

III. 2. d) Comparaison des simulations avec des échantillons à faible vitesse de montée en température

Expérimentalement, il a été constaté qu'une faible vitesse de montée en température (i.e. 2°C/min) permet le séchage de l'échantillon sans obtenir de fissuration des fils. Il est donc intéressant de tester le modèle thermo-hygro-mécanique vis-à-vis d'une vitesse de chauffe lente, afin d'évaluer sa pertinence à cette nouvelle vitesse de chauffe. Cette fois-ci le front de séchage est beaucoup plus avancé à l'intérieur de l'échantillon (figure III.38), sans toutefois que l'on ait un séchage complet aux températures critiques relevées précédemment.

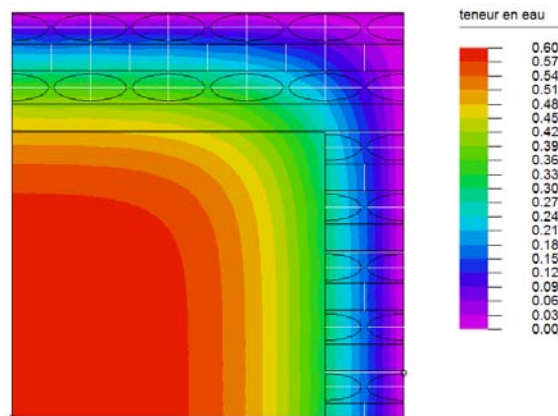


Figure III.38 : répartition de l'humidité dans l'échantillon à 240°C, pour une vitesse de montée en température de 2°C/min.

Les localisations microscopiques montrent que les contraintes sont du même type et situées aux mêmes endroits que pour une vitesse de chauffe élevée, toutefois les valeurs des maxima de contraintes varient (tableau III.14).

Localisation	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{zz}$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{\text{équivalente Von Mises}}$
A	20	24	18	7,5	31
C	60	80	60	20	75
D	100	120	100	20	90
E	50	65	50	18	63

Tableau III.14 : valeurs des maxima de contrainte (en MPa) pour chaque localisation, pour une vitesse de montée en température de 2°C/min, à 190°C.

Les contraintes situées en A, D et E ont fortement diminué. Ceci est dû à une plus grande perte d'eau : la contraction induite s'oppose à la dilatation thermique. Or, la valeur des contraintes située en C est à peu près égale au cas d'une vitesse de chauffe élevée (C = 0,54 contre 0,6 pour le dernier cas). Les fils, dont la quantité d'eau varie peu, ont donc tous le même niveau de contrainte. Toutefois le niveau de contrainte reste relativement élevé et devrait donc entraîner des fissures. Si ces fissures n'apparaissent pas, c'est que les contraintes

sont plus faibles que prévu par le modèle. Leur diminution peut provenir d'un comportement viscoplastique de la résine phénolique, en particulier à hautes températures et à faible vitesse de chauffe, au-delà de la température de réticulation ; cette dernière hypothèse semble en contradiction avec la littérature [**Nam, 1999**]. Ce point mériterait d'être confirmé par une étude spécifique du comportement viscoplastique de la résine sur toute la gamme de température considérée; cela ne nous a malheureusement pas été possible vu le temps imparti pour l'étude.

## **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, les éléments principaux du scénario de l'évolution du composite C/R au cours de son séchage ont été décrits par une approche de modélisation thermo-hygro-mécanique aux différentes échelles du matériau.

En premier lieu, toutes les propriétés du matériau et des constituants ont été identifiées sur tout le domaine de température considéré, grâce à diverses données expérimentales obtenues dans le chapitre II et l'utilisation de calculs d'homogénéisation.

Ensuite, les calculs thermo-hygro-mécaniques ont été menés à trois échelles.

Il a été montré, expérimentalement, que les conditions pour l'apparition de fissures d'assèchement étaient : (i) la présence d'une humidité initiale dans le matériau, et (ii) une vitesse de chauffe élevée. De plus, les fissures se forment systématiquement suivant le grand axe du fil. Les calculs effectués, se basant sur les différentiels de coefficient de dilatation thermique et hydrique, ont pu mettre en évidence le fait que les fils sont en traction dans la direction perpendiculaire au grand axe et en compression dans la direction perpendiculaire au petit axe de leur section. Les niveaux maxima de traction sont relevés au centre du fil. Ces résultats permettent d'affirmer que si les conditions de rupture sont réunies, les fissures ne pourront apparaître que le long du grand axe.

Le départ de l'eau, en périphérie de l'échantillon, a pour conséquence une diminution locale du coefficient de dilatation apparent, se traduisant par une diminution des niveaux de contraintes en traction et une augmentation des contraintes en compression. Cela explique pourquoi les fils débouchant situés le plus à l'extérieur sont majoritairement non fissurés.

L'étude réalisée à l'échelle microscopique montre que les contraintes maximales sont systématiquement localisées à l'interface fibre / résine et aux pôles de nord et sud de la fibre. La valeur maximale est atteinte pour les fibres situées au centre du fil à une température de 200°C. Cette valeur correspond à la température à partir de laquelle on observe les premières décohésions.

Il n'a pas été possible de déterminer un critère de fissuration dans l'absolu parce que tout d'abord l'état des contraintes résiduelles à température ambiante n'a pas été pris en considération, et que, à la température où débute le phénomène (190°C), il n'y a pas de différences significatives sur les niveaux de contrainte entre matériau sec et humide. Il est

ainsi probable que la résistance de l'interface fibre / résine soit abaissée par la présence d'eau et que la géométrie et la localisation des fissures sont dictées par les contraintes d'origine thermique. La fibre étant nanoporeuse la vérification de cette hypothèse nécessitera de se placer à cette échelle.

Les analyses thermomécaniques réalisées à différentes vitesses de montée en température montrent que le coefficient de dilatation macroscopique apparent dépend de la cinétique thermique.

Pour expliquer ce phénomène les hypothèses suivantes ont été énoncées :

- Décohésion interfaciale à 200°C avec mise en communication des micro- et nanoporosités en surface de fibre.
- Mise en pression des volumes ainsi créés par la vapeur d'eau à pression saturante.

La très bonne cohérence entre résultats expérimentaux et théoriques pour des vitesses allant de 2°C/min à 300°C/min justifie les hypothèses prises et permet de valider le scénario global de fissuration du composite dans la phase d'assèchement proposé lors de l'étude expérimentale.

# **Conclusion générale**

Les matériaux carbone / résine utilisés comme écran thermique sur les véhicules balistiques ou comme divergents de propulseurs à poudre sont très fortement sollicités sur le plan thermique. Ces matériaux soumis à des flux de plusieurs dizaines de MW/m<sup>2</sup>, à des températures en paroi dépassant 3000°C sont en général mono-utilisation. Ils subissent in situ de profondes modifications morphologiques telles que fissuration, délaminage, pyrolyse et sont consommés en surface par ablation (oxydation, sublimation, érosion mécanique). L'amélioration de la connaissance de leur comportement durant les différentes phases de leur vie, la mise en œuvre de nouveaux modèles numériques sont une quête permanente des équipes de projet afin d'abaisser les marges de dimensionnement, de raccourcir la durée des phases de projet et de développement et de diminuer le nombre d'essais globaux souvent très onéreux. Le matériau étudié ici est un stratifié carbone ex-cellulose résine phénolique. Une des particularités de ces fibres est leur caractère hydrophile qui confère au composite un comportement atypique.

La motivation principale de l'étude entreprise ici réside dans la nécessité d'identifier et de caractériser le lien entre le séchage pré-pyrolytique et la transformation microstructurale d'un matériau carbone ex cellulose/résine phénolique afin de modéliser ce phénomène.

Le travail réalisé constitue une avancée significative dans la compréhension du développement de la fissuration en phase de pré-pyrolyse et l'influence de celle-ci sur l'évolution structurale du composite C/R lors de la dégradation thermochimique. En effet, si la littérature fournit un nombre conséquent d'études pour la phase de pyrolyse, bien peu de résultats et d'analyses sont disponibles pour la phase d'assèchement, qui restait avant ce travail incomplètement comprise, souvent ignorée ou prise en compte de manière globale.

La première partie de ce mémoire dresse un bilan bibliographique des différents phénomènes de dégradation qu'endure tour à tour le composite C/R, à savoir : (i) l'assèchement, peu étudié, entraînant des changements structurels interne au composite; (ii) la pyrolyse, qui a fait l'objet de nombreuse études expérimentales et de modélisation des mécanismes réactionnels et des flux de masse et chaleur; et enfin (iii) l'ablation en surface du matériau avec notamment les interactions oxydation / microstructure / réactivité.

La deuxième partie du mémoire est une étude expérimentale du processus d'assèchement et de ses effets sur le matériau composite. Ce travail a permis à la fois de fournir les données nécessaires à la mise en place d'une démarche de modélisation visant à simuler l'assèchement

et de mettre en évidence le lien entre la perte d'eau soudaine et l'évolution de la microstructure du composite, non seulement lors de la phase d'assèchement, mais aussi lors de la pyrolyse postérieure. Les expériences ont montré que les conditions de fissuration sont réunies lorsqu'il y a présence d'eau et une vitesse de montée en température suffisamment élevée : les fissures sont intra-fil suivant le grand axe des sections transverses des fils.

Cette fissuration s'opère en deux étapes : tout d'abord une décohésion à l'interface fibre / résine entraînant la mise en communication des nano-porosités en surface de fibre, puis la mise en pression par la vapeur d'eau dans les cavités ainsi formées, provoquant la formation des fissures proprement dites par propagation des décohésions.

Le scénario de fissuration initialement trouvé dans la littérature a donc pu être modifié et précisé par l'intermédiaire d'analyses thermiques et thermomécaniques à différentes vitesses de chauffe et à des traitements d'images obtenues en microscopie optique et électronique. Grâce à ce travail, nous avons pu apporter une meilleure compréhension des événements se produisant lors de la phase d'assèchement, ainsi que de l'effet de ces événements sur les phénomènes se produisant lors des étapes ultérieures de la dégradation du composite C/R.

Enfin la dernière partie du travail, l'utilisation d'un modèle ingénieur dont le but est de valider certaines hypothèses du chapitre II et d'obtenir certaines données difficiles d'accès expérimentalement, nous a permis de développer un modèle couplant la mécanique, la thermique et l'hydrique en menant des calculs numériques à trois échelles : macroscopique (matériau homogénéisé), mésoscopique (fil) et microscopique (fibre). Au préalable, il a été nécessaire d'identifier toutes les propriétés du matériau composite et de ses constituants sur tout le domaine de température considéré, grâce à diverses données expérimentales obtenues dans le chapitre II ou issues de la littérature et à l'utilisation de méthodes d'homogénéisation.

Les simulations numériques permettent de retrouver les résultats expérimentaux : les calculs ont révélés un état de contrainte en compression suivant la direction perpendiculaire au petit axe et en traction suivant la direction perpendiculaire au grand axe, conduisant à une fissuration ne pouvant apparaître que suivant le grand axe de l'ellipse.

Le départ de l'eau sur les bords du matériau provoque une diminution locale du coefficient de dilatation apparent, modifiant ainsi l'état de contrainte.

Au niveau microscopique, les contraintes sont maximales à une température de 200°C et aux pôles nord et sud de l'interface fibre / matrice, ce qui correspond à la localisation des premières décohésions observées.

La très bonne cohérence entre résultats expérimentaux et numériques pour des vitesses allant de 2°C/min à 300°C/min justifie les hypothèses prises lors de l'étude expérimentale : (i) décohésion interfaciale à 200°C avec mise en communication des micro- et nano-porosités en surface de fibre; et (ii) mise en pression des volumes ainsi créés par la vapeur d'eau à la pression saturante. Les modélisations aux trois échelles du matériau permettent ainsi de valider le scénario global de fissuration du composite dans la phase d'assèchement proposé lors de l'étude expérimentale.

En outre, le travail de mise en évidence de la microfissuration intra-fil due au départ de l'eau et de ses causes microscopiques pose les jalons pour des études visant à pré traiter le matériau afin de contrôler la formation des fissures. En effet, il a été montré que cet endommagement a pour conséquence une diminution sensible de la conductivité thermique du composite [Epherre, 2005], ce qui est un point positif pour l'utilisation du matériau comme bouclier thermique dans le domaine aérospatial, à condition de pouvoir parfaitement le contrôler afin d'éviter tous phénomènes catastrophiques tels que délaminage ou pocketing.

Cette étude est principalement un travail expérimental dont le but était d'élucider des mécanismes de dégradation en mettant au point un scénario appuyé par des calculs à caractère exploratoire. Toutefois, ce travail de modélisation reste à finaliser.

A terme, ce travail doit être intégré dans un modèle global détaillé visant à décrire l'évolution du matériau sain de l'assèchement jusqu'à l'ablation en surface.

Pour cela, il est nécessaire de compléter le modèle par des études de :

- mécanique des milieux fissurés : (i) avec d'un point de vue macroscopique, la détermination du comportement mécanique équivalent et l'influence sur les fils premiers voisins de la fissuration; et (ii) d'un point de vue microscopique, l'explication de l'effet domino entraînant la localisation des décohésions le long du grand axe à partir du centre du fil
- transfert de masse (H<sub>2</sub>O) en milieu fissuré pour une modélisation complète du séchage pré-pyrolytique.

Puis, il sera nécessaire de généraliser ces approches au cas de la pyrolyse en combinant les outils existants de description d'un milieu se dégradant par thermochimie.

Enfin, on devra les coupler aux simulations d'ablation déjà existantes [Lachaud, 2006, Aspa, 2006], en y incorporant les effets de soufflage dû aux flux de masse issus du séchage et de la pyrolyse et de l'ablation, ainsi que l'influence de la rugosité de surface sur les flux.

# **Références bibliographiques**

**[Aboudi, 2000]**

A coupled micro-macromechanical analysis of hygrothermoelastic composites – J. Aboudi, T.O. Williams – *International Journal of Solids and Structures*, V. 37, 4149-4179, 2000.

**[Adanur, 1997]**

Mechanical and thermo-mechanical failure mechanism analysis of fiber/filler reinforced phenolic matrix composites – S. Adanur, S. Wang, B.Z. Jang – *Composites: Part B*, V. 28B, 215-231, 1997.

**[Aspa, 2006]**

Modélisation de l'ablation des composites C/C dans les cols de tuyères – Y. Aspa – Thèse de doctorat, 2431, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT), 2006.

**[Bacon, 1965]**

Tensile behaviour of carbonised rayon filaments at elevated temperature – R. Bacon, W.H. Smith – 2<sup>nd</sup> conference on industrial carbon and graphite, London, 203-213, 1965.

**[Bacon, 1973]**

Carbon fibers from rayon precursors – R. Bacon, *Chemistry and physics of carbon*, V. 9, Walker P.L. and Thrower P.A. eds, Marcel Dekker, New York, 1-102, 1973.

**[Bacos, 2000]**

C/C composite oxidation model: I. Morphological experimental investigations – M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, O. Lavigne, Y. Renollet – *Carbon*, V. 38, 77-92, 2000

**[Bacos2, 2000]**

C/C composite oxidation model: III. Physical basis, limitations and applications – M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, O. Lavigne, J. Talendier – *Carbon*, V. 38, 105-117, 2000

**[Baudry, 2004]**

Etude du résidu carboné et de la liaison fibre / matrice lors de la pyrolyse de composites carbone / résine phénolique – P. Baudry – Thèse de doctorat, 2879, Université Bordeaux 1, 2004.

**[Berthelot, 1992]**

Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures – J.M. Berthelot – Masson, Paris, France, 620 p., 1992.

**[Bhatia, 1996]**

Reaction of microporous solids: the discrete random pore model – S.K. Bhatia, B.J. Vartak – *Carbon*, V. 34, N° 11, 1383-1391, 1996.

**[Bonniau, 1981]**

Water absorption by glass fiber reinforced epoxy resin – P. Bonniau, A.R. Bunsell – *Composite Structures*, Ed. I.H. Marshall, Applied Science Publisher, 92-105, 1981.

**[Borie, 1990]**

Ablation des matériaux de tuyère de propulseurs à propergols solide – V. Borie, Y. Maisonneuve, D. Lambert, G. Lengellé – ONERA, Note technique, 1990.

**[Brebec, 1978]**

Diffusion – G. Brebec – Centre d'étude nucléaire de Saclay.

**[Capuron, 1999]**

Identification par méthode inverse des caractéristiques thermiques de matériaux composites à hautes températures – N. Capuron, CEA-CESTA, 1999.

**[Cavalier, 2002]**

Matériaux composites phénoliques ablatifs – J.C. Cavalier, M. Dauchier – Techniques de l'ingénieur, AM 5325, 2002.

**[Chouchaoui, 1995]**

Modélisation du comportement des matériaux composites à renforts tissés et à matrice organique – C.S. Chouchaoui – Thèse de doctorat, Université Technologique de Compiègne, 1995.

**[Chretien, 1986]**

Matériaux composites à matrice organique – G. Chretien – Lavoisier, Technique et documentation, 1986.

**[Cook, 1964]**

A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems – J. Cook, J.E. Gordon – Processing of the Royal Society, V. 28A, 508-520, 1964.

**[Cory, 1970]**

M.T. Cory, US Patent, 3, 508, 871, 1970.

**[Coscolluela, 2002]**

Modélisation des propriétés mécaniques thermiques et thermomécaniques effectives de composites à renfort textile - pré dimensionnement de matériaux- A. Coscolluela, J-M. Goyhénèche – Proceedings congrès matériaux 2002 Tours 21-25 Octobre 2002.

**[Couzi, 1998]**

Improvements in ablation predictions for re-entry vehicle nose tip – J. Couzi, J. de Winne, B. Leroy – Proceedings of the third European symposium on aerothermodynamics for space vehicles, 493–499, ESA, Noordwijk, The Netherlands, 24-26 November, 1998.

**[Crank, 1975]**

The mathematics of diffusion – J. Crank – Clarendon Press, Oxford, 1975.

**[Diamond, 2000]**

Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials – S. Diamond – Cement and concrete research, V. 30, 1517-1525, 2000.

**[Dimentrienko, 1997]**

Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures, I. Materials – Y.I. Dimitrienko – Composites Part A, V. 28A, 453-461, 1997.

**[Dimentrienko2, 1997]**

Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures, II. Structures – Y.I. Dimitrienko – Composites Part A, V. 28A, 463-471, 1997.

**[Dimentrienko, 2000]**

Effect of thermomechanical erosion on heterogeneous combustion of composite materials in high-speed flows – Y.I. Dimitrienko, I.D. Dimitrienko – Combustion and flame, Vol. 122, 211-226, 2000.

**[Dolton, 1968]**

Thermodynamic performance of carbon in hyper-thermal environments – T.A. Dolton, H.E. Goldstein, R.E. Maurer – 3<sup>rd</sup> AIAA Thermophysics conference – Los Angeles, California, June 1968.

**[Ducamp, 2002]**

Transferts thermiques dans un matériau composite carbone résine – V. Ducamp – Thèse de doctorat, 2505, Université Bordeaux 1, 2002.

**[Duffa, 1996]**

Ablation (monographies) – G. Duffa – ISBN 2-7272-0207-5, CEA-CESTA, Bordeaux, France, novembre 1996.

**[Epherre, 2005]**

Influence de l'eau sur la conductivité thermique de matériau composite carbone / résine phénolique en cours de pyrolyse – J.-F. Epherre, M.-A. Dourges, L. Laborde, V. Rumbau – Congrès Français de Thermique (SFT 2005), Reims, juin 2005.

**[Epherre2, 2005]**

Pyrolysis of carbon phenolic composites – J.F. Epherre, L. Laborde – Proceeding of 4<sup>th</sup> International Symposium for Atmospheric Re-entry and Systems, Arcachon, France, 2005.

**[Epherre, 2007]**

Communication personnelle – J.F. Epherre

**[Gendron, 2004]**

A numerical study of the hygro-mechanical deformation of two cardboard layups – G. Gendron, M.L. Dano, A. Cloutier – Composites Science and Technology, V. 64, 619-627, 2004.

**[Goyhéneche, 2004]**

Homogénéisation thermique d'interfaces rugueuses. Principe et application à différentes rugosités périodiques – J.M. Goyhéneche, G.L. Vignoles, G. Duffa – Congrès Français de Thermique - SFT 2004, Presqu'île de Giens, France, 25-28 May 2004.

**[Guionnet, 2002]**

Water adsorption of model phenolic resin systems for composite applications – S. Guionnet, J.C. Seferis – Journal of advanced materials, V. 34, N° 3, 21-26, July 2002.

**[Guillén, 2006]**

Analyse multi-échelle pour la conception des cycles hygrothermiques accélérés – R. Guillén, Z. Youssef, F. Jacquemin, D. Gloaguen – Matériaux 2006, Dijon, 13-17 Nov., CM/13/N°0620, 2006.

**[Handbook, 1991]**

Handbook of Chemistry and Physics – D.R. Lide – 71st Edition 1990-1991

**[Hui, 2004]**

Steam pressure induced in crack-like cavities in moisture saturated polymer matrix composites during rapid heating – C.Y. Hui, V. Muralidharan, M.O. Thompson – International Journal of Solids and Structures, V. 42, N° 3-4, 1055-1072, 2004.

**[Hui, 2006]**

Effect of heating rate on steam pressure induced in crack-like cavities in moisture saturated polymer matrix composites – C.Y. Hui, V. Muralidharan – International Journal of Solids and Structures, V. 43, 6085-6099, 2006.

**[Hurwicz, 1963]**

Aerothermochemistry studies in ablation – H. Hurwicz – Combustion and Propulsion fifth AGARD Colloquium, The Macmillan Co., New-York 403, 1963.

**[Hwang, 1991]**

Processing-structure-property relationships of ceramic fiber reinforced Si-C-O matrix composites – L.R. Hwang – Ph.D. dissertation, Auburn University, Auburn, AL., 1991.

**[Jackson, 1964]**

High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polymers – W.M. Jackson, R.T. Conley – Journal of Applied Polymer Science, V. 8, 2163-2193, 1964.

**[Jones, 1994]**

Handbook of polymer / fibre composites – F.R. Jones – Longman Scientific and Technical, Harlow, Essex, England, 418 P., 1994.

**[Katsube, 1997]**

A thermomechanical model for chemically decomposing composites, I. Theory – Y. Wu, N. Katsube – International journal of engineering science, V. 35, N° 2, 113-128, 1997.

**[Katsube2, 1997]**

A thermomechanical model for chemically decomposing composites, II. Application – Y. Wu, N. Katsube – International journal of engineering science, V. 35, N° 2, 129-139, 1997.

**[Kendall, 1968]**

An analysis of the coupled chemically reacting boundary layer and charring ablator: summary report – R.M. Kendall, E.P. Bartlett, R.A. Rindal, C.B. Moyer – Final report N° 66-7, Part I, Aerotherm corporation, Mountain view, California, March 1967 – NASA CR-1060, 1968.

**[Knop, 1979]**

Polymers properties and applications – A. Knop, W. Scheib – V. 3, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1979.

**[Kokabi, 2006]**

Ablation and thermal degradation behaviour of a composite based on resol type phenolic resin: process modelling and experimental – M. Kokabi, A.R. Bahramian, M.H. Navid Famili, M.H. Beheshty – Polymer, V. 47, 3661-3673, 2006.

**[Kromorowski, 1983]**

Hyrothermal effect in continuous fibre reinforced composites – J.P. Kromorowski – Aeronautical note NAE-AN-4 NRC N°20974, National Research Council Canada, 1983.

**[Kuhlmann, 1990]**

Thermo-Chemical-Structural Analysis of Carbon-Phenolic Composites with Pore Pressure and Pyrolysis Effects – T.L. Kuhlmann – Ph.D. dissertation, Department of Aeronautics and Astronautics, Stanford University, 1990.

**[Lachaud, 2006]**

Modélisation physico-chimique de l'ablation des matériaux composites en carbone – J. Lachaud – Thèse de doctorat, 3291, Université Bordeaux 1, 2006.

**[Ladacki, 1966]**

Heat of pyrolysis of resin in silica-phenolic ablator – M. Ladacki, J.V. Hamilton, S.N. Cozh – AIAA Journal, V. 4, N° 10, 1798-1802, 1966.

**[Lasserre, 2001]**

Identification et modélisation de la conductivité thermique à haute température d'un carbone/résine pyrolysé – J.P. Lasserre, J.F. Epherre, V. Ducamp. – Congrès Français de Thermique SFT, 2001.

**[Lee, 2003]**

Numerical modelling of the carbonization process in the manufacture of carbon / carbon composites – J. Kim, W.I. Lee, K. Lafdi – Carbon, V. 41, 2625-2634, 2003.

**[Loos, 1979]**

Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air – A.C. Loos, G.S. Springer – Journal of composite materials, V. 13, 131-147, 1979.

**[Lum, 1983]**

Thermal analysis of graphite and carbon-phenolic composites by pyrolysis-mass spectrometry – R. Lum, C.W. Wilkins, M. Robbins, A.M. Lyons, R.P. Jones – Carbon, V. 21, N° 2, 111-116, 1983.

**[Manocha, 1988]**

Carbon reinforcement and carbon/carbon composites – E. Fitzer, L.M. Manocha – Springer ed., Berlin, 1988.

**[McChesney, 1963]**

Theory for the thermophysical performance of charring organic heat shield composites – K.M. Kratsch, L.F. Hearne, H.R. McChesney – LMSC-803099, Lockheedmissiles and space Co., Sunnyvale, California, 1963.

**[McManus, 1992]**

High temperature thermomechanical behaviour of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, I. Analysis – H.L. McManus, G.S. Springer – Journal of composite materials, V. 26, N° 2, 206-229, 1992.

**[McManus2, 1992]**

High temperature thermomechanical behaviour of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, II. Results – H.L. McManus, G.S. Springer – Journal of composite materials, V. 26, N° 2, 230-255, 1992.

**[Meftah, 2005]**

Interaction between drying, shrinkage, creep and cracking phenomena in concrete – F. Meftah, F. Benboudjema, J.M. Torrenti – *Engineering Structures*, V. 27, 239-250, 2005.

**[Mosnier, 2006]**

Evolution structurale d'un composite carbone/résine phénolique lors de sa phase d'assèchement – P. Mosnier, M.A. Dourges, M.P. Kovacs, J.F. Epherre, G.L. Vignoles – *Matériaux 2006*, Dijon, 13-17 Nov., CM/13/N°0459, 2006.

**[Munson, 1962]**

Transient thermal behavior of decomposing materials, Part I: General theory and application to convective heating – T.R. Munson, R.J. Spindler – IAS paper N° 62-30, 22-24, jan. 1962.

**[Muralidharan, 2006]**

A flow through porous media model for pore pressure during heating of polymer-matrix composites – V. Muralidharan, C.Y. Hui, V.R. Krishnan, K.D. Papoulia – *Composites Science and Technology*, V. 66, 1409-1417, 2006.

**[Nagano, 1999]**

Air oxidation of carbon soot generated by laser ablation – Y. Nagano, M. Gouali, H. Monjushiro, T. Eguchi, T. Ueda, N. Nakamura, T. Fukumoto, T. Kimura, Y. Achiba – *Carbon*, V. 37, 1509-1515, 1999.

**[Nairn, 1995]**

The effect of hygrothermal aging on the microcracking properties of some carbon fiber / polyimide laminates – J.A. Nairn, H.W. Kim, M.A. Grayson – *Advanced Composite Letters*, V. 4, 185-188, 1995.

**[Nakamura, 2003]**

Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites – T. Nakamura, P. Vaddadi, R.P. Singh – *Acta Materialia*, V. 51, 177-193, 2003.

**[Nakamura2, 2003]**

Transient hygrothermal stresses in fiber-reinforced composites: a heterogeneous characterization approach – T. Nakamura, P. Vaddadi, R.P. Singh – *Composites: Part A*, V. 34, 719-730, 2003.

**[Nam, 1999]**

Viscoelastic characterization of phenolic resin-carbon fiber composite degradation process – J-D Nam, J.C. Seferis - *journal of polymer science*: vol 37, 907-918, 1999

**[NASA, 2004]**

Tutorial on Ablative TPS (Thermal Protection Systems) – NASA Ames Conference Center, Moffett Field, California, USA, August 21-22, 2004.

**[Ouchi, 1959]**

Pyrolysis of coal: I. thermal cracking of phenol-formaldehyde resins taken as coal molecules – K. Ouchi, H. Honda – *Fuel*, V. 38, 429-443, 1959.

**[Parker, 1967]**

The effects of molecular structure on the thermochemical properties of phenolics and related

polymers – J.A. Parker, E.L. Winkler – Ames Research Center, Moffett Field, California, NASA TR R-276, 1967.

**[Park, 2002]**

Thermal and ablative properties of low temperature carbon fiber-phenol formaldehyde resin composites – J.K Park, T.J. Kang – Carbon, V. 40, 2125-2134, 2002.

**[Park, 2003]**

High temperature permeability of carbon cloth phenolic composite – O.Y. Park – 39<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE joint propulsion conference and exhibit, Huntsville, Alabama, 20-23 July 2003.

**[Perré, 2007]**

The effect of temperature and moisture content on the mechanical behaviour of wood: a comprehensive model applied to drying and bending – P. Perré, R. Rémond, J. Passard – European Journal of Mechanics A / Solids, V. 26, 558-572, 2007.

**[Pochiraju, 2003]**

Three-dimensional simulation of moisture diffusion in polymer composite materials – Y.T. Yu, K. Pochiraju – Polymer Plastics technology and engineering, V. 42, N° 5, 737-756, 2003.

**[Pompidou, 2003]**

Déviations des fissures par une interface ou une interphase dans les composites ou les multicouches – S. Pompidou – Thèse de doctorat, 2694, Université Bordeaux 1, 2003.

**[Pompidou, 2007]**

Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayers based on the Cook and Gordon mechanism – S. Pompidou, J. Lamon – Composite Science and Technology, V. 67, 2052-2060, 2007.

**[Pradere, 2004]**

Caractérisation thermique et thermomécanique des fibres de carbone et céramique à très haute température – C. Pradere – Thèse de doctorat, 2004-21, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2004.

**[Preux, 2006]**

Modélisation et calcul du transfert de masse et de chaleur dans un milieu poreux réactif en évolution structurale et applications – C. Preux – Thèse de doctorat, 3250, Université Bordeaux 1, 2006.

**[Puiroux, 2004]**

Transferts Thermiques et d'Humidité dans les Matériaux Composites Ablables : Effet des Hétérogénéités – N. Puiroux – Thèse de doctorat, 2090, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

**[Quintard, 1997]**

Two-medium treatment of heat transfer in porous media: Numerical results for effective properties – M.Quintard, M.Kaviany, S.Whitaker. – Advances in Water Resources, V. 20, N° 2-3, 11-94, 1997.

**[Quintard, 2004]**

Non-equilibrium theories for macroscale heat transfer: ablative composite layer system – N. Puiroux, M. Prat, M. Quintard – *International Journal of Thermal Sciences*, V. 43, 541-554.

**[Roux, 1994]**

Méthode des volumes finis en thermoélasticité. Application à l'homogénéisation des milieux composites – P. Roux – Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 1994.

**[Sauder, 2001]**

Relation microstructure / propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone – C. Sauder – Thèse de doctorat, 2477, Université Bordeaux 1, 2001.

**[Seferis, 1992]**

Initial polymer degradation as a process in the manufacture of carbon-carbon composites – J.D. Nam, J. Seferis – *Carbon*, V. 30, N° 5, 751-761, 1992.

**[Selsing, 1961]**

Internal stresses in ceramics – J. Selsing – *Journal of American Ceramic Society*, V. 44, 419-420, 1961.

**[Sereir, 2006]**

Effect of temperature on the hygrothermal behaviour of unidirectional laminated plates with asymmetrical environmental conditions – Z. Sereir, E.A. Adda-Bedia, A. Tounsi – *Composite Structures*, V. 72, N° 3, 383-392, 2006.

**[Shindo, 1969]**

Carbon fibers from cellulose – A. Shindo, Y. Nakanishi, I. Sema – *Applied Polymer Symposia*, N° 9, 271-284, 1969.

**[Sinha, 2005]**

Nonlinear finite element analysis of laminated composite shells in hygrothermal environments – P.K. Sinha, N.V.S. Naidu – *Composite Structures*, V. 69, 387-395, 2005.

**[Sinha, 2006]**

Nonlinear transient analysis of laminated composites shells in hygrothermal environments – P.K. Sinha, N.V.S. Naidu – *Composite Structures*, V. 72, 280-288, 2006.

**[Springer, 1976]**

Moisture absorption and desorption of composite materials – G.S. Springer, C.H. Shen – *Environmental Effects on Composite Materials*, V. 10, 1-20, 1976.

**[Springer, 1986]**

Environmental effects – G.S. Springer – Section 16 in "Composites design 1986" by S.W. Tsai, Think Composite, Paris, Dayton, Tokyo, 1986.

**[Stokes, 1992]**

Permeability of carbonized rayon based polymer composites – E.H. Stokes – AMD V. 136, Computational mechanics of porous materials and their thermal decomposition, 145-156, ASME 1992.

**[Stokes2, 1992]**

Equilibrated moisture content of several carbon phenolic composites – E.H. Stokes – AIAA Journal, V. 30, N° 6, 1597-1601, June 1992.

**[Stokes, 1993]**

Anomalous swelling behaviour of FM5055 carbon phenolic composite – E.H. Stokes – AIAA Journal, V. 31, N° 3, 584-589, March 1993.

**[Stokes, 1995]**

High Heating Rate Thermogravimetry – E.H. Stokes – 40<sup>th</sup> International Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) Symposium, May 8-11, 1995.

**[Stokes2, 1995]**

Kinetics of Pyrolysis Mass Loss from Cured Phenolic Resin – E.H. Stokes – Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 9, No.2, 352-358, 1995.

**[Stokes, 1999]**

Porous Media and Mixture Models for Hygrothermal Behavior of Phenolic Composites – E.H. Stokes, R.M. Sullivan – International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nashville, Tennessee, November 14-19, cf. NASA/TM-1999-209444, 1999.

**[Strong, 1971]**

Small-scale heat treatment of rayon precursors for stress graphitization – S.L. Strong – American Chemical Society, Division of organic coatings and plastics chemistry perpr., V. 31, 426, 1971.

**[Sullivan, 1995]**

The effect of water on the thermal expansion behaviour of FM5055 carbon phenolic – R.M. Sullivan – MD-Vol. 56, Recent Advances in Composite Materials, ASME 1995.

**[Sullivan, 1996]**

The effect of water on thermal stress in a carbon/phenolic composite – R.M. Sullivan – ASME Journal of applied mechanics, V. 63, 173-179, 1996.

**[Sullivan, 1997]**

A model for the effusion of water in carbon phenolic composites – R.M. Sullivan, E.H. Stokes – Mechanics of materials, V. 26; 197-207, 1997.

**[Taylor, 1992]**

Thermal expansion of phenolic resin and phenolic-fibre composites – R. Taylor, J.T. Mottram, B. Geary – Journal of Materials Science, V. 27, 5015-5026, 1992.

**[Tick, 1965]**

Design of ablative thrust chambers and their materials – S. J. Tick, G.R. Huson, R. Griese – Journal of Spacecraft Rockets 2, 325-331, 1965.

**[Tounsi, 2005]**

Transverse cracking and elastic properties reduction in hygrothermal aged cross-ply laminates – A. Tounsi, K.H. Amara, A. Benzair – Materials Science and Engineering A, V. 396, 369-375, 2005.

**[Trick, 1995]**

Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite – K.A. Trick, T.E. Saliba – Carbon, V. 33, N. 11, 1509-1515, 1995.

**[Tsenoglou, 2006]**

Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber-polymer composites – C.J. Tsenoglou, S. Pavlidou, C.D. Pappaspyrides – Composite Science and Technology, V. 66, N° 15, 2855-2864, 2006.

**[Vignoles, 2005]**

Ablation of C/C composites: investigation of roughness set-up from heterogeneous reactions – G.L. Vignoles, G. Duffa, J.M. Goyhéneche, Y. Aspa – International journal of heat and mass transfer, V. 46, N° 16, 3387-3401, June 2005.

**[Vignoles, 2007]**

First steps of the degradation of a carbon / phenolic composite: the role of moisture transfer – G.L. Vignoles, P. Mosnier, J.F. Epherre, M.A. Dourges, A. Gillant – 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Kyoto, 8-13<sup>th</sup> July, 2007.

**[Walker, 1993]**

The characterisation of cracks and voids in two-dimensional carbon-carbon composites – F. Gao, J.W. Patrick, A. Walker – Carbon, V. 31, N° 1, 103-108, 1993.

**[Wang, 2007]**

Pyrolysis mechanism of carbon matrix precursor cyclohexane: the formation of condensed ring aromatics and the growing process of molecules – H. Wang, H. Yang, W. Chuang, X. Ran, Q. Shi, Z. Wen – Journal of Molecular graphics and Modelling, V. 25, 824-830, 2007.

**[Weitsman, 1990]**

Moisture in composites: sorption and damage – Y. Weitsman – Fatigue of Composite Materials, V. 9, 385-429, 1990.

**[Wiley, 1960]**

Transport Phenomena – R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot – John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, USA, 780 p., 1960.

**[Wittel, 2003]**

Discrete element simulation of transverse cracking during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites – F.K. Wittel, J. Schulte-Fischedick, F. Kun, B.H. Kröplin, M. Frieß – Computational Materials Science, V. 28, 1-15, 2003.