



HAL
open science

Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique

Ericka Jao Jules

► **To cite this version:**

Ericka Jao Jules. Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique. Mécanique [physics.med-ph]. Arts et Métiers ParisTech, 2001. Français. NNT : . tel-00005595

HAL Id: tel-00005595

<https://pastel.hal.science/tel-00005595>

Submitted on 5 Apr 2004

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.

N° d'ordre : 2001-25



THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

de

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'ARTS ET METIERS

Spécialité : PROCÉDES DE FABRICATION

par

Ericka JAO JULES

Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique.

Soutenue le 20 décembre 2001 devant le jury d'examen :

M.	A. POITOU, Professeur, ENS, Cachan	Président
M.	D. DELAUNAY, Directeur de recherche, Ecole Polytechnique, Nantes	Rapporteur
Mme	J. GALY, Chargée de recherche, INSA, Lyon	Rapporteur
M.	D. BAPTISTE, Professeur, ENSAM, Paris	Examineur
M.	M. DELMOTTE, Directeur de recherche, ENSAM, Paris	Examineur
M.	H. MELLOOTTE, Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examineur
M.	A. ABDELGHANI-IDRISSI, Maître de Conférences, Université, Rouen	Examineur

A la mémoire de ma très chère mère, qui m'a communiqué sa soif de connaissance.

A mon père, ma sœur, mon frère et à Rostane qui m'ont encouragée tout au long de ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire Microstructure et Mécanique des Matériaux (LM3), laboratoire C.N.R.S de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, sous la direction de Monsieur Michel DELMOTTE, avec le soutien financier d'une allocation de recherche.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur Michel Delmotte qui m'a accueillie au sein de son équipe et qui a dirigé ce travail. Sa disponibilité, ses compétences scientifiques ont été précieuses pour mener à terme cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur Arnaud POITOU, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse. De plus, les séminaires organisés au sein de son laboratoire sur la mise en forme de matériaux composites, m'ont éclairée sur les phénomènes rhéologiques intervenant au cours du procédé.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Didier DELAUNAY, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur.

Je remercie sincèrement Madame Jocelyne GALY, d'avoir accepté le rôle de rapporteur scientifique, et surtout d'avoir eu l'amabilité d'effectuer la caractérisation des échantillons de matrice en GPC.

Mes remerciements vont également à Messieurs Didier BAPTISTE, Ahmed ABDELGHANI-IDRISSI et Henry MELLOOTTE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et dont les remarques et les suggestions m'ont permis d'améliorer le présent manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Claude MORE sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. En effet, ses compétences techniques, ainsi que ses conseils avisés ont facilité la réalisation de l'étude expérimentale de ce travail. De plus, je garde en mémoire les récits de ses différents voyages qui nous ont tant fait rêver.

Je remercie également Monsieur Henri JULLIEN pour ses conseils et surtout pour le soutien dont il m'a fait preuve tout au long de ces trois années.

Que Katell DERRIEN soit assurée de ma sincère reconnaissance pour l'aide qu'elle m'a donnée, notamment du point de vue de la mécanique, ainsi que pour les précieux conseils sur la soutenance de thèse et l'après-thèse.

Je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à Monsieur Yves LEGOFF pour ses mises au point sur les micro-ondes ainsi que pour sa grande générosité en me mettant à disposition son matériel informatique.

Je tiens à remercier Monsieur Marc LEGRAND de l'ENSAM Lille pour m'avoir fourni gracieusement les échantillons de résine constituant la matrice du matériau composite faisant l'objet de cette étude.

Je remercie vivement les membres du Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères de l'ENSAM Paris pour m'avoir mis à disposition leur rhéomètre à plateaux. Plus particulièrement, merci à Roxanna pour son aide en rhéologie.

J'adresse mes remerciements à mes collègues des différents laboratoires de l'ENSAM Paris : Abdel, Audrey, Benjamin, Grégor, Zouheir, Renaud, Thomas, Miguel et tous les autres, pour l'ambiance amicale qui y régnait durant ces trois années. Je leur souhaite une bonne continuation dans leurs travaux de recherche.

Enfin, je tiens à exprimer toute mon amitié à mes amis qui m'ont offert leur soutien chaleureux tout au long de cette période : mon beau-frère Christian, Livah et Omar, Laurent, Véronique.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	ix
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : DESCRIPTION DU PROCEDE D'ELABORATION SOUS MICRO-ONDES	
1. INTRODUCTION	11
2. LES MATERIAUX COMPOSITES.....	11
2.1. LES RENFORTS	13
2.1.1. Généralités	13
2.1.2. Les fibres de verre	14
2.2. LES MATRICES	15
2.3. LES MATERIAUX COMPOSITES STRUCTURAUX	16
3. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE POLYMERE.....	18
3.1. PROCEDES CLASSIQUES ET PROCEDES MICRO-ONDES	20
3.1.1. Procédés classiques.....	20
3.1.2. Procédés d'élaboration à chauffage par hystérésis diélectrique	22
3.2. COUPLAGES MIS EN ŒUVRE AU COURS DU PROCEDE FONDE SUR L'HYSTERESIS DIELECTRIQUE	23
3.2.1. Couplages entre le champ électromagnétique, la température, et les réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	23
3.2.2. Couplages entre le matériau et son environnement thermique et physique	25
4. CHAUFFAGE PAR HYSTERESIS DIELECTRIQUE.....	27
4.1. PROPAGATION ELECTROMAGNETIQUE	27
4.1.1. Equations de Maxwell	27
4.1.2. Équations de la propagation libre.....	29
4.1.3. La propagation guidée	31
4.1.3.1. Constante de propagation guidée.....	32
4.1.3.2. Conditions de propagation guidée	34
4.1.3.3. Modes de propagation	36
4.2. LE DISPOSITIF MICRO-ONDES ET SA CONCEPTION	39
4.2.1. Equipements micro-ondes	39
4.2.1.1. Générateur	39

4.2.1.2.	Eléments d'adaptation et de mesure	40
4.2.1.2.1.	Guide d'ondes rectangulaire.....	40
4.2.1.2.2.	L'isolateur	40
4.2.1.2.3.	Le coupleur directif.....	41
4.2.1.3.	L'applicateur	41
4.2.2.	<i>Conception du dispositif</i>	42
4.2.2.1.	Sélection du mode de propagation fondamental.....	43
4.2.2.2.	Chargement diélectrique de l'applicateur.....	43
4.2.2.3.	Adaptation des interfaces	44
4.2.2.4.	Compensation du phénomène d'atténuation.....	45
4.2.2.4.1.	Utilisation de sources micro-ondes alternées	45
4.2.2.4.2.	Compensation par un chargement diélectrique	46
4.3.	DISTRIBUTION DU CHAMP ELECTRIQUE A L'INTERIEUR DE L'APPLICATEUR.....	46
4.3.1.	<i>Mise en équation</i>	47
4.3.2.	<i>Résolution des équations de propagation dans l'applicateur chargé</i>	49
4.3.3.	<i>Simulation du champ électrique sur MapleV</i>	55
4.3.3.1.	Résolution de l'équation transcendante.....	56
4.3.3.2.	Distribution du champ électrique pour un applicateur chargé par cinq matériaux diélectriques.....	59
4.4.	INTERACTION DE L'ONDE ELECTROMAGNETIQUE SUR LA MATIERE.....	60
4.4.1.	<i>Puissance électromagnétique dissipée en chaleur</i>	60
4.4.2.	<i>Phénomène d'atténuation de l'onde</i>	61
5.	ASPECT CINETIQUE.....	62
5.1.	TRANSFORMATION CHIMIQUE	62
5.2.	MODELISATION CINETIQUE	64
5.2.1.	<i>Modèle cinétique</i>	64
5.2.2.	<i>Hypothèses sur le modèle cinétique et les cas traités :</i>	65
6.	DESCRIPTION DE L'ECOULEMENT	68
6.1.	OBSERVATION EXPERIMENTALE DU FLUAGE DE LA MATRICE ORGANIQUE	70
6.1.1.	<i>Protocole expérimental</i>	70
6.1.2.	<i>Résultat expérimental</i>	71
6.2.	MODELES THEORIQUES ET ECOULEMENT DE LA MATIERE	72
6.2.1.	<i>Résolution du problème</i>	73
6.2.1.1.	Hypothèses des modèles.....	73
6.2.1.2.	Mise en équation	74

6.2.2. 1 ^{ère} approche : écoulement de matériau fluide de longueur variable au cours du temps sans évacuation de matière à ses extrémités	75
6.2.2.1. Détermination de L(t)	76
6.2.2.2. Détermination de p(z)	79
6.2.2.3. Détermination de K(T) à partir de L(t)	80
6.2.3. 2 ^{ème} approche : écoulement de matériau fluide de longueur constante avec évacuation de matière à ses extrémités	81
6.2.3.1. Détermination de la variation de l'épaisseur e(t)	82
6.2.3.2. Détermination de p(z)	85
6.2.4. 3 ^{ème} approche : écoulement de matériau fluide composé de fibres de longueur constante avec évacuation de matière à ses extrémités	86
6.2.4.1. Détermination de p(z)	88
6.2.4.2. Détermination de la variation de la fraction volumique de matrice f(t)	88
6.2.4.3. Détermination de la vitesse d'écoulement	90
6.2.4.4. Détermination de la quantité de matière évacuée	91
6.2.4.5. Détermination de la caractéristique d'écoulement K(t)	93
7. CONCLUSION	94

CHAPITRE II : CARACTERISATIONS PHYSIQUES DE LA MATRICE DU MATERIAU COMPOSITE EN COURS D'ECOULEMENT

1. INTRODUCTION	99
2. ETUDE DIELECTRIQUE	100
2.1. MESURE EN GUIDE FERME PAR UN COURT-CIRCUIT	100
2.2. METHODE DES PETITES PERTURBATIONS D'UNE CAVITE RESONNANTE	101
2.3. RESULTATS ET DISCUSSION	102
2.3.1. Evolution des caractéristiques diélectriques du mélange DGEBA/DDA	103
2.3.1.1. Evolution au cours du temps	103
2.3.1.2. Evolution en fonction de la température	104
2.3.2. Evolution des caractéristiques diélectriques du produit au cours du fluage	106
2.3.2.1. Caractérisations diélectriques des extraits de matrice	107
2.3.2.2. Interprétation	111
3. ETUDE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)	113
3.1. RESULTATS ET DISCUSSION POUR LE BALAYAGE EN MODE DYNAMIQUE	114
3.1.1. chaleur de réaction résiduelle	114

3.1.2. <i>Température de transition vitreuse</i>	115
3.1.3. <i>Interprétation</i>	116
3.2. BALAYAGE EN MODE ISOTHERME ET DYNAMIQUE.....	118
4. ETUDE VISCOSIMETRIQUE.....	119
5. ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE	121
5.1. RESULTATS DES SIGNAUX RI ET UV OBTENUS POUR LA RESINE M10, UNE RESINE EPOXY ET POUR LE DDA	122
5.2. RESULTATS DES SIGNAUX RI ET UV OBTENUS POUR LES MATRICES EXTRAITES.....	123
5.3. INTERPRETATION	125
6. CONCLUSION.....	126

CHAPITRE III : DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE ET SES CONSEQUENCES

1. INTRODUCTION	131
2. MESURES EXPERIMENTALES DE LA TEMPERATURE IN SITU	132
2.1. METROLOGIE	132
2.1.1. <i>Appareil de mesure</i>	133
2.1.2. <i>Test sur le thermomètre LUXTRON</i>	134
2.1.3. <i>Test sur le thermomètre NORTECH</i>	136
2.1.4. <i> Tubes de quartz : rôle et influence sur la mesure ?</i>	137
2.2. ETABLISSEMENT DES PARAMETRES PERTINENTS DU PROCEDE	139
2.2.1. <i>Influence de la longueur du composite sur la puissance absorbée</i>	141
2.2.2. <i>Puissance transmise à travers l'applicateur</i>	143
2.3. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU MATERIAU COMPOSITE EN COURS D'ELABORATION	145
2.3.1. <i>Evolution de la température en fonction du temps</i>	145
2.3.1.1. Evolution pour différents points longitudinaux du composite	145
2.3.1.1.1. Alimentation une seule source micro-ondes	146
2.3.1.1.2. Alimentation deux sources micro-ondes alternées	147
2.3.1.1.3. Interprétation	149
2.3.1.2. Evolution pour différents points transversaux du composite	149
2.3.2. <i>Evolution de la température en fonction de la longueur z du composite</i>	151
3. MODELISATION THERMIQUE DU PROCEDE.....	153
3.1. MISE EN EQUATION.....	153

3.2.	MODELISATION THERMIQUE PAR LA METHODE DES DIFFERENCES FINIES	154
3.2.1.	<i>Equation de la chaleur</i>	155
3.2.1.1.	Conditions initiales, conditions aux limites et modèle	156
3.2.1.2.	Discrétisation des équations	158
3.2.1.2.1.	Les dérivées centrées.....	158
3.2.1.2.2.	Equations des bilans	159
3.2.2.	<i>Résultats de la modélisation et comparaison modélisation/expérience</i>	162
3.2.2.1.	Comparaison des températures longitudinales	163
3.2.2.2.	Comparaison des températures transversales	163
3.3.	MODELISATION THERMIQUE PAR LA METHODE DES ELEMENTS FINIS.....	164
3.3.1.	<i>Calcul par le code éléments finis ANSYS 5.6</i>	165
3.3.1.1.	Préprocesseur.....	167
3.3.1.2.	Processeur.....	167
3.3.1.3.	Postprocesseur.....	167
3.3.2.	<i>Modélisation 2D sans la source chimique</i>	168
3.3.2.1.	Equation de la chaleur	168
3.3.2.2.	Conditions initiales et conditions aux limites.....	169
3.3.2.3.	Modèle.....	171
3.3.2.3.1.	Maillage.....	172
3.3.2.3.2.	Propriétés physiques des matériaux	174
3.3.2.3.3.	Choix de l'élément fini.....	174
3.3.2.4.	Résultats de la modélisation	176
3.3.2.5.	Comparaison modélisation/expérience.....	176
3.3.3.	<i>Modélisation 2D avec la source chimique</i>	178
3.3.3.1.	Équation de la chaleur :	179
3.3.3.2.	Résultats de la source chimique intégrée en température.....	179
3.3.3.2.1.	Évolution de la température en fonction du temps.....	179
3.3.3.2.2.	Évolution longitudinale de la température	181
3.3.4.	<i>Modélisation 3D</i>	183
3.3.4.1.	Equation de la chaleur	183
3.3.4.2.	Conditions initiales et conditions aux limites.....	183
3.3.4.3.	Modèle, maillage et choix de l'élément fini.....	184
3.3.4.4.	Résultats	185
3.3.4.4.1.	Évolution de la température en fonction du temps.....	186
3.3.4.4.2.	Evolution longitudinale de la température	188

4. CONSEQUENCES DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE SUR LA MAITRISE DE LA MISE EN FORME DU MATERIAU COMPOSITE	190
4.1. MESURE EXPERIMENTALE DE LA PRESSION IN SITU AU COURS DU PROCEDE	190
4.1.1. <i>Technique de mesure par les fibres optiques</i>	191
4.1.1.1. Les fibres monomodes.....	192
4.1.1.2. Les fibres multimodes	192
4.1.1.3. Conditions opératoires et principe de la mesure.....	193
4.2. PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	195
4.3. DISCUSSION	198
4.3.1. <i>Température uniforme en tout point du matériau</i>	198
4.3.2. <i>Température décroissante suivant z</i>	200
4.3.3. <i>Température croissante suivant z</i>	202
4.3.4. <i>Température non uniforme en tout point du matériau</i>	203
5. CONCLUSION.....	206
CONCLUSION GENERALE.....	209
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	213
ANNEXE 1	223
ANNEXE 2	227
ANNEXE 3	235
ANNEXE 4	239

NOMENCLATURE

- Electromagnétisme

a : petit côté de l'applicateur (direction x)

b : grand côté de l'applicateur (direction y)

c : célérité de la lumière ou vitesse de propagation de la lumière dans le vide

\vec{E} : vecteur champ électrique

f_0 : fréquence d'utilisation

f_c : fréquence de coupure

\vec{H} : vecteur champ magnétique

k_0 : nombre d'onde $\left(k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)$

k_c : nombre d'onde de coupure $\left(k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} \right)$

P_0 : puissance incidente délivrée par le générateur

P_{diss} : densité volumique de puissance électrique convertie en chaleur

TE : Transverse Electrique

TM : Transverse Magnétique

v : vitesse de propagation de l'onde dans le diélectrique

WR340 : guide d'ondes rectangulaire de dimensions a = 86.36mm et
b = a / 2 = 43.18 mm

c : épaisseur du matériau diélectrique silicone/mica remplissant le moule de l'applicateur

d : épaisseur du matériau diélectrique silicone/verre remplissant le moule de l'applicateur

e : épaisseur du matériau composite silicone/verre remplissant le moule de l'applicateur

α : coefficient d'atténuation de l'onde

β : constante de phase $\left(\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g} \right)$

γ : constante de propagation de l'onde ($\gamma = \alpha + j\beta$)

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : constante diélectrique complexe ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)

ϵ' : permittivité diélectrique

ϵ'' : caractéristique d'absorption ou facteur de pertes diélectrique

λ_0 : longueur d'onde dans le vide

λ_c : longueur d'onde de coupure

λ_g : longueur d'onde dans un guide chargé

μ_0 : perméabilité du vide

μ : perméabilité du milieu

- Cinétique

DDA : dicyandiamide (durcisseur amine)

DGEBA : diglycidyléther du bisphénol A (résine époxyde)

ΔH_{res} : chaleur de réaction résiduelle

ΔH_T : chaleur totale de réaction

x : taux de conversion du mélange DGEBA/DDA

- Thermique

C_p : chaleur spécifique massique à pression constante

k_n : conductivité thermique dans la direction n

q_{chim} : terme source chimique

$q_{\mu o}$: terme source micro-ondes

ρ : masse volumique

τ : constante de temps

- Rhéologie

$K(T)$: caractéristique de l'écoulement

$p(z)$: pression hydrostatique

$\frac{dz}{dt}$: vitesse d'écoulement en z

ε : porosité

η : viscosité dynamique

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des matériaux composites est né de la volonté d'allier les qualités techniques au besoin d'allègement dans un même matériau, qui par la suite doit s'adapter aux solutions technologiques des problèmes à résoudre.

Un matériau composite résulte de l'association de deux matériaux différents aussi bien par leur forme que par leurs propriétés mécaniques ou chimiques pour tenter d'accroître leurs performances. Les deux constituants du composite sont la matrice et le renfort, qui en se combinant donnent un matériau hétérogène souvent anisotrope, c'est-à-dire dont les propriétés diffèrent suivant les directions. Les matériaux constituant le composite sont généralement choisis en fonction de l'application que l'on souhaite en faire par la suite. Les critères de choix peuvent être, par exemple, les propriétés mécaniques requises, la résistance à la chaleur ou à l'eau ? ou même la méthode de mise en œuvre.

Plus particulièrement, les matériaux composites à matrice organique et à renfort fibres de verre ou carbone trouvent de plus en plus d'applications dans la réalisation de pièces structurales de dimensions diverses dans de nombreux secteurs industriels tels que l'aéronautique (où l'utilisation de ces matériaux s'est imposée et ne cesse de croître rapidement), la construction automobile (pour réduire la consommation d'énergie ; en raison du coût élevé de ces matériaux, un effort particulier est fait en direction d'une réduction des coûts de fabrication), le bâtiment, l'industrie chimique, pétrochimique... Ces secteurs se sont tournés vers cette alternative pour leurs applications pour plusieurs raisons. En effet le remplacement des matériaux métalliques par ces matériaux composites a été motivé par l'allègement des structures à propriétés mécaniques égales voire supérieures à celles des pièces métalliques, le coût global modéré (matière première, mise en œuvre...).

Le procédé d'échauffement par irradiation micro-ondes concerne de nombreux secteurs industriels, parmi lesquels : l'agro-alimentaire, l'industrie des caoutchoucs et des plastiques (vulcanisation, polymérisation), la pharmacie (séchage de produits), le frittage de céramiques, le traitement de surface de polymères, la chimie de synthèse. Ce procédé est à présent amplement appliqué grâce à ses performances en termes de rapidité et d'amélioration de la qualité.

Pour bien mettre en évidence la caractéristique de temps, comparons le chauffage par hystérésis diélectrique avec le procédé « classique » de chauffage par

air chaud. Pour une meilleure comparaison, une simulation de ces deux procédés a été réalisée [1-3].

Le chauffage classique ou conventionnel est réalisé par circulation d'air chaud permettant le maintien d'une température de $T_0 = 100\text{ °C}$ à la surface de l'objet à élaborer. La densité de puissance est supposée nulle dans ce cas.

En ce qui concerne le chauffage par hystérésis diélectrique, une densité de puissance volumique de 1 W.cm^{-3} est prise en compte, la densité est considérée constante dans l'épaisseur de l'objet et tout au long du procédé. Puis l'on suppose l'objet placé dans un milieu de température ambiante $T_a = 20\text{ °C}$. Enfin, on considère que les propriétés du milieu restent constantes au cours de l'élévation de la température.

Les résultats de cette simulation sont présentés figure1 et figure 2.

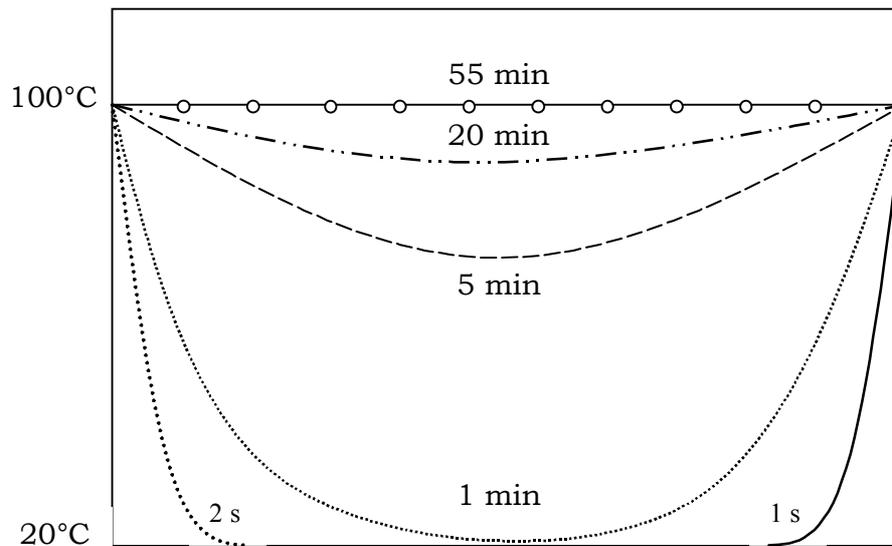


Figure1 : Profil de température obtenu par chauffage classique.

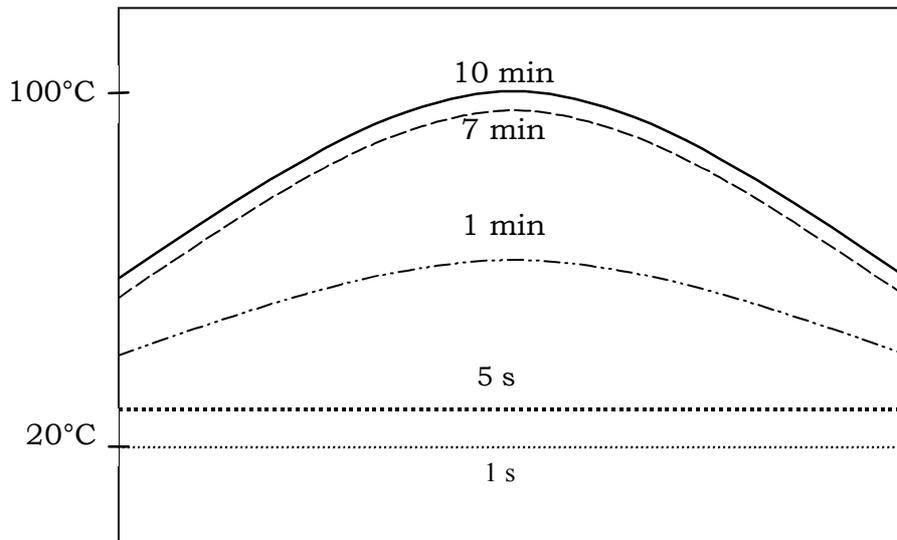


Figure2 : Profil de température obtenu par chauffage micro-ondes.

En comparant les résultats obtenus, il est clair que l'élévation de la température est beaucoup plus lente en chauffage classique puisqu'il faut attendre 55 min pour atteindre 100 °C. A puissance égale, en chauffage par pertes diélectriques, la montée en température se fait bien plus rapidement puisque dans ce cas il faut 10 min seulement pour atteindre la température de 100 °C. Ces valeurs peuvent varier suivant les propriétés du matériau à chauffer, puisque la constante de temps $\tau = \frac{L^2}{a}$ est fonction à la fois de la longueur de l'objet à chauffer (L) ainsi que de sa diffusivité thermique (a).

De plus on note que, sur les courbes de température obtenues (figures 1 et 2) à l'équilibre thermique, la température est uniforme et égale à la température de surface imposée dans le cas du chauffage classique, tandis que le profil thermique n'est pas uniforme pour le chauffage micro-ondes malgré une distribution homogène de la puissance. Ce phénomène est lié à la déperdition de chaleur en surface. Nous verrons ultérieurement qu'un choix judicieux du remplissage en matériaux diélectriques de l'applicateur permet d'obtenir le profil de température souhaité au sein du produit, avec deux sources d'alimentation micro-ondes.

L'élaboration de matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable nécessite généralement une étape de chauffage, c'est-à-dire un apport de chaleur au sein des pièces à élaborer contenues dans des moules fermés. Le chauffage conventionnel utilisé actuellement est réalisé à partir de la paroi chaude du moule. L'inconvénient majeur de ce procédé est la durée importante de l'opération pouvant

atteindre quelques heures. Cela provient d'une part de la faible conductivité thermique du matériau composite ne permettant pas un transfert facile de chaleur jusqu'au cœur du matériau, d'autre part de la forte thermodégradabilité de ce type de matériau limitant l'élévation des températures de surface. Par conséquent, le procédé d'élaboration par chauffage classique des composites à matrice thermodurcissable est limité par le temps caractéristique de la diffusion de la chaleur. L'utilisation du chauffage par hystérésis diélectrique a apporté la solution à cette limitation. En effet, par son action en volume, le procédé micro-ondes permet d'agir rapidement au cœur des matériaux mauvais conducteurs de chaleur (tels que les matrices organiques) sur quelques centimètres d'épaisseur. La rapidité du traitement, d'une durée de quelques minutes, provient de la mise en œuvre de puissances par unité de volume pouvant être très élevées sans risque de surchauffe de la surface du matériau, contrairement au procédé conventionnel.

Toutefois, la réduction de la durée de l'opération thermique est fonction de la mise en forme du matériau résultant du fluage de la matrice organique. Ce fluage de la matrice du matériau composite a principalement pour rôle de réduire les porosités consécutives à l'emprisonnement de bulles d'air lors de l'empilement des feuilles de composites préimprégnés dans le moule.

Initialement, nous nous sommes donc interrogés uniquement aux conséquences d'une transformation trop rapide de la matrice organique lors de la mise en forme du matériau composite, à savoir, à la façon dont s'effectue l'écoulement avec l'idée, non seulement, de quantifier cet écoulement, mais également d'étudier son influence sur la distribution de la pression ou vice versa. Les diverses expérimentations qui ont été réalisées par la suite, dans le but de comprendre la manière dont l'écoulement se met en place lors de cette mise en forme de la pièce, nous ont conduits à devoir prendre en compte un phénomène physique supplémentaire qui ne l'était pas initialement. Il s'agit du phénomène de filtration de la matrice réactive par le renfort fibreux, provoquant une séparation de phases.

Ainsi la problématique d'origine en a entraîné une autre, et tout cela nous a conduit aux interrogations suivantes :

- la réduction du temps d'élaboration d'une pièce en composite, liée au chauffage par hystérésis diélectrique, est-elle compatible avec le temps nécessaire à la mise en forme de la pièce ?

- qu'en est-il de la distribution spatiale de la viscosité $\eta(T)$ au sein du matériau chauffé avec un gradient thermique inversé par rapport au chauffage conventionnel ?
- peut-on ou doit-on réduire le temps de fluage de la matière ?
- si on opte pour la réduction du temps de fluage, comment doit-on procéder ?
- si réduction de ce temps thermique il y a, qu'en est-il de la matière qui diffuse ?

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une contribution sur l'étude des phénomènes rhéologiques se déroulant au cours du procédé et s'articule autour de trois grandes parties :

- 1) Le chapitre 1 concerne les analyses électromagnétique et chimique des conditions de mise en œuvre du chauffage par hystérésis diélectrique pour des objets en matériau composite à fibres de verre unidirectionnelles,
- 2) Le chapitre 2 traite les caractérisations physicochimiques de la matrice constituée d'une résine époxydique associée à un durcisseur diaminé, en fonction de la température et en fonction des paramètres de son écoulement ; ces caractérisations comprennent la mesure dynamique de la viscosité, la mesure de l'avancement de la réaction par DSC, les caractérisations diélectriques par la méthode des petites perturbations des cavités résonnantes, le contrôle de la composition des mélanges réactifs par GPC,
- 3) Le chapitre 3 concerne une étude thermique, aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan de la modélisation, ainsi que les conséquences de ces résultats sur le transfert de matière au cours du procédé. Dans cette partie on retrouve l'application de précédentes analyses à l'évolution du système physique permettant la transformation du matériau.

Ce travail de recherche aboutit à une synthèse de l'ensemble des paramètres physiques et de leurs interdépendances, pendant la mise en forme des matériaux et donc à la maîtrise du procédé.



CHAPITRE I : DESCRIPTION DU PROCEDE
D'ELABORATION SOUS MICRO-ONDES

1. INTRODUCTION

La maîtrise de l'élaboration de matériaux composites à matrice polymère fondée sur l'hystérésis diélectrique nécessite de connaître préalablement les matériaux composites. Cela exige une parfaite maîtrise de l'application de l'énergie micro-ondes. A la maîtrise de la propagation des ondes électromagnétiques s'ajoute l'aspect cinétique chimique du procédé (le matériau utilisé est à matrice thermodurcissable), qui a une influence significative sur le chauffage du matériau.

De plus, le procédé s'accompagne de l'application d'une contrainte de pression, qui a pour rôle de mettre en forme la pièce en composite. Par conséquent, une meilleure compréhension de la mise en forme des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable est important pour l'optimisation du procédé.

Ainsi après un rappel sur les renforts et matrices des matériaux composites ainsi que leurs propriétés, nous verrons la propagation des ondes électromagnétiques dans le guide d'onde, le dispositif expérimental, suivi d'une modélisation cinétique et enfin de la description du transfert de matière lors de la mise en forme du matériau composite.

2. LES MATERIAUX COMPOSITES

Il existe deux types de matériaux composites :

- les composites grande diffusion (GD)
- les composites hautes performance (HP)

Les composites GD, représentent 95 % des matériaux composites utilisés. En général, ce sont des plastiques armés ou des plastiques renforcés dont le taux volumique de renfort avoisine 30 %. Les principaux constituants de base sont les résines polyesters (95 % des résines thermodurcissables) avec des fibres de verre (plus de 99 % des renforts utilisés).

Les composites HP sont principalement utilisés dans l'aéronautique. Les renforts utilisés sont plutôt des fibres longues dont le taux de renfort est supérieur à 50 %. Contrairement aux composites GD, leurs propriétés mécaniques, résistance mécanique et rigidité, sont largement supérieures à celles des métaux. Les principaux constituants des matériaux composites sont résumés dans l'organigramme figure 1-1.

La maîtrise de l'élaboration de matériaux composites nécessite la connaissance des propriétés individuelles des constituants de base des matériaux.

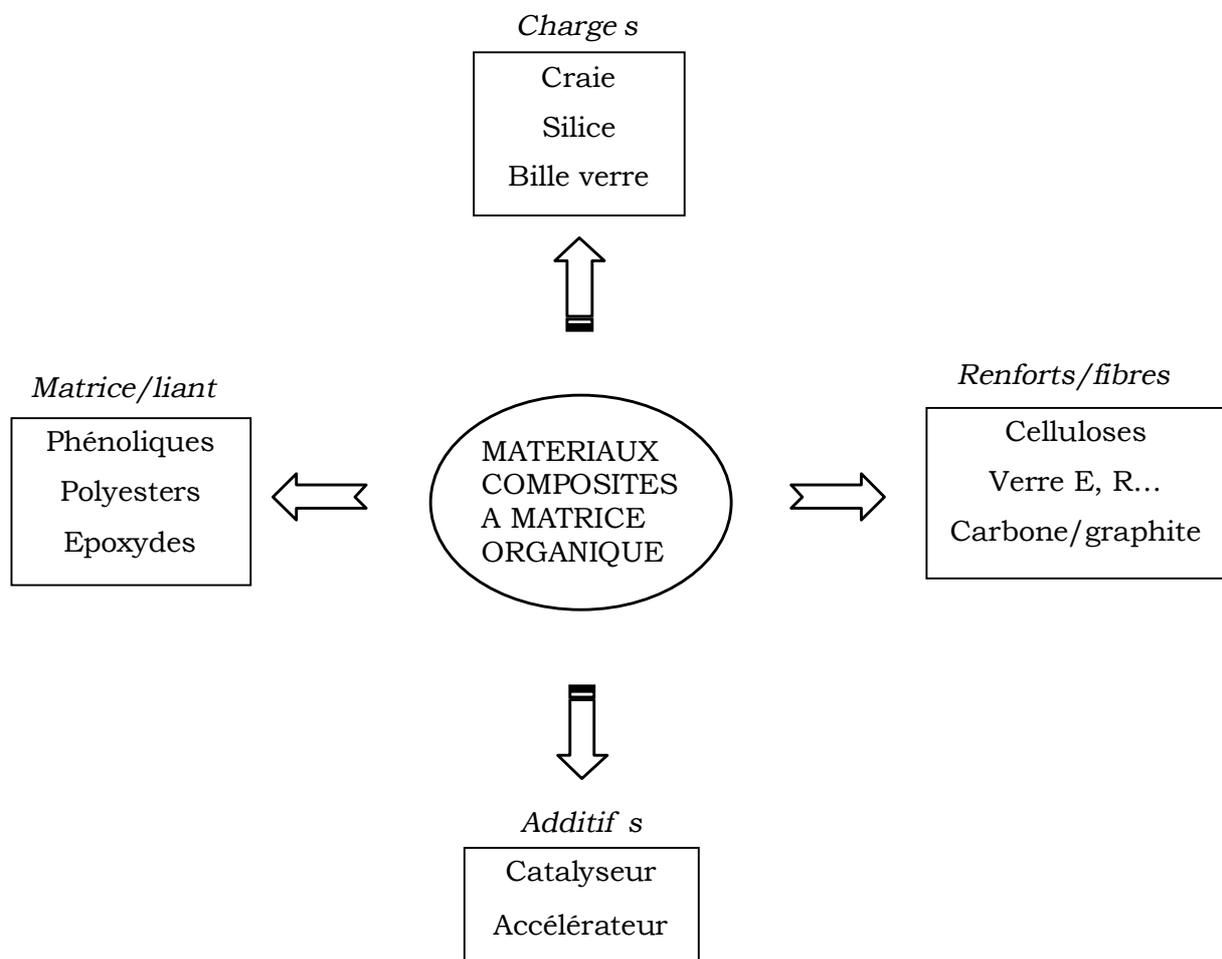


Figure 1 - 1 : Constituants des matériaux composites.

2.1. Les renforts

2.1.1. Généralités

Le renfort a pour rôle d'assurer la tenue mécanique du composite et est souvent de nature filamentaire : fibres organiques ou inorganiques.

Les fibres sont constituées par plusieurs centaines ou milliers de filaments de diamètres variant de 5 à 15 μm , ce qui permet de traiter les mèches sur des machines textiles.

Les différents types de renforts sont cités dans l'organigramme ci-dessous.

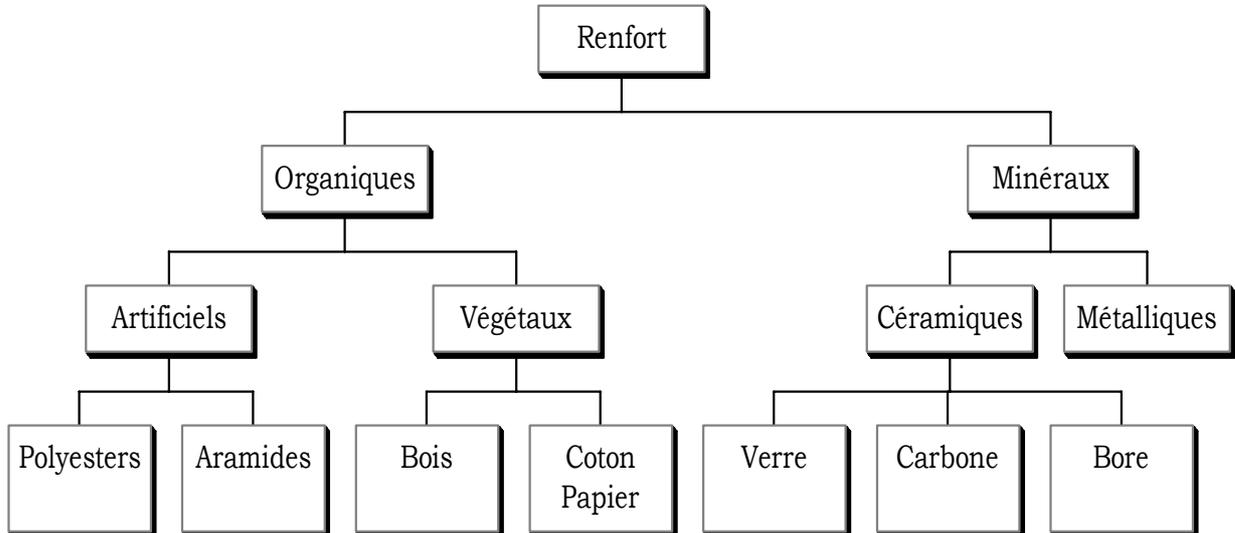


Figure 1 - 2 : Les différents types de renfort de base.

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques mécaniques de quelques renforts [1-1] :

Fibre	Densité (kg/dm ³)	Charge de rupture en traction (MPa)	Charge de rupture en compression (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'élasticité (MPa)	Diamètre du filament élémentaire (µm)
Verre E	2.54	3400	1200	4.8	73000	3 - 30
Verre R	2.48	4400	1300	5.4	86000	3 - 30
Aramide haut module	1.45	3100	500	1	130000	12
Carbone haut module	1.8	2200	1300	1.8	400000	7
Bore	2.63	3500	3500	0.8	400000	100 - 200

Tableau 1 - 1 : Caractéristiques de quelques renforts.

2.1.2. Les fibres de verre

Le verre possède une très bonne résistance à la rupture dépassant même celle de certains métaux. Cependant, le verre est un matériau très fragile du fait de sa forte sensibilité aux microfissures. Cette fragilité diminue lorsque le verre est sous forme de fibre puisque les microfissures sont moins nombreuses, ce qui lui confère de bonnes performances.

Il existe différents types de verre : le verre E, C, D, R ou S, qui sont obtenus suivant une composition différente du mélange de préparation, par conséquent, leurs propriétés diffèrent également.

Le verre E est employé pour la fibre de verre constituant le renfort du matériau composite faisant l'objet de ce travail.

2.2. Les matrices

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres^[1-2]. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique.

On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrice :

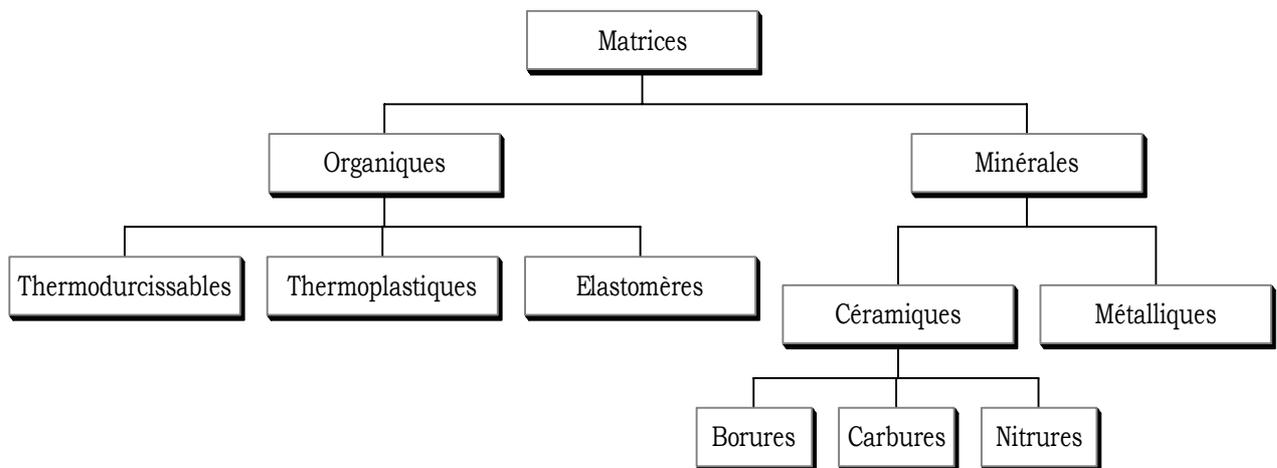


Figure 1 - 3 : Différentes familles de matrices.

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

Les résines thermodurcissables sont des polymères, qui, après un traitement thermique ou physico-chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en des produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois.

Les résines thermoplastiques, en revanche, peuvent être alternativement ramollies par chauffage et durcies par refroidissement dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. De plus ces résines présentent l'aptitude à l'état liquide de se mouler facilement par plasticité.

La matrice constituant le matériau composite de cette étude est une matrice thermodurcissable.

Une comparaison entre quelques caractéristiques des résines thermodurcissables et celles des résines thermoplastiques est présentée dans le tableau 1-2 :

<u>Critères essentiels</u>	Matrices thermoplastiques	Matrices thermodurcissables
Etat de base	Solide (prêt à l'emploi : polymérisé)	Liquide visqueux à polymériser
Stockage matière de base	illimité	Temps réduit (précautions à prendre)
Mouillabilité des renforts	difficile	aisée
Moulage	Chauffage (fusion + refroidissement de fixation)	Chauffage continu
Cycle	plus long (refroidissement)	court
<u>Critères spécifiques</u>		
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite	meilleure
Chute et déchets	recyclables	perdus

Tableau 1 - 2 : Caractéristiques des résines thermodurcissables et des résines thermoplastiques.

Il existe d'autres catégories de résines : les résines thermostables et les polymères thermoplastiques, dont l'usage reste spécifique et dont la fabrication dans les matériaux composite reste limitée.

Les résines thermostables sont caractérisées par des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (> 200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété se mesure en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000 h sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques.

Les élastomères sont caractérisés par une forte élasticité avec un module d'Young très faible.

2.3. Les matériaux composites structuraux

Les matériaux composites structuraux sont classés en trois catégories :

- les monocouches
- les stratifiés
- les sandwichs

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. La forme du renfort caractérise les différents types de monocouches. Le renfort peut être à fibres longues : ce sont les plis unidirectionnels (noté parfois UD), courtes ou à fibres tissées.

Les stratifiés sont constitués d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié.

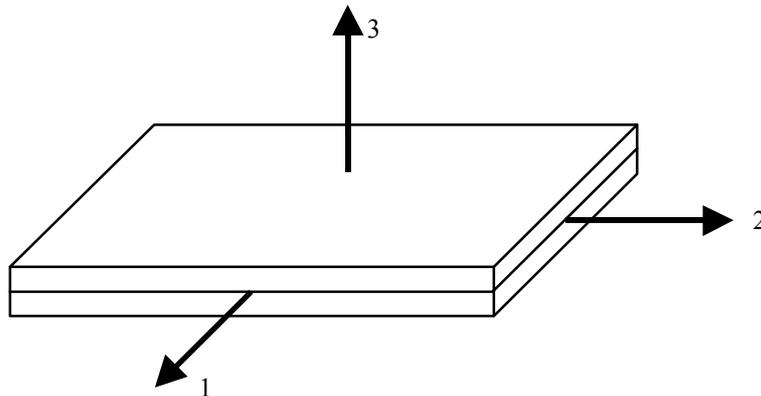


Figure 1 - 4 : Composite stratifié.

Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'obtenir des propriétés mécaniques spécifiques.

Les stratifiés peuvent être de trois types :

- 1) Equilibrés : le stratifié contient autant de couches orientées suivant la direction $+ \theta$ que de couches orientées suivant la direction $- \theta$
- 2) symétriques : les couches du stratifié sont disposées symétriquement par rapport à un plan moyen
- 3) orthogonaux : le stratifié comporte autant de couches à 0° que de couches à 90°

Les sandwichs sont des matériaux possédant deux peaux de grande rigidité et de faible épaisseur et renfermant un cœur de forte épaisseur et de faible

résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

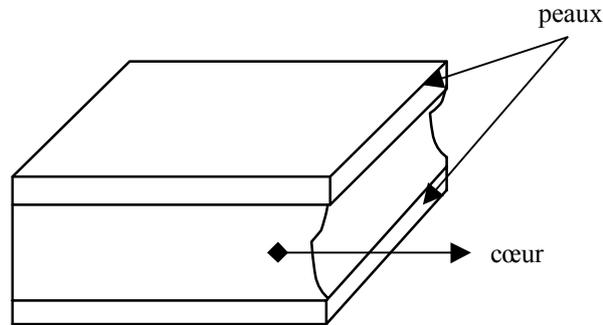


Figure 1 - 5 : Composite sandwich.

Les matériaux composites utilisés dans le cadre de ce travail sont uniquement des monocouches à fibres de verre longues unidirectionnelles associées à une matrice résine époxyde.

3. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE POLYMERRE

Les procédés de mise en œuvre de matériaux composites nécessitent trois étapes indispensables :

- 1) une étape d'association : l'imprégnation du renfort par la résine
- 2) une étape rhéologique de mise en forme de la pièce
- 3) une étape thermique de solidification du matériau : soit par refroidissement pour les matrices thermoplastiques, soit par polycondensation ou réticulation pour les matrices thermodurcissables (à température croissante)

Il existe différents procédés mais le plus utilisé est le procédé par moulage. Le moulage peut s'effectuer dans un moule à surface non fermée tel que le cas du moule ouvert (technique par contact, projection, ou pultrusion) ou à moule fermé (par exemple, injection de résine thermodurcissable associée à des fibres longues suivi d'une compression). Les principales opérations d'une mise en forme par moulage sont rappelées (figure 1-6).

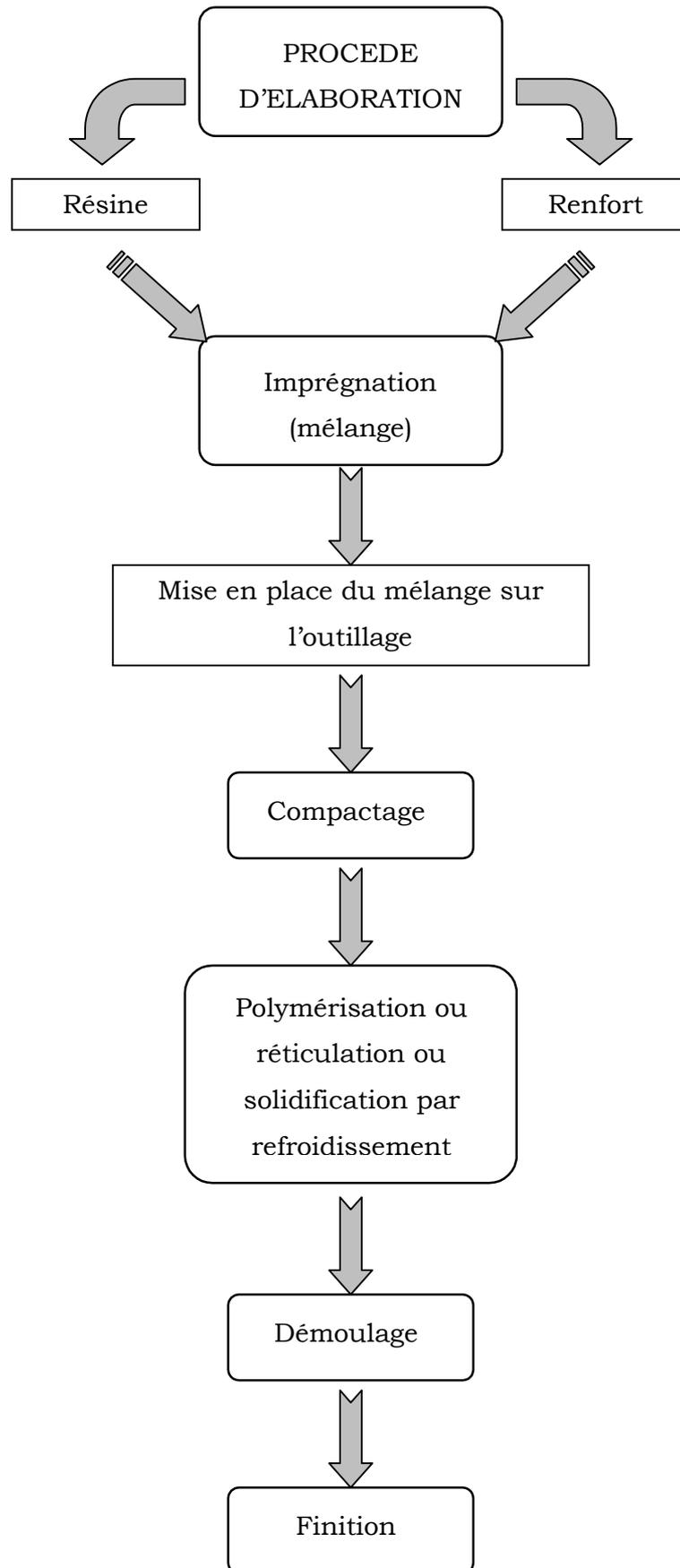


Figure 1 - 6 : Principales étapes d'un procédé par moulage.

La constitution du moule va dépendre du choix de la technique employée. Le choix de la technique à utiliser repose sur plusieurs paramètres dont voici quelques exemples :

- **la forme et la taille des pièces à élaborer**, car certains procédés se limitent à l'élaboration de pièces à géométrie simple uniquement.
- **la nature de la matrice du matériau composite**, qui doit être adaptée à la technique employée. Par exemple la résine thermodurcissable nécessite un outillage spécifique puisqu'elle implique des températures et une pression précises.
- **le nombre de pièces à élaborer**, qui détermine le coût de l'outillage. Pour une production en grande série (plusieurs milliers de pièces) généralement un moule métallique pouvant supporter de très nombreux cycles est employé. Pour des dizaines de pièces, un moule peu coûteux (en plâtre par exemple) peut convenir.
- **la qualité mécanique des pièces** : les pièces à fort taux de fibre ne s'obtiennent qu'avec certains procédés.

3.1. Procédés classiques et procédés micro-ondes

Il existe une multitude de procédés classiques donc nous citerons uniquement des procédés le plus couramment employés.

3.1.1. Procédés classiques

Le problème qui nous concerne est la mise en place de la matrice, qui conduit globalement à une mise en forme de la pièce. Cette mise en forme est tributaire de la distribution spatiale particulière de la température résultant des sources micro-ondes. Pour cette raison, nous avons classé les procédés en deux catégories suivant des critères de température et de contrainte de pression mécanique appliquée lors de la mise en œuvre.

Contrairement aux procédés à faible pression, les procédés à forte pression sont très mécanisés et sont utilisés pour les grandes séries.

De plus dans la première catégorie, la résine est mélangée au renfort pendant le moulage tandis que les matériaux utilisés pour les procédés de la deuxième catégorie sont déjà sous forme de préimprégnés.

1) Les procédés à faible pression à froid :

- **Moulage au contact** : le principe consiste à imprégner manuellement les renforts disposés dans un moule. Les résines employées sont rarement des résines époxy mais plutôt des résines polyesters. Cette technique est peu onéreuse et des pièces de formes quelconques peuvent être réalisées mais à cadence très faible.
- **Moulage par projection** : technologie similaire au moulage par contact mais les fibres coupées sont projetées au pistolet cette fois. La limite du procédé réside dans la qualité moyenne des pièces obtenues.

2) Les procédés à haute pression à chaud :

- **Injection de thermodurcissables BMC** (Bulk Molding Compound ou préimprégné en vrac). Procédé discontinu haute pression (de l'ordre de 100 bars). Les principales étapes sont : l'alimentation et dosage du compound, injection-pression, maintien et réticulation, puis éjection. Les avantages d'un tel procédé sont : la réalisation de grande série, le faible coût de la matière, le peu de finition. Les limites sont : la longueur et le taux des renforts et les propriétés mécaniques du composite obtenu.
- **Compression de thermodurcissables SMC** (Sheet Molding Compound ou préimprégnés en feuilles). Le principe consiste à déposer des feuilles de préimprégnés dans un contre-moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, réticulation puis éjection de la pièce. Les avantages sont : le coût de la matière, les propriétés thermiques et mécaniques. Les limites sont : l'aspect de la pièce obtenue, le dimensionnement des presses, et la finition.

- **Pultrusion** : est utilisée pour réaliser des matériaux composites à hautes performances industrielles. Les principales étapes sont : le tirage, la mise en forme et polymérisation de la matrice d'imprégnation. Les avantages sont : la production en continu, la possibilité de réaliser des pièces à section complexe, et d'avoir un taux de renfort élevé. Les limites sont la lenteur du procédé, et l'obtention, dans la très grande majorité des cas, de profilés droits à section constante.
- **Enroulement filamentaire** (ou bobinage) : technologie concernant les matériaux composites hautes performances. Le principe consiste à enrouler sous tension, des fibres continues préalablement imprégnées d'un liant, sur un mandrin tournant autour de son axe. Les avantages sont la disposition optimale des renforts dans le sens des efforts appliqués, les très bonnes propriétés mécaniques du fait d'un taux de fibres élevé (60 à 75 % en masse) et la possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses. Les limites sont l'obtention de pièces à formes uniquement convexes, les investissements importants.

Nous n'avons cité que quelques procédés jugés importants, mais bien sûr il en existe d'autres tels que : le drapage en autoclave, le thermoformage sous vide ou encore l'estampage...

3.1.2. Procédés d'élaboration à chauffage par hystérésis diélectrique

Les avantages (développés ultérieurement) offerts par le procédé micro-ondes, tels que la rapidité du chauffage en volume, a permis le développement de cette technologie pour les traitements des matériaux diélectriques, souvent mauvais conducteurs de la chaleur mais très bons capteurs de l'énergie électromagnétique. Cette dernière caractéristique est primordiale pour l'efficacité du procédé. C'est pourquoi la vulcanisation du caoutchouc est le secteur industriel qui a le plus bénéficié de la technique micro-ondes.

En effet, le caoutchouc est un matériau macromoléculaire comportant des charges de carbone, ce qui lui confère un très fort coefficient d'absorption diélectrique, le rendant très sensible à l'énergie électromagnétique.

Si des articles ou brevets [I-3, I-4, I-5, I-6, I-7, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12] traitent des procédés de transformation de matériaux macromoléculaires sous micro-ondes, peu prennent en compte le problème de fluage de la matrice polymère à travers le renfort fibreux, puisque l'aspect thermique est toujours privilégié. L'objectif pour nous est d'étudier le procédé d'élaboration par hystérésis diélectrique de matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable renforcés en fibres de verre, tant sur le plan de la thermique micro-ondes que sur l'aspect écoulement de la matrice au cours de la mise en forme de l'objet.

C'est pourquoi notre travail est une contribution à la compréhension des phénomènes thermiques et rhéologiques mis en jeu ainsi que les phénomènes liés à l'écoulement de la matière, ces deux types de phénomènes physiques étant couplés.

3.2. Couplages mis en œuvre au cours du procédé fondé sur l'hystérésis diélectrique

L'élaboration de matériaux composites verre/époxy avec chauffage par hystérésis diélectrique engendre un couplage entre le champ électromagnétique, la réaction physico-chimique, et la température et la viscosité du matériau traité (figure 1-7).

3.2.1. Couplages entre le champ électromagnétique, la température, et les réactions physico-chimiques au sein du matériau

La température joue un rôle important au cours du procédé. De plus elle intervient dans le terme source micro-ondes de l'équation de la chaleur par l'intermédiaire des caractéristiques diélectriques, ainsi que par l'amplitude du champ électrique qui se trouve être solution de l'équation de propagation des ondes (dans laquelle ces caractéristiques interviennent).

Les distributions spatiale et temporelle de la température sont solutions de l'équation de la chaleur composée d'un terme source micro-ondes et d'un terme source chimique liée à l'exothermicité de la réaction époxy/amine. La température, agissant sur les caractéristiques diélectriques du milieu, intervient sur le terme source micro-ondes dépendant de l'amplitude du champ électrique, solution de l'équation des ondes dans laquelle interviennent les caractéristiques diélectriques du milieu. De plus les paramètres thermophysiques tels que la conductivité thermique k , la chaleur spécifique massique C_p , présents dans l'équation de la chaleur, dépendent de la température. Il en est de même pour les autres paramètres physiques intervenant ou non dans l'équation physico-chimique comme la conversion chimique x , ou la viscosité η , traduisant la réponse du milieu à l'augmentation de la température, telle que la réaction chimique ou le changement d'état.

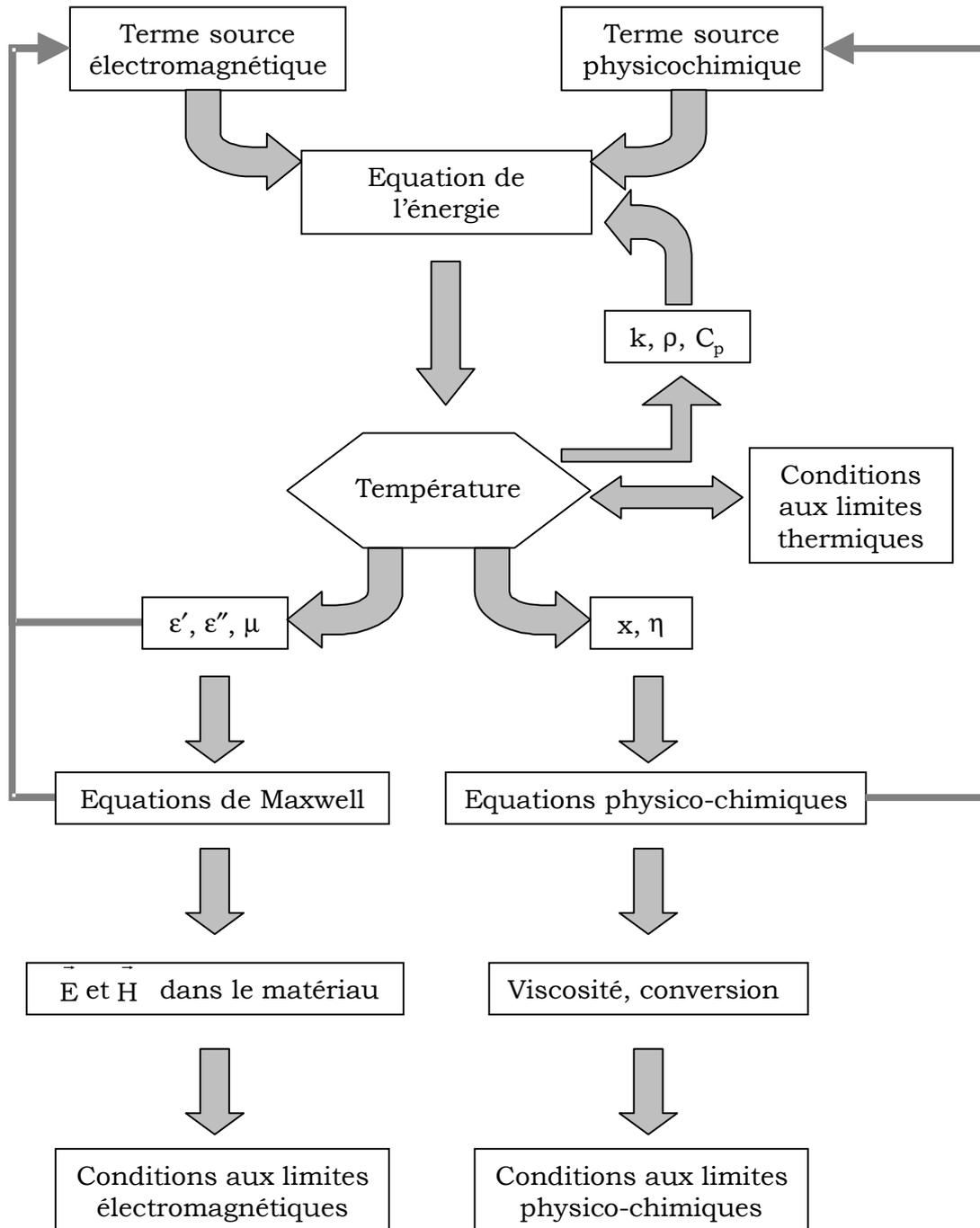


Figure 1 - 7 : Couplages lors de la mise en œuvre.

3.2.2. Couplages entre le matériau et son environnement thermique et physique

La température au sein du produit chauffé est obtenue par la résolution de l'équation de la chaleur à laquelle il faut ajouter les conditions aux limites. Ces conditions aux limites peuvent être des conditions d'échanges thermiques entre la

surface du matériau et son environnement (refroidissement en surface par exemple). Ainsi la température au sein du matériau résulte des transferts thermiques surfaciques liés aux conditions thermiques de l'environnement selon les lois de la diffusion de la chaleur.

La diffusion de la chaleur est un phénomène lent, contrairement à la propagation électromagnétique. De plus, quelques microsecondes suffisent à l'établissement de l'équilibre électrique de la relaxation diélectrique contrairement à l'équilibre thermique (quelques minutes à quelques heures suivant le matériau considéré et ses dimensions). Tout ceci nous amène à penser que malgré le couplage entre les phénomènes thermiques et électromagnétiques, ils ne présentent pas du tout la même évolution dans le temps.

C'est la raison pour laquelle, comme nous verrons par la suite, l'équation de la chaleur ainsi que l'équation de la cinétique chimique (représentant le phénomène physico-chimique) seront résolues en régime transitoire tandis que l'équation des ondes sera résolue en régime permanent.

La détermination du champ de température au sein du matériau élaboré sous micro-ondes nécessite la résolution de plusieurs équations :

- équations des ondes : équations de Maxwell
- équation de la cinétique chimique de la matrice thermodurcissable choisie
- équation de la chaleur

En effet, la résolution des équations de Maxwell pour des grandeurs physiques (caractéristiques diélectriques et profil thermique) du milieu fixées initialement permet d'accéder à la distribution du champ électrique au sein de l'applicateur. La connaissance de ce champ permet, par la suite, de calculer le terme source micro-ondes présent dans l'équation de la conduction. Puis s'ajoute le calcul du terme source d'origine chimique, qui s'obtient en résolvant l'équation de la cinétique chimique.

La résolution de l'équation de conduction de la chaleur va ainsi conduire à une nouvelle cartographie de la température. Cette nouvelle distribution de la température modifie les paramètres physiques initiaux du matériau chauffé, dépendant de la température. Ainsi un nouveau calcul du champ électrique, dépendant des grandeurs physiques du milieu, s'impose. Nous sommes donc en

présence d'une résolution en boucle imposée par la nécessité d'actualiser à chaque itération les grandeurs physiques thermodépendantes, dont est fonction le champ électrique.

4. CHAUFFAGE PAR HYSTERESIS DIELECTRIQUE

Dans le spectre des ondes électromagnétiques, les micro-ondes, appelées aussi hyperfréquences, se situent à la frontière entre les ondes électriques et les rayons optiques. Plus précisément, elles se trouvent entre les ondes hertziennes utilisées en radiocommunication et le spectre infrarouge. Leurs longueurs d'ondes varient du millimètre au mètre et les fréquences de 300 MHz à 300 GHz.

Pour éviter toute interférence avec les systèmes de télécommunication, des fréquences spécifiques de 915 et 2 450 MHz ont été attribuées par la législation mondiale aux applications micro-ondes. La fréquence fixe utilisée tout au long de ce travail sera égale à 2 450 MHz soit 2.45 GHz.

4.1. Propagation électromagnétique

La propagation électromagnétique étant régie par les équations de Maxwell, nous ferons donc un bref rappel de ces équations. Nous verrons ensuite les différences entre la propagation en espace libre et la propagation guidée ainsi que les conditions d'existence des modes de propagation.

4.1.1. Equations de Maxwell

Quatre quantités vectorielles décrivent les phénomènes électromagnétiques :

- 1) le champ électrique \vec{E} (volts par mètre)
- 2) l'induction électrique \vec{D} (coulombs par mètre carré)
- 3) le champ magnétique \vec{H} (ampères par mètre)
- 4) l'induction magnétique \vec{B} (webers par mètre carré)

Ces vecteurs sont dépendants et, pour un milieu diélectrique à pertes, de permittivité complexe $\tilde{\epsilon}$ (pour le vide $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi \cdot 10^9}$ F/m) et de perméabilité magnétique complexe $\tilde{\mu}$ (pour le vide $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$ H/m), ils sont liés par les relations suivantes :

$$\bullet \quad \vec{D} = \tilde{\epsilon} \vec{E} \quad (1.1)$$

$$\bullet \quad \vec{B} = \tilde{\mu} \vec{H} \quad (1.2)$$

Les équations de Maxwell, dont les champs électromagnétiques sont solutions, s'écrivent sous forme temporelle en tenant compte des équations (1.1) et (1.2) :

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\tilde{\mu} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} + \tilde{\epsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\text{div} \vec{D} = \rho_e \quad (1.5)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (1.6)$$

où \vec{J} est le vecteur densité de courant.

ρ_e est la densité de charges électriques libres (C/m^3)

Les équations fondamentales (1.3) et (1.4) résultent respectivement de la relation de Maxwell-Faraday et de la relation de Maxwell-Ampère. Les deux équations en divergence (1.5) et (1.6) représentent respectivement le théorème de Gauss et la caractéristique de l'induction magnétique (soumise à l'impossibilité de l'existence de charges magnétiques libres).

4.1.2. Équations de la propagation libre

Nous nous intéressons uniquement aux diélectriques non chargés électriquement ($\rho_e = 0$). Les équations de Maxwell, sous forme temporelle et en l'absence de densité de courant, sont les suivantes :

$$\overline{\text{rot}} \bar{\mathbf{E}} = -\bar{\mu} \frac{\partial \bar{\mathbf{H}}}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$\overline{\text{rot}} \bar{\mathbf{H}} = \bar{\varepsilon} \frac{\partial \bar{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\text{div} \bar{\mathbf{D}} = 0 \text{ soit } \text{div} \bar{\mathbf{E}} = 0 \text{ si } \bar{\varepsilon} \text{ est indépendant de } (x, y, z) \quad (1.9)$$

$$\text{div} \bar{\mathbf{B}} = 0 \text{ soit } \text{div} \bar{\mathbf{H}} = 0 \text{ si } \bar{\mu} \text{ est indépendant de } (x, y, z) \quad (1.10)$$

Ces équations représentent le cas le plus général de la propagation.

Les expressions des champs électrique et magnétique en régime harmonique (sinusoïdal) sont :

$$\bar{\mathbf{E}}(x, y, z, t) = \bar{\mathbf{E}}(x, y, z) e^{j\omega t} \quad (1.11)$$

$$\bar{\mathbf{H}}(x, y, z, t) = \bar{\mathbf{H}}(x, y, z) e^{j\omega t} \quad (1.12)$$

Les équations de Maxwell en régime harmonique, dans les mêmes conditions que précédemment, s'écrivent :

$$\overline{\text{rot}} \bar{\mathbf{E}} = -j\omega \bar{\mu} \bar{\mathbf{H}} \quad (1.13)$$

$$\overline{\text{rot}} \bar{\mathbf{H}} = j\omega \bar{\varepsilon} \bar{\mathbf{E}} \quad (1.14)$$

$$\text{div} \bar{\mathbf{E}} = 0 \quad (1.15)$$

$$\text{div} \bar{\mathbf{H}} = 0 \quad (1.16)$$

Dans le cas d'une propagation dans le vide, les valeurs de permittivité et de perméabilité sont celles du vide : $\mu = \mu_0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0$

Les équations de propagation s'obtiennent en prenant le rotationnel des équations (1.3) et (1.4) et en tenant compte des relations suivantes :

$$\overline{\text{rot rot } \vec{E}} = \overline{\text{grad}(\text{div } \vec{E})} - \overline{\Delta \vec{E}} = -\overline{\Delta \vec{E}} \text{ car } \text{div } \vec{E} = 0 \text{ d'après l'équation (1.15)}$$

$$\overline{\text{rot rot } \vec{H}} = \overline{\text{grad}(\text{div } \vec{H})} - \overline{\Delta \vec{H}} = -\overline{\Delta \vec{H}} \text{ car } \text{div } \vec{H} = 0 \text{ d'après l'équation (1.16)}$$

Ainsi pour un régime temporel nous obtenons deux équations de propagation en \vec{E} et \vec{H} :

$$\Delta \vec{E} - \tilde{\mu} \tilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.17)$$

$$\Delta \vec{H} - \tilde{\mu} \tilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.18)$$

et pour un régime harmonique ces équations prennent les formes suivantes :

$$\overline{\Delta \vec{E}} - \tilde{\mu} \tilde{\epsilon} \omega^2 \vec{E} = 0 \quad (1.19)$$

$$\overline{\Delta \vec{H}} - \tilde{\mu} \tilde{\epsilon} \omega^2 \vec{H} = 0 \quad (1.20)$$

où Δ est le laplacien vecteur.

Sachant que la constante de propagation complexe \tilde{k} est définie telle que $\tilde{k} = \omega \sqrt{\tilde{\epsilon} \tilde{\mu}}$, les précédentes équations de propagation s'écrivent alors :

$$\Delta \vec{E} + \tilde{k}^2 \vec{E} = 0 \quad (1.21)$$

$$\Delta \vec{H} + \tilde{k}^2 \vec{H} = 0 \quad (1.22)$$

Pour un milieu sans pertes diélectriques et magnétiques on a :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \mu_r}} = \lambda f \quad (1.23)$$

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi f}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.24)$$

avec λ la longueur d'onde, v la vitesse de propagation de l'onde, f la fréquence, ϵ_r et μ_r respectivement la permittivité et la perméabilité relatives du milieu.

4.1.3. La propagation guidée

En propagation guidée, les ondes se propagent dans des structures métalliques guidantes appelées guide d'ondes. En propagation libre, l'onde se propage dans l'espace libre non limité, ce qui entraîne une dispersion de l'énergie donc une impossibilité de mise en œuvre de traitements thermiques de matériaux dans ce cas. L'utilisation d'un guide d'onde lors de l'élaboration du matériau est donc d'usage car, contrairement à la propagation libre, en propagation guidée il n'y a pas de dispersion d'énergie sur les surfaces d'ondes, ainsi le bilan d'énergie est supérieur à celui obtenu en propagation libre. Cette augmentation du rendement énergétique provient du fait que l'énergie est confinée à l'intérieur des limites des « structures guidantes » en question, plus couramment appelées « applicateurs d'énergie » ou simplement « applicateurs ».

Un « applicateur » se compose d'une enveloppe métallique qui entoure généralement un remplissage diélectrique et constitue une structure dans laquelle les ondes électromagnétiques se propagent. Par simplification mathématique, ne seront prises en compte que les propagations suivant la direction Oz, orthogonale à la section transversale de l'applicateur, que nous supposons de forme rectangulaire, comme les guides d'onde utilisés dans notre cas et qui sont de section rectangulaire.

Les conditions aux limites sont essentielles et définissent les conditions d'existence des champs \vec{E} et \vec{H} sur les parois métalliques du guide. Par définition les conditions aux limites à la surface d'un métal, supposé conducteur parfait, sont :

- l'existence d'un champ électrique normal ou nul aux parois
- l'existence d'un champ magnétique tangentiel aux parois de l'applicateur

4.1.3.1. Constante de propagation guidée

Les équations (1.21) et (1.22) donnent les équations d'ondes. Pour que les solutions harmoniques restent valides, le coefficient \tilde{k}^2 doit rester positif, sinon les solutions ne seraient plus sinusoïdales mais décroissantes exponentiellement. Dans une structure à propagation guidée les composantes des champs électrique et magnétique se décomposent en deux parties longitudinale et transversale suivant :

$$\vec{E} = \vec{E}_{\text{long}} + \vec{E}_{\text{trans}} \quad (1.25)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_{\text{long}} + \vec{H}_{\text{trans}} \quad (1.26)$$

L'équation différentielle de la propagation se décompose donc en deux équations différentielles dont l'une correspond à la composante longitudinale et l'autre à la composante transversale.

Lors d'une propagation dans un applicateur rectangulaire, l'équation d'onde donnée équation (1.21) devient dans un système de coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} + k^2 E_z = 0 \quad (1.27)$$

Une résolution analytique à l'aide de la méthode de séparation des variables^[1-13], permet de déterminer les solutions des équations de propagation. D'après cette méthode, les solutions de l'équation (1.21) sont de la forme :

$$E_z = A(x)B(y)C(z) \quad (1.28)$$

en substituant l'équation (1.28) dans l'équation (1.27), puis en divisant par E_z on obtient :

$$\frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{1}{B} \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} + \frac{1}{C} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + k^2 = 0 \quad (1.29)$$

Sachant que les trois premiers termes de l'équation ne possèdent qu'une seule coordonnée et que chaque coordonnée est indépendante des deux autres alors on peut poser les relations suivantes :

$$\frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = -k_x^2 \quad (1.30)$$

$$\frac{1}{B} \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} = -k_y^2 \quad (1.31)$$

$$\frac{1}{C} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -k_z^2 \quad (1.32)$$

où k_x , k_y , et k_z sont des constantes indépendantes des coordonnées x , y , z du point considéré.

Nous obtenons par la suite les trois équations à variables séparées :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + k_x^2 A = 0 \quad (1.33)$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial y^2} + k_y^2 B = 0 \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + k_z^2 C = 0 \quad (1.35)$$

dont les constantes doivent satisfaire l'équation de séparation :

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 \quad (1.36)$$

En posant $k_c^2 = k_x^2 + k_y^2$, traduisant la propagation dans le plan transversal, on retrouve la définition de la constante de propagation guidée :

$$k^2 = k_c^2 + k_g^2 \quad (1.37)$$

avec k_c la constante de coupure, et k_g la constante de propagation guidée (elle-même égale à k_z), telle que pour $k = k_c$ la constante de propagation longitudinale k_g est nulle.

La propagation guidée est donc la superposition d'une propagation longitudinale de constante k_g suivant l'axe z , et d'une propagation transversale de constante k_c dans le plan $(x, 0, y)$.

4.1.3.2. Conditions de propagation guidée

Les solutions de l'équation de propagation dépendent des conditions aux limites imposées dans les différentes directions du système. Il existe ainsi différents types de solutions correspondant à des situations physiques différentes. Ces différentes solutions dépendent essentiellement de la nature de la constante de propagation \tilde{k} , qu'elle soit réelle, imaginaire ou complexe. L'argument de ces solutions est complexe $j\tilde{k}$, et se décompose en deux parties de la manière suivante^[I-14] :

- la partie réelle α correspond à l'atténuation de l'amplitude de l'onde au cours de la propagation au sein du milieu
- la partie imaginaire β marque le caractère propagatif de la solution

Nous en déduisons alors la constante de propagation longitudinale :

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (1.38)$$

Par définition, l'onde se propage suivant Oz avec une constante k_g , donc d'après l'équation (1.37) son expression est :

$$k_g^2 = k^2 - k_c^2 \quad (1.39)$$

Suivant les valeurs de k_c , différents types de comportement sont envisageables^[I-15].

Les trois cas de figure suivants peuvent se présenter :

- 1) $k > k_c$, alors $k_g = \sqrt{k^2 - k_c^2}$ est un nombre réel.

Les solutions sont purement propagatives, c'est-à-dire que les ondes se propagent dans le guide avec une constante k_g sans subir d'atténuation.

2) $k = k_c$, alors $k_g = 0$

La solution est à la coupure, c'est-à-dire que le régime de propagation est nommé régime de coupure. De ce fait, il n'y a aucune propagation ou atténuation suivant Oz. Les champs vibrent en phase suivant cette direction, la propagation se fait uniquement dans le plan transversal du guide.

3) $k < k_c$, alors $k_g = \pm j\sqrt{k^2 - k_c^2}$ est un nombre imaginaire pur.

La solution est une fonction exponentielle décroissante en $\exp(-\alpha z)$, c'est-à-dire que les ondes s'atténuent exponentiellement en fonction de la distance z parcourue dans l'applicateur. Les ondes sont appelées des ondes évanescentes. Il s'agit du phénomène à l'origine de la mauvaise réception des ondes de basse fréquence (radio ou téléphoniques par exemple) dans les tunnels.

En somme, les différents types de propagation des ondes que l'on peut rencontrer sont les ondes purement propagatives ou propagatives avec atténuation due aux pertes diélectriques, ou stationnaires ou évanescentes. Ces types de propagation dépendent d'une fréquence de coupure notée f_c définie par :

$$f_c = v \frac{k_c}{2\pi} = \frac{v}{\lambda_c} \quad (1.40)$$

avec v la vitesse de l'onde en espace libre et λ_c la longueur d'onde de coupure.

Une onde électromagnétique se propage dans un guide d'onde seulement si $k_g^2 > 0$, donc si k_g est réel, ce qui revient à dire si sa fréquence d'émission, dans notre cas : la fréquence du rayonnement micro-ondes, est supérieure à la fréquence de coupure f_c . En raisonnant sur les longueurs d'ondes, cela revient à dire qu'il y a propagation si la longueur d'onde d'émission est inférieure à la longueur d'onde de coupure.

La longueur d'onde est définie par : $\lambda_g = \frac{2\pi}{k_g}$.

Elle peut aussi être déterminée par l'équation (1.37), dont l'équation équivalente en longueur d'onde est l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{\lambda_0^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2} \quad (1.41)$$

d'où l'expression finale : $\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}$ (1.42)

dans la situation la plus simple.

De même, on remarque que la constante de coupure élevée au carré est positive, donc d'après la relation suivante :

$$k_c^2 = k^2 - k_g^2 \quad (1.43)$$

Pour que ce soit le cas, la constante de propagation en espace libre doit être supérieure à celle dans un applicateur, ce qui équivaut au fait que la longueur d'onde guidée dans un applicateur est toujours supérieure à la longueur d'onde en espace libre.

Comme la fréquence de coupure, la longueur d'onde de propagation dépend des dimensions de la section droite du guide, du matériau diélectrique remplissant le guide (c'est-à-dire de la vitesse des ondes puisque $v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$), enfin de la fréquence de l'onde mise en œuvre.

4.1.3.3. Modes de propagation

Lorsqu'une onde se propage au sein d'un guide d'ondes, les multiples réflexions d'ondes sur les parois internes entraînent des distributions particulières des champs électromagnétiques. Ces distributions des champs résultant de la nécessité de satisfaire les conditions aux limites sur les parois du guide sont appelées modes de propagation.

La propagation en espace libre s'effectue suivant le mode transverse électromagnétique noté TEM, ce qui signifie avec des vecteurs champs électriques et magnétiques uniquement transverses.

La propagation d'une onde dans un guide, en revanche, peut s'effectuer de trois façons :

- seul le champ électrique est transverse, ces modes sont appelés transverses électriques notés TE, définis tels que $E_z = 0$
- seul le champ magnétique est transverse, ces modes sont appelés transverses magnétiques notés TM, définis tels que $H_z = 0$
- ni le champ électrique ni le champ magnétique ne sont transverses, ces modes sont appelés modes hybrides notés HEM

Suivant le système de coordonnées associé à la géométrie du milieu, ainsi que les conditions aux limites imposées par la structure guidante, les équations de propagation en \vec{E} et \vec{H} peuvent être résolues. Les solutions obtenues sont des solutions discrètes, dépendant chacune des couples de valeurs entières m et n qui les caractérisent.

Les distributions des champs électromagnétiques seront alors décrites selon les modes $TE_{m,n}$, $TM_{m,n}$ ou $HM_{m,n}$. Les indices m et n indiquent respectivement le nombre de demi-sinusoïdes que forment les champs \vec{E} et \vec{H} , le long du grand et du petit côté (m pour x et n pour y). Ces modes sont caractérisés par une fréquence de coupure $(f_c)_{m,n}$ définie équation (1.40).

Les modes de propagation permettent de véhiculer dans l'applicateur la puissance délivrée par le générateur. L'existence ou non d'un mode de propagation dans un guide va dépendre des conditions de propagation suivantes :

- si $f_0 > (f_c)_{m,n}$ ou $\lambda_0 < (\lambda_c)_{m,n}$: propagation des modes $TE_{m,n}$ et $TM_{m,n}$
- si $f_0 < (f_c)_{m,n}$ ou $\lambda_0 > (\lambda_c)_{m,n}$: pas de propagation des modes $TE_{m,n}$ et $TM_{m,n}$

avec f_0 et λ_0 respectivement la fréquence et la longueur d'onde de travail, c'est-à-dire du rayonnement émis par le générateur micro-ondes.

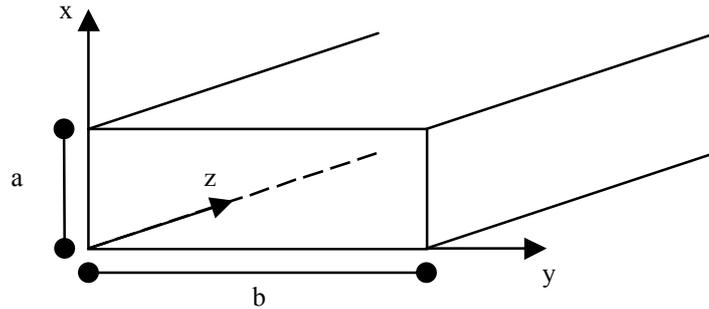


Figure 1 - 8 : Applicateur à section rectangulaire.

Pour un applicateur rectangulaire (figure 1-8), le mode $TE_{0,1}$ est appelé mode fondamental car il possède la plus basse fréquence de coupure. (figure 1-9).

Pour un applicateur vide ou chargé par un seul matériau diélectrique de permittivité ϵ , les composantes électriques pour le mode $TE_{0,1}$ se réduisent à la composante E_x : fonction sinusoïdale de y .

La fréquence de coupure pour un mode $TE_{m,n}$ s'écrit :

$$(f_c)_{TE_{m,n}} = \frac{v}{2} \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} \quad (1.44)$$

donc pour le mode $TE_{0,1}$ cette expression prend la forme suivante :

$$(f_c)_{TE_{0,1}} = \frac{v}{2a} \quad (1.45)$$

car $m = 0$ et $n = 1$

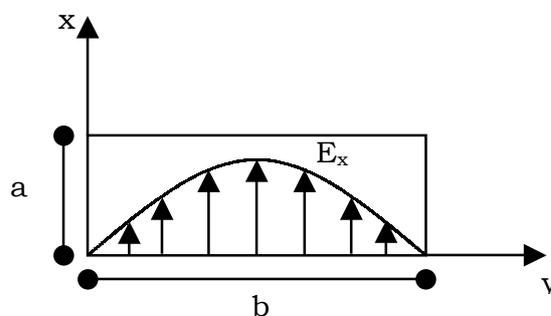


Figure 1 - 9 : Distribution du champ électrique pour le mode $TE_{0,1}$.

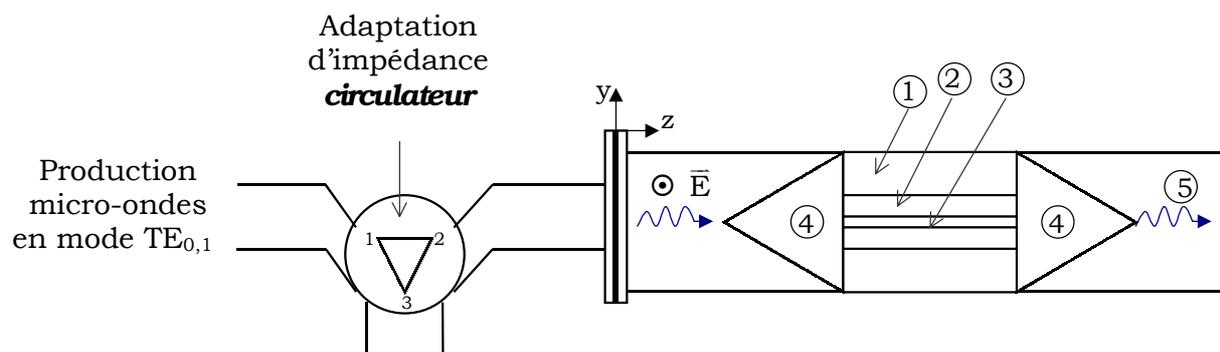
4.2. Le dispositif micro-ondes et sa conception

4.2.1. Equipements micro-ondes

Trois éléments principaux constituent le dispositif micro-ondes :

- le générateur équipé d'un tube magnétron qui transforme l'énergie électrique en énergie micro-ondes
- les éléments d'adaptation
- l'applicateur, où le matériau à traiter est placé

Ces éléments sont représentés figure 1-10.



❶ diélectrique silicone/verre

❷ diélectrique silicone/mica

❸ matériau composite verre/époxy

❹ adaptations diélectriques en biseaux

❺ absorption totale de l'onde

Figure 1 - 10 : Représentation conceptuelle du dispositif.

4.2.1.1. Générateur

Le constituant principal du générateur micro-ondes est le magnétron. Le rôle du magnétron est de produire une tension électrique alternative à la fréquence de 2 450 MHz servant à alimenter une antenne. Le magnétron, en général de structure cylindrique, est un tube constitué comme une diode classique. Il comporte une cathode centrale, qui émet des électrons, et une anode concentrique externe percée de cavités résonnantes.

Un champ électrique de direction radiale est appliqué entre l'anode et la cathode. Un champ magnétique uniforme de direction parallèle à l'axe du tube est créé, par des aimants ou bobines. La cathode émet des électrons qui sont accélérés par le champ électrique suivant des trajectoires radiales vers l'anode. L'association des deux champs électrique et magnétique confère aux électrons un mouvement de giration. Ce mouvement provoque la résonance électrique des cavités, et comme les cavités de l'anode sont couplées, cette résonance est transmise à une antenne placée dans l'une des cavités, et reliée au milieu extérieur, ce qui permet d'émettre la puissance électromagnétique.

La fréquence et la puissance émises par l'antenne du magnétron dépendent de paramètres dimensionnels, de paramètres électriques et de paramètres magnétiques. Ainsi un générateur micro-ondes est caractérisé par la puissance émise par l'antenne du magnétron et la fréquence de l'onde émise ainsi que la puissance qu'elle transporte suivant le régime de propagation dans le volume entourant l'antenne.

4.2.1.2. Eléments d'adaptation et de mesure

4.2.1.2.1. Guide d'ondes rectangulaire

Le rôle du guide d'ondes est d'assurer le transport des ondes. Le guide utilisé est un guide standard WR340 dont les dimensions de la section transversale sont les suivantes : 43.18 mm pour le petit côté noté a, et 86.36 mm pour le grand côté noté b, section telle que seul le mode fondamental TE_{01} se propage à la fréquence de 2.45 GHz. Pour un tel guide on a $\lambda_g = 170$ mm environ.

4.2.1.2.2. L'isolateur

L'isolateur est l'ensemble formé par les deux éléments suivants : le circulateur et la charge à eau.

Le circulateur est placé entre la source micro-ondes et le circuit d'utilisation, et sert à protéger le magnétron des réflexions d'ondes, tout en ne perturbant pas l'onde incidente émise par le magnétron en direction du matériau à traiter. Il est constitué d'un noyau de ferrite à aimantation permanente.

Le circulateur, dont la structure est en forme d'un té, sert de sens giratoire pour l'onde, c'est-à-dire que l'onde incidente située dans une des trois voies se retrouve dans une seule des deux autres voies restantes.

La charge à eau est utilisée dans le but d'assurer un régime d'ondes progressives au sein de l'applicateur micro-ondes. Son rôle est d'empêcher une réflexion de l'onde, donc l'établissement d'un régime d'onde stationnaire, par une absorption totale d'une éventuelle énergie résiduelle en bout d'applicateur. C'est pourquoi souvent les applicateurs se terminent par une charge à eau.

Généralement, l'association du circulateur à une seconde charge absorbante, telle qu'une charge à eau, est utilisée dans le cas où le matériau présente une trop forte réflexion. De cette façon, l'onde réfléchie vers le générateur est déviée par la ferrite puis absorbée totalement par la charge à eau.

4.2.1.2.3. Le coupleur directif

Le coupleur directif permet la mesure précise de la puissance véhiculée par l'onde dans un circuit micro-ondes. La méthode consiste à dévier une faible partie de la puissance électromagnétique par prélèvement de celle-ci par une antenne reliée à un bolomètre, lui-même relié à un wattmètre. Par exemple pour mesurer la puissance véhiculée par l'onde arrivant en 1 et sortant en 2, une très faible partie de cette puissance (1/1 000 000 précisément) sera prélevée par l'antenne puis mesurée à l'aide du wattmètre.

4.2.1.3. L'applicateur

L'applicateur est l'élément essentiel du dispositif car il permet le transfert de l'énergie électromagnétique provenant du générateur au sein du matériau à traiter. Sa conception dépend non seulement de la nature, de la forme, et des dimensions

des produits à traiter mais aussi de la fréquence de travail ainsi que de la puissance mise en œuvre.

Il existe deux types d'applicateurs : les applicateurs monomodes et les applicateurs multimodes.

Un applicateur monomode est défini par un seul mode de propagation transportant la puissance. Un applicateur multimode, comme son nom l'indique, est caractérisé par un nombre de modes de propagation important. L'apparition de plusieurs modes de propagation provient de l'augmentation des dimensions de l'applicateur. De ce fait, la propagation des ondes devient complexe et variée. Généralement, les enceintes multimodes sont employées pour les grands volumes, dans le but d'obtenir une certaine distribution des points à champ fort.

La propagation des ondes peut s'y faire suivant différents régimes :

- **Régime d'ondes stationnaires** : ce régime est défini par des nœuds (points à champ nul) ou ventres (zones à champ fort) d'énergie séparés d'une longueur constante et égale à $\lambda_g/4$. Le matériau à élaborer est placé dans un ventre d'énergie où le champ électrique est maximal. Ce mode de traitement est tout à fait adapté aux objets de faible volume.
- **Régime d'ondes progressives** : ce régime est caractérisé par une charge terminant le circuit micro-ondes empêchant toute réflexion d'ondes. Dans ce cas, la puissance véhiculée par l'onde le long de l'applicateur contenant le produit à traiter décroît exponentiellement du fait de l'absorption de l'énergie par le produit.

4.2.2. Conception du dispositif

Le but recherché est l'obtention d'une pièce en composite chauffée de façon uniforme et en un temps réduit comparé au procédé conventionnel. Nous verrons comment et par quels moyens expérimentaux il est possible d'atteindre cette uniformité finale du champ de température.

4.2.2.1. Sélection du mode de propagation fondamental

Le mode fondamental $TE_{0,1}$ d'un applicateur parallélépipédique donne les volumes à distribution spatiale du champ électrique les plus significatifs et les plus uniformes. En effet, si nous distinguons les trois directions de l'espace, dans la direction Ox correspondant à l'indice 0 du mode, le vecteur champ électrique, possède une amplitude constante. Dans la direction y , l'amplitude du champ électrique suit une loi en sinusoïdale à un seul maximum^[1-16]. Enfin, dans la dernière direction z , l'amplitude du champ électrique suit généralement une atténuation exponentielle du fait de l'absorption d'énergie dans la direction de propagation comme nous le verrons en détails ultérieurement. Pour maintenir ce mode fondamental au sein de l'applicateur et éviter que les modes d'ordre supérieur ne soient excités, le moule est constitué de matériaux diélectriques spécifiques dont les propriétés sont spécifiées par la suite.

4.2.2.2. Chargement diélectrique de l'applicateur

L'applicateur est rempli d'un moule dont le diélectrique central est un composite silicone/mica (car de permittivité voisine du matériau à traiter, ayant une excellente tenue à la chaleur, ainsi qu'une grande résistance mécanique), et le diélectrique extérieur un composite silicone/verre. Pour un meilleur traitement, on place le matériau au milieu de l'applicateur où le champ électrique est maximum.

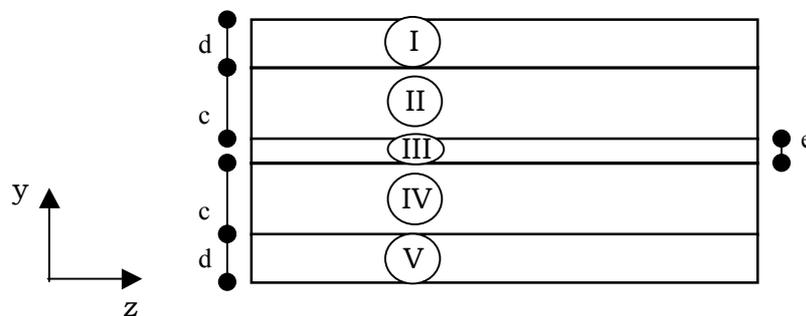


Figure 1 - 11 : Remplissage du moule diélectrique.

Les couches d'épaisseur « d » sont des matériaux diélectriques silicone/verre, les couches d'épaisseur « c » sont des diélectriques silicone/mica et enfin le matériau central d'épaisseur « e » est le matériau composite. De ce fait, ce dernier est placé au centre du moule où le champ électrique est maximum.

4.2.2.3. Adaptation des interfaces

Les ondes électromagnétiques existent dans différents modes suivant l'appareil utilisé. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous distinguons deux régimes de propagation d'ondes, le régime d'ondes stationnaires et le régime d'ondes progressives. Le premier régime est caractérisé par des ventres et des nœuds correspondant à un champ électrique maximum et nul respectivement, par conséquent un champ non uniforme. Pour avoir un traitement uniforme au sein du matériau, il faut éviter le régime d'ondes stationnaires, c'est-à-dire éviter les multiples réflexions d'ondes au sein du matériau composite et du moule, conduisant à une superposition de train d'ondes.

Cette réflexion d'ondes est d'autant plus importante que la valeur de la permittivité du milieu est élevée. De plus la réflexion dépend de l'angle d'incidence des ondes, ce qui se traduit par la nécessité de construire des structures électromagnétiques spécifiques.

Outifa [1-23] a étudié ce phénomène de réflexion d'ondes aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du moule, dans le but de réduire la puissance réfléchie, à l'aide d'un choix convenable de la géométrie des deux transitions diélectriques adaptées en biseaux (saillants ou rentrants) à l'entrée et à la sortie du guide d'ondes (figure 1-10). Les résultats ont révélé, d'une part, que les biseaux rentrants donnent de meilleurs résultats théoriques par rapport aux biseaux saillants. D'autre part, ces mêmes résultats montrent que le biseau saillant placé à l'entrée favorise la concentration du champ électrique au milieu de l'applicateur où se trouve le matériau composite. Cependant des biseaux non identiques aux interfaces auraient pour conséquence une forte distorsion du champ électrique dans l'applicateur. Par conséquent, les biseaux sortants ont été retenus aussi bien pour l'interface d'entrée que pour l'interface de sortie, car ils donnent de bons résultats expérimentaux et permettent l'obtention d'un taux de réflexion inférieur à 5 %, entraînant une transmission quasi-totale de l'onde incidente.

Ainsi l'adaptation diélectrique en biseaux évite non seulement l'apparition d'ondes stationnaires au sein de l'ensemble moule et objet à traiter, mais permet aussi de maintenir un mode appelé « onde progressive » dont la direction de propagation est unique.

4.2.2.4. Compensation du phénomène d'atténuation

Le régime d'ondes progressives a pour effet d'améliorer l'uniformité de la distribution spatiale du champ électrique, c'est-à-dire d'obtenir une meilleure distribution spatiale des sources de chaleur électromagnétiques qu'en régime d'ondes stationnaires. Seulement, l'absorption d'énergie dans la direction de propagation produit une atténuation du champ électrique, et par conséquent produit une décroissance des valeurs des sources de chaleur dans cette direction. Pour obtenir une uniformité spatiale des sources de chaleur dans la direction de propagation, il existe deux solutions :

- l'emploi de sources micro-ondes alternées
- la compensation de l'atténuation par le chargement diélectrique

4.2.2.4.1. Utilisation de sources micro-ondes alternées

La première solution utilise deux sources micro-ondes placées aux deux extrémités de l'ensemble matériau composite et moule diélectrique. Les deux directions de propagation de ces deux sources sont de même axe mais de directions opposées.

Si les deux sources fonctionnaient simultanément, un mode d'onde stationnaire apparaîtrait résultant de la sommation des deux trains d'ondes. Par contre, si les deux émissions micro-ondes sont alternées, elles ont pour effet la sommation des effets thermiques des deux contributions d'énergie. Le système à deux sources micro-ondes alternées est utilisé dans notre dispositif micro-ondes.

4.2.2.4.2. Compensation par un chargement diélectrique

En réalisant une faible atténuation de l'onde dans le voisinage de l'interface d'entrée, puis une atténuation progressivement croissante, il est possible de prélever une part significative de plus en plus importante à la puissance transmise pour obtenir une valeur absolue constante de la puissance absorbée.

Cette seconde solution utilise les caractéristiques de propagation électromagnétiques du système moule et objet à traiter, plus précisément les propriétés particulières du chargement diélectrique, pour compenser l'effet d'atténuation des ondes.

En effet, l'atténuation de l'onde dans la direction de propagation est une fonction de l'ensemble des permittivités des matériaux diélectriques constitutifs du moule.

4.3. Distribution du champ électrique à l'intérieur de l'applicateur

Comme le suggère la formule de la puissance dissipée, la connaissance de la distribution spatiale du champ électrique est une étape fondamentale pour une maîtrise thermique du procédé de chauffage par hystérésis diélectrique.

Dans une approche procédée, Outifa^[1-17] et al. ont développé des dispositifs micro-ondes dans lesquels la répartition du champ électrique et de la puissance micro-ondes sont bien connues et maîtrisées. De plus, ils ont résolu les équations de Maxwell pour obtenir la distribution spatiale complète du champ électrique et de la puissance micro-ondes, au sein d'un applicateur avec un chargement symétrique comprenant deux diélectriques. Le second diélectrique est positionné au centre de l'applicateur entre les deux couches symétriques du premier diélectrique, similaire au chargement utilisé dans ce travail.

Bien que notre système soit symétrique, l'objectif ici est d'étudier de manière plus générale un modèle analytique qui permette d'obtenir la distribution spatiale du champ électrique d'une onde progressive se propageant en mode $TE_{0,n}$ à travers un applicateur chargé symétriquement ou non et ce sans faire de simplification sur la géométrie des matériaux diélectriques.

L'avantage d'un modèle analytique par rapport à un modèle numérique est que le modèle numérique ne prend pas en compte les caractéristiques du mode de propagation. Cet aspect est pourtant primordial pour une installation expérimentale. Une résolution mathématique des équations de Maxwell a été réalisée dans le but d'obtenir la distribution transverse du champ électrique, c'est-à-dire suivant la direction Oy.

4.3.1. Mise en équation

En milieu diélectrique parfait, c'est-à-dire en l'absence de charges libres (et de courant de conduction), les équations de propagation se réduisent aux équations 1-7 et 1-8.

De plus le mode de propagation est le mode fondamental TE_{0,1}, ce qui implique que E_x, E_z et H_x sont nuls.

Ainsi les composantes scalaires de ces équations se réduisent à :

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\tilde{\mu} \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (1.46)$$

$$-\frac{\partial E_x}{\partial y} = -\tilde{\mu} \frac{\partial H_z}{\partial t} \quad (1.47)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \tilde{\epsilon} \frac{\partial E_x}{\partial t} \quad (1.48)$$

En intégrant le fait que le champ électrique est dépendant de t et z, suivant l'expression suivante : e^(jωt-γz) les trois précédentes équations deviennent :

$$-\tilde{\gamma} E_x = -j\omega\tilde{\mu} H_y \quad (1.49)$$

$$-\frac{\partial E_x}{\partial y} = -j\omega\tilde{\mu} H_z \quad (1.50)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} + \tilde{\gamma} H_y = j\omega\tilde{\epsilon} E_x \quad (1.51)$$

En utilisant les équations (1-49) et (1-51), on obtient l'équation différentielle vérifiée par E_x :

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + (\omega^2 \tilde{\epsilon} \tilde{\mu} + \gamma^2) E_x = 0 \quad (1.52)$$

avec $\tilde{\gamma} = \alpha + j\beta$

Les précédentes équations permettent également de déterminer les composantes H_y et H_z du champ magnétique. La perméabilité magnétique de chaque matériau est constante et égale à μ_0 , alors que la permittivité diélectrique n'est pas la même pour chacun des matériaux. Nous nous intéressons à la distribution du champ électrique au sein de l'applicateur, ce qui nous amène à résoudre l'équation (1.52), pour connaître la composante du champ électrique E_x . Plus précisément, nous souhaitons obtenir le champ électrique transversal $E_x(y)$.

Le facteur d'absorption ϵ'' a été négligé tout au long du calcul de la répartition du champ électrique transverse. Par conséquent, lors de la résolution des équations, la permittivité $\tilde{\epsilon}$ sera remplacée uniquement par la partie réelle ϵ' de chacun des matériaux diélectriques de remplissage. Cette simplification peut être opérée lorsque le facteur d'absorption des matériaux diélectriques employés n'excède pas 0.5 pour des permittivités de l'ordre de 5, ce qui est bien notre cas suivant le tableau suivant :

	Silicone/Verre I et V c = 13.5 mm	Silicone/Mica II et IV d = 24 mm	Matériau Composite III e = 5 mm
ϵ''	0.03	0.01	0.5
ϵ'	4.5	5.5	4

Tableau 1 - 3 : Caractéristiques diélectriques des matériaux diélectriques de remplissage de l'applicateur.

4.3.2. Résolution des équations de propagation dans l'applicateur chargé

Suite aux précédentes hypothèses, puis en considérant les quatre couches de matériaux diélectriques, ainsi que le matériau composite situé au centre du moule (figure 1-7), et en prenant en compte un champ électrique de la forme :

$$E_x(y, z, t) = E_o \cdot E_x(y) \cdot e^{-\alpha z} \cdot e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (1.53)$$

nous sommes amenés à résoudre les équations différentielles suivantes, vérifiées par $E_x(y)$, qui est une fonction relative, dans les cinq régions de l'applicateur chargé [I-16, I-17] :

$$0 < y < d : \frac{d^2 E_x^I(y)}{dy^2} + (\epsilon'_1 k_0^2 - \beta^2) E_x^I(y) = 0 \quad (1.54)$$

$$d < y < d + c : \frac{d^2 E_x^{II}(y)}{dy^2} + (\epsilon'_2 k_0^2 - \beta^2) E_x^{II}(y) = 0 \quad (1.55)$$

$$d + c < y < d + c + e : \frac{d^2 E_x^{III}(y)}{dy^2} + (\epsilon'_3 k_0^2 - \beta^2) E_x^{III}(y) = 0 \quad (1.56)$$

$$d + c + e < y < d + 2c + e : \frac{d^2 E_x^{IV}(y)}{dy^2} + (\epsilon'_4 k_0^2 - \beta^2) E_x^{IV}(y) = 0 \quad (1.57)$$

$$d + 2c + e < y < a : \frac{d^2 E_x^V(y)}{dy^2} + (\epsilon'_5 k_0^2 - \beta^2) E_x^V(y) = 0 \quad (1.58)$$

Introduisons les grandeurs p , q , r comme l'ont effectué plusieurs auteurs auparavant [I-18, I-19, I-20, I-21, I-22], ces grandeurs sont telles que :

$$\frac{p}{d} = \sqrt{\epsilon'_1 \cdot k_0^2 - \beta^2} = 2\pi \sqrt{\frac{\epsilon'_1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_g^2}} \quad (1.59)$$

$$\frac{q}{c} = \sqrt{\epsilon'_2 \cdot k_0^2 - \beta^2} = 2\pi \sqrt{\frac{\epsilon'_2}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_g^2}} \quad (1.60)$$

$$\frac{r}{e/2} = \sqrt{\epsilon'_3 \cdot k_0^2 - \beta^2} = 2\pi \sqrt{\frac{\epsilon'_3}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_g^2}} \quad (1.61)$$

car $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ et $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g}$.

$\frac{p}{d}$, $\frac{q}{c}$ et $\frac{2r}{e}$ sont appelées constantes de propagation transversales normalisées dans les régions (I et V), (II et IV) et (III) respectivement. Suivant les valeurs de permittivité de chaque diélectrique, ces grandeurs peuvent être réelles ou imaginaires. L'introduction de ces constantes permet la résolution plus facile des équations (1.54) à (1.58), qui conduit aux expressions suivantes du champ électrique dans les cinq régions :

$$E_x^I(y) = \sin\left(\frac{p}{d}y + \theta_1\right) \quad (1.62)$$

$$E_x^{II}(y) = A \sin\left(\frac{q}{c}y\right) + B \cos\left(\frac{q}{c}y\right) \quad (1.63)$$

$$E_x^{III}(y) = C \sin\left(\frac{2r}{e}y\right) + D \cos\left(\frac{2r}{e}y\right) \quad (1.64)$$

$$E_x^{IV}(y) = E \sin\left(\frac{q}{c}y\right) + F \cos\left(\frac{q}{c}y\right) \quad (1.65)$$

$$E_x^V(y) = G \sin\left(\frac{p}{d}y + \theta_2\right) \quad (1.66)$$

A, B, C, D, E, F, G ainsi que θ_1 et θ_2 sont des constantes d'intégration qui seront déterminées ultérieurement grâce aux conditions aux limites suivantes :

- Champ électrique nul aux parois métalliques du guide d'onde

$$E_x(y=0) = 0 \quad (1.67)$$

$$E_x(y = a) = 0 \quad (1.68)$$

- Continuité des champs électrique $E_x(y)$ et magnétique $H_z(y)$ aux interfaces de séparation de deux diélectriques, liée d'une part à la direction du champ électrique parallèle à l'interface et à la constance de la perméabilité $\mu_r = 1$ dans chaque diélectrique

$$E_x^I(y = d) = E_x^{II}(y = d) \quad (1.69)$$

$$E_x^{II}(y = d + c) = E_x^{III}(y = d + c) \quad (1.70)$$

$$E_x^{III}(y = d + c + e) = E_x^{IV}(y = d + c + e) \quad (1.71)$$

$$E_x^{IV}(y = d + 2c + e) = E_x^V(y = d + 2c + e) \quad (1.72)$$

$$H_z^I(y = d) = H_z^{II}(y = d) \quad (1.73)$$

$$H_z^{II}(y = d + c) = H_z^{III}(y = d + c) \quad (1.74)$$

$$H_z^{III}(y = d + c + e) = H_z^{IV}(y = d + c + e) \quad (1.75)$$

$$H_z^{IV}(y = d + 2c + e) = H_z^V(y = d + 2c + e) \quad (1.76)$$

Les équations (1.67) et (1.68) permettent de déterminer les valeurs des constantes θ_1 et θ_2 . Ainsi on en déduit d'après ces équations que :

$$\theta_1 = 0 \quad (1.77)$$

$$\theta_2 = -\frac{p}{d} a \quad (1.78)$$

En intégrant les équations (1.77) et (1.78) dans les équations (1.62) et (1.66) on obtient les expressions finales de $E_x(y)$:

$$E_x^I(y) = \sin\left(\frac{p}{d} y\right) \quad (1.79)$$

$$E_x^{II}(y) = A \sin\left(\frac{q}{c} y\right) + B \cos\left(\frac{q}{c} y\right) \quad (1.80)$$

$$E_x^{III}(y) = C \sin\left(\frac{2r}{e}y\right) + D \cos\left(\frac{2r}{e}y\right) \quad (1.81)$$

$$E_x^{IV}(y) = E \sin\left(\frac{q}{c}y\right) + F \cos\left(\frac{q}{c}y\right) \quad (1.82)$$

$$E_x^V(y) = G \sin\left(\frac{p}{d}(y-a)\right) \quad (1.83)$$

Les équations (1.69) à (1.72) traduisent la continuité du champ électrique, tandis que les équations (1.73) à (1.76) traduisent celle du champ magnétique aux interfaces diélectriques. Sachant que le champ magnétique H_z est proportionnel à $\frac{dE_x}{dy}$, on obtient le système d'équations suivants :

$$E_x^I(y=d) = E_x^{II}(y=d) \quad (1.84)$$

$$\text{l'équation (1.73) devient : } \frac{dE_x^I}{dy}(y=d) = \frac{dE_x^{II}}{dy}(y=d) \quad (1.85)$$

$$E_x^{II}(y=d+c) = E_x^{III}(y=d+c) \quad (1.86)$$

$$\text{l'équation (1.74) devient : } \frac{dE_x^{II}}{dy}(y=d+c) = \frac{dE_x^{III}}{dy}(y=d+c) \quad (1.87)$$

$$E_x^{III}(y=d+c+e) = E_x^{IV}(y=d+c+e) \quad (1.88)$$

$$\text{l'équation (1.75) devient : } \frac{dE_x^{III}}{dy}(y=d+c+e) = \frac{dE_x^{IV}}{dy}(y=d+c+e) \quad (1.89)$$

$$E_x^{IV}(y=d+2c+e) = E_x^V(y=d+2c+e) \quad (1.90)$$

$$\text{l'équation (1.76) devient : } \frac{dE_x^{IV}}{dy}(y=d+2c+e) = \frac{dE_x^V}{dy}(y=d+2c+e) \quad (1.91)$$

Compte tenu des expressions du champ électrique données par les équations (1.79) à (1.83), les équations (1.84) à (1.91) deviennent :

$$\sin(p) = A \sin\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) + B \cos\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) \quad (1.92)$$

$$\frac{p}{d} \cos(p) = \frac{q}{c} \left[A \cos\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) - B \sin\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) \right] \quad (1.93)$$

$$A \sin\left(\frac{q}{c}(d+c)\right) + B \cos\left(\frac{q}{c}(d+c)\right) = C \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c)\right) + D \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c)\right) \quad (1.94)$$

$$\frac{q}{c} \left[A \cos\left(\frac{q}{c}(d+c)\right) - B \sin\left(\frac{q}{c}(d+c)\right) \right] = \frac{2 \cdot r}{e} \left[C \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c)\right) - D \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c)\right) \right] \quad (1.95)$$

$$C \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c+e)\right) + D \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c+e)\right) = E \sin\left(\frac{q}{c}(d+c+e)\right) + F \cos\left(\frac{q}{c}(d+c+e)\right) \quad (1.96)$$

$$\frac{2 \cdot r}{e} \left[C \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c+e)\right) - D \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e}(d+c+e)\right) \right] = \frac{q}{c} \left[E \cos\left(\frac{q}{c}(d+c+e)\right) - F \sin\left(\frac{q}{c}(d+c+e)\right) \right] \quad (1.97)$$

$$E \sin\left(\frac{q}{c}(d+2c+e)\right) + F \cos\left(\frac{q}{c}(d+2c+e)\right) = -G \sin(p) \quad (1.98)$$

$$\frac{q}{c} \left[E \cos\left(\frac{q}{c}(d+2c+e)\right) - F \sin\left(\frac{q}{c}(d+2c+e)\right) \right] = \frac{p}{d} G \cos(p) \quad (1.99)$$

Les équations (1.92) et (1.93) forment un système de deux équations à deux inconnues. La résolution de ce système permet d'obtenir les constantes d'intégration A et B :

$$A = \sin(p) \cdot \sin\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) + \frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \cdot \cos\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) \quad (1.100)$$

$$B = \sin(p) \cdot \cos\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) - \frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \cdot \sin\left(\frac{q \cdot d}{c}\right) \quad (1.101)$$

Connaissant A et B, les équations (1.94) et (1.95) constituent à leur tour un système de deux équations à deux inconnues en C et D, dont la résolution donne le résultat suivant :

$$C = \left(\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) + \sin(p) \cos(q) \right) \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e(d+c)} \right) + \frac{e}{2 \cdot r} \left(\frac{p}{d} \cos(p) \cos(q) - \frac{q}{c} \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e(d+c)} \right) \quad (1.102)$$

$$D = \left(\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) + \sin(p) \cos(q) \right) \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot r}{e(d+c)} \right) - \frac{e}{2 \cdot r} \left(\frac{p}{d} \cos(p) \cos(q) - \frac{q}{c} \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot r}{e(d+c)} \right) \quad (1.103)$$

De même la connaissance des constantes C et D permet à présent de résoudre le système de deux équations en deux inconnues en E et F que forment les équations (1.96) et (1.97). En résolvant ce système on obtient :

$$E = \left[\left(\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \cos(q) - \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \cos(2r) - \frac{2 \cdot c \cdot r}{q \cdot e} \left(\sin(p) \cos(q) + \frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) \right) \cdot \sin(2r) \right] \cdot \cos\left(\frac{q \cdot (d+c+e)}{c} \right) + \left[\left(\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) + \sin(p) \cos(q) \right) \cdot \cos(2r) + \frac{e}{2 \cdot r} \left(\frac{p}{d} \cos(p) \cos(q) - \frac{q}{c} \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \sin(2r) \right] \cdot \sin\left(\frac{q \cdot (d+c+e)}{c} \right) \quad (1.104)$$

$$F = \left[\left(-\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \cos(q) + \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \cos(2r) + \frac{2 \cdot c \cdot r}{q \cdot e} \left(\sin(p) \cos(q) + \frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) \right) \cdot \sin(2r) \right] \cdot \sin\left(\frac{q \cdot (d+c+e)}{c} \right) + \left[\left(\frac{p \cdot c}{q \cdot d} \cos(p) \sin(q) + \sin(p) \cos(q) \right) \cdot \cos(2r) + \frac{e}{2 \cdot r} \left(\frac{p}{d} \cos(p) \cos(q) - \frac{q}{c} \sin(p) \sin(q) \right) \cdot \sin(2r) \right] \cdot \cos\left(\frac{q \cdot (d+c+e)}{c} \right) \quad (1.105)$$

L'équation (1.99) permet de déterminer la constante G puisque :

$$G = \frac{q \cdot d}{p \cdot c} \cdot \frac{\left[E \cos\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) - F \sin\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) \right]}{\cos(p)} \quad (1.106)$$

De même, l'équation (1.98) fournit une autre expression de la constante G :

$$G = \frac{\left[E \sin\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) + F \cos\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) \right]}{-\sin(p)} \quad (1.107)$$

En égalant les deux expressions de la constante d'intégration G obtenues par les équations (1.106) et (1.107), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{p}{d} \cotan(p) \cdot \left(E \sin\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) + F \cos\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) \right) = \frac{q}{c} \left(F \sin\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) - E \cos\left(\frac{q \cdot (d + 2c + e)}{c}\right) \right) \quad (1.108)$$

Cette équation dépendant uniquement de λ_g (puisque les constantes E et F sont fonction de p, q et r, qui dépendent eux-mêmes de λ_g) est une équation transcendante. La connaissance des paramètres ϵ'_1 , ϵ'_2 , ϵ'_3 permet de déterminer la valeur unique de la longueur d'onde du mode de propagation $TE_{0,1}$ dans l'applicateur λ_g (inconnue de l'équation transcendante).

4.3.3. Simulation du champ électrique sur MapleV

Toutes les constantes d'intégration ayant été déterminées, on en déduit l'expression complète du champ électrique dans chaque matériau diélectrique :

$$0 < y < d : E_x(y, z, t) = E_0 \cdot E_x^I(y) \cdot e^{-(\alpha + j\beta)z} \cdot e^{j\omega t} \quad (1.109)$$

$$d < y < d + c : E_x(y, z, t) = E_0 \cdot E_x^{II}(y) \cdot e^{-(\alpha + j\beta)z} \cdot e^{j\omega t} \quad (1.110)$$

$$d+c < y < d+c+e : E_x(y, z, t) = E_0 \cdot E_x^{\text{III}}(y) \cdot e^{-(\alpha+j\beta)z} \cdot e^{j\omega t} \quad (1.111)$$

$$d+c+e < y < d+2c+e : E_x(y, z, t) = E_0 \cdot E_x^{\text{IV}}(y) \cdot e^{-(\alpha+j\beta)z} \cdot e^{j\omega t} \quad (1.112)$$

$$d+2c+e < y < a : E_x(y, z, t) = E_0 \cdot E_x^{\text{V}}(y) \cdot e^{-(\alpha+j\beta)z} \cdot e^{j\omega t} \quad (1.113)$$

$$\text{avec } E_0 = \frac{\lambda_g}{p_1} \frac{P_0}{b} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_0} \cdot \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \cdot \frac{1}{p_1 + p_2 + p_3}$$

$$\text{où } p_1 = \int_0^d |E_x^{\text{I}}(y)|^2 dy$$

$$p_2 = \int_d^{d+c} |E_x^{\text{II}}(y)|^2 dy$$

$$p_3 = \int_{d+c}^{a/2} |E_x^{\text{III}}(y)|^2 dy$$

Les expressions de $E_x^{\text{I}}(y)$, $E_x^{\text{II}}(y)$, $E_x^{\text{III}}(y)$ sont données par les équations (1.79) à (1.81).

Sachant que E_0 dépend de λ_g , pour connaître la distribution du champ électrique au sein de l'applicateur, il nous faut résoudre préalablement l'équation transcendante (1-108) en λ_g .

4.3.3.1. Résolution de l'équation transcendante

La résolution de la totalité des équations, que ce soit pour déterminer les constantes d'intégration ou pour résoudre l'équation transcendante, a été effectuée par un calcul formel sur le logiciel mathématique MapleV.

L'équation transcendante a été résolue pour les conditions expérimentales résumées dans le tableau 1-3 précédent. Ces conditions fournissent une solution unique de l'équation transcendante, correspondant à la longueur d'onde du mode fondamental $TE_{0,1}$. La détermination numérique de cette longueur d'onde de

propagation s'effectue par le choix d'intervalles de plus en plus étroits autour de la valeur recherchée.

Pour des conditions expérimentales différentes, il est possible d'obtenir plusieurs solutions de l'équation transcendante. Ces solutions correspondent à la longueur d'onde λ_g pour tous les modes $TE_{0,n}$ qui peuvent exister pour ces conditions. Dans ce cas, un tri parmi les valeurs de λ_g solutions de l'équation transcendante doit être effectué. En effet, seules les solutions physiquement acceptables sont retenues et les solutions ne possédant pas de sens physique sont directement éliminées, comme des longueurs d'ondes négatives par exemple. Ainsi, la plus forte valeur de λ_g correspond au mode $TE_{0,1}$ tandis que la plus faible valeur de λ_g correspond au mode $TE_{0,n}$ d'ordre le plus élevé qui puisse exister.

Une fois λ_g connue, on a accès aux grandeurs de propagation transversales p , q et r , puis on peut atteindre l'expression du champ électrique, comme cela est décrit sur l'organigramme figure 1-12 :

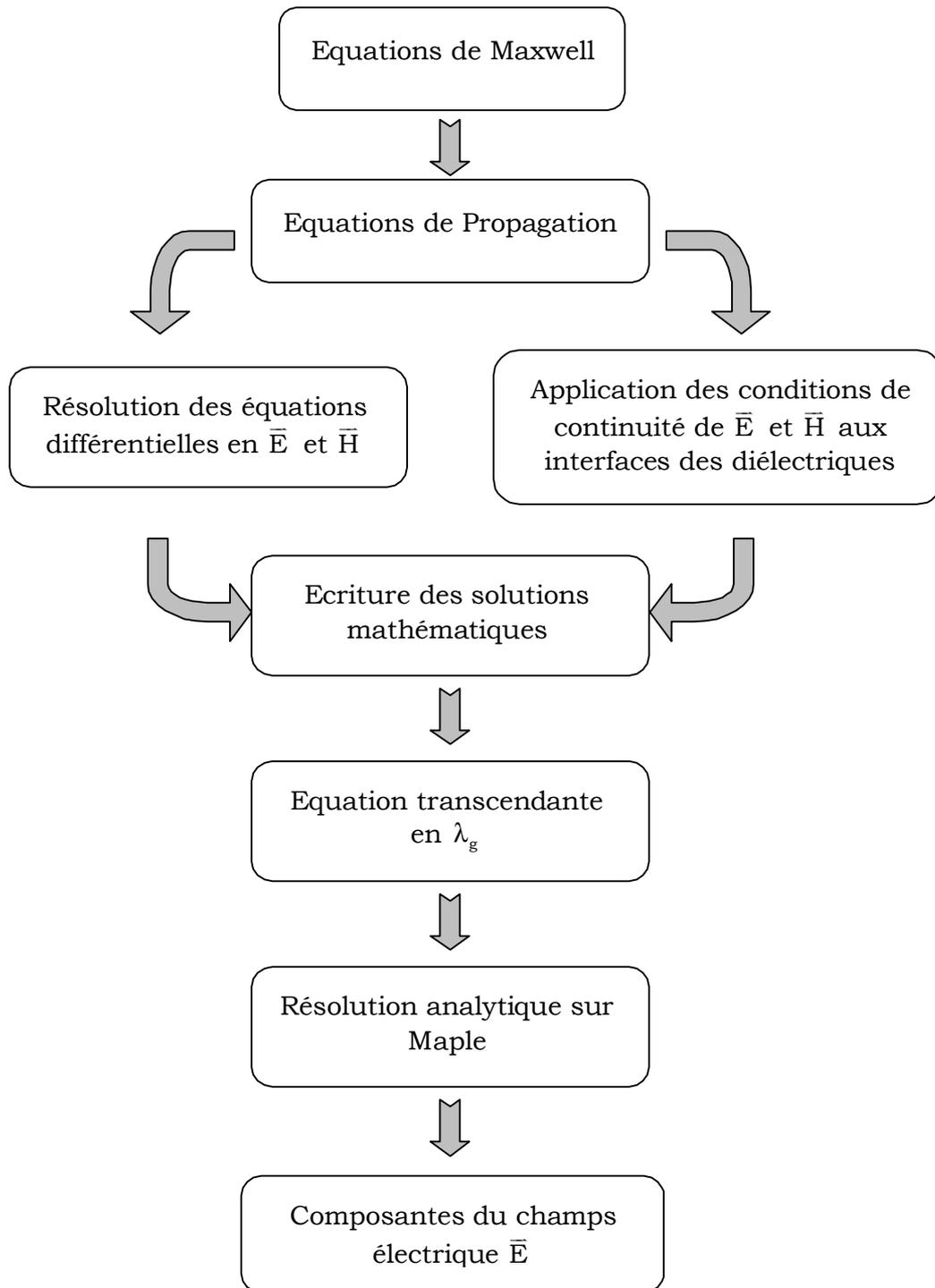


Figure 1 - 12 : Organigramme de la méthode de calcul d'un applicateur chargé par des diélectriques.

4.3.3.2. Distribution du champ électrique pour un applicateur chargé par cinq matériaux diélectriques

La répartition du champ électrique dans l'applicateur chargé par cinq matériaux diélectriques est représentée figure 1-13.

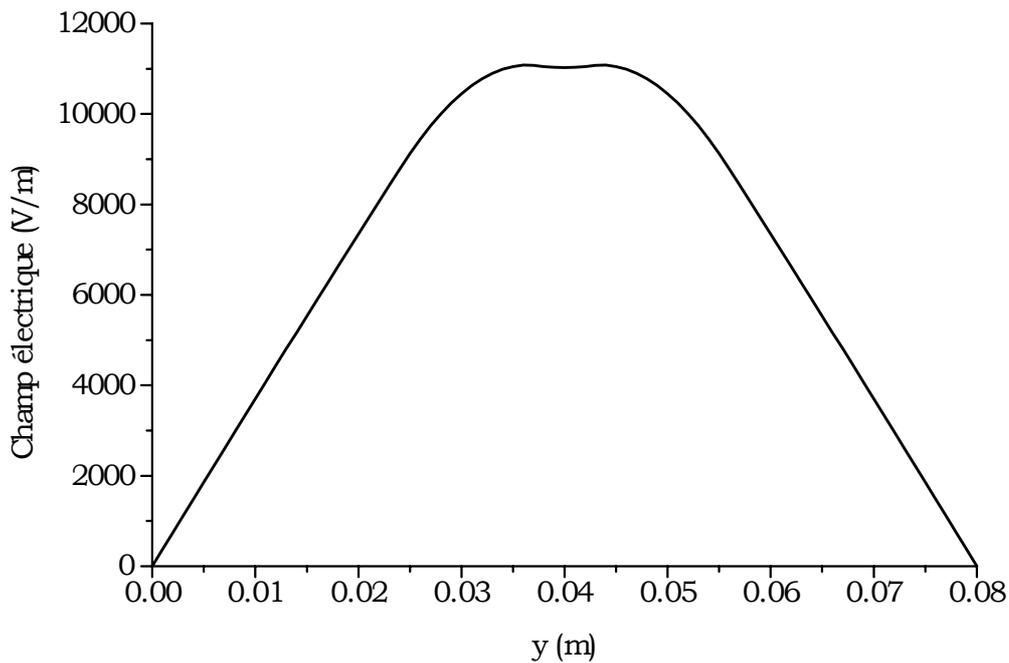


Figure 1 - 13 : Distribution du champ électrique au sein de l'applicateur.

On observe que les deux maximums du champ électrique sont bien situés dans les matériaux diélectriques de permittivité la plus élevée. Ceci est à corrélérer avec la réduction la plus intense de la vitesse de propagation dans les matériaux à permittivité la plus élevée. Ce résultat est bien en accord avec celui obtenu par Outifa^[1-24] pour un chargement identique de l'applicateur mais par une méthode de résolution des équations uniquement adaptée aux chargements symétriques d'applicateur.

4.4. Interaction de l'onde électromagnétique sur la matière

L'échauffement d'un produit grâce au rayonnement micro-ondes est provoqué par la dissipation sous forme de chaleur d'une partie de l'énergie contenue dans cette onde électromagnétique.

4.4.1. Puissance électromagnétique dissipée en chaleur

Les matériaux que l'on traite à l'aide des micro-ondes sont des diélectriques constitués de dipôles électriques. Le champ électrique joue le rôle d'une contrainte électrique qui tend à organiser ces dipôles au sein de la matière ; ce phénomène est la **polarisation diélectrique** de la matière. Une fois cette contrainte interrompue, les dipôles retournent vers leur état d'équilibre avec une certaine constante de temps ; ce phénomène est la **relaxation diélectrique**. Enfin, le retard de la réponse du système, considéré comme un ensemble de charges électriques, soumis au champ électrique variable au cours du temps, est appelé **hystérésis diélectrique** ; ce troisième phénomène est la base de la création des sources internes de chaleur.

La caractéristique diélectrique d'absorption ϵ'' évalue la densité volumique de puissance électrique convertie en chaleur au sein du matériau et permet de relier cette densité P_{diss} à l'amplitude du champ électrique \vec{E} au sein du matériau. La puissance dissipée par unité de volume est alors donnée par la formule suivante :

$$P_{\text{diss}} = \frac{\omega}{2} \cdot \epsilon'' \cdot |\vec{E}|^2 = \pi \cdot f_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' \cdot |\vec{E}|^2$$

Cette formule montre que la puissance dissipée, qui s'exprime en W/m^3 , est fonction du produit de la fréquence de travail, de la caractéristique d'absorption diélectrique, de la permittivité du vide et du carré du module du champ électrique.

La caractéristique d'absorption n'est donc pas le seul paramètre à gouverner la dissipation d'énergie. Ceci explique, par exemple, que l'on puisse décongeler par micro-ondes l'eau à l'état de glace, bien que le facteur d'absorption à la fréquence micro-ondes soit beaucoup plus faible qu'à basse fréquence. Cet exemple souligne

l'importance du calcul du champ électrique $E_x(y)$, que nous effectuerons ultérieurement.

Ainsi, lorsque les transferts de chaleur entre le cœur de l'objet à chauffer et son environnement sont négligeables, la vitesse d'élévation locale de la température $\frac{dT}{dt}$ est reliée à la densité volumique de puissance électrique convertie en chaleur par l'expression :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_{\text{diss}}}{\rho \cdot C_p}$$

avec ρ la masse volumique et C_p la chaleur spécifique massique à pression constante.

4.4.2. Phénomène d'atténuation de l'onde

La caractéristique d'absorption ϵ'' joue aussi un très grand rôle dans la distribution spatiale des sources internes de chaleur à l'intérieur du matériau. Du fait de la conversion d'une partie de la puissance véhiculée par les ondes électromagnétiques en quantité de chaleur créée par unité de temps, l'amplitude des champs \vec{E} et \vec{H} est décroissante en fonction de la coordonnée d'espace suivant la direction de propagation, Oz, dans notre cas.

Par exemple, si le champ électrique est de la forme $\vec{E}(z) = \vec{E}_0 \cdot \exp(-\alpha z)$, alors la puissance véhiculée par l'onde s'écrit $P(z) = P_i \cdot \exp(-2\alpha z)$, donc la densité de puissance dissipée prendra la forme $P_{\text{diss}} = p_0 \cdot \exp(-2\alpha z)$.

Le coefficient d'atténuation α associé à cette atténuation est une fonction de la caractéristique d'absorption ϵ'' et s'écrit :

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{\lambda_0/\lambda_g} \cdot \frac{(\epsilon_1'' \cdot p_1 + \epsilon_2'' \cdot (p_2 - p_3) + \epsilon_3'' \cdot p_3)}{p_1 + p_2}$$

où ε_1'' , ε_2'' , et ε_3'' sont respectivement les caractéristiques diélectriques d'absorption du diélectrique silicone/verre, du diélectrique silicone/mica et du matériau composite.

p_1 , p_2 , p_3 sont identiques à ceux définis au paragraphe précédent.

Les détails concernant ce calcul sont donnés dans la thèse de Outifa^[I-23].

Rappelons l'expression de α dans le cas d'une propagation libre^[I-24] :

$$\alpha = \frac{\omega}{2c} \cdot \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}} = \frac{\pi}{\lambda_0} \cdot \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}}$$

5. ASPECT CINÉTIQUE

Les matériaux utilisés dans ce travail sont des matériaux composites à matrice thermodurcissable du type résine époxyde associée à des fibres de verre. Par conséquent, il est nécessaire de connaître l'évolution de la loi cinétique au cours de la transformation chimique de ces résines.

5.1. Transformation chimique

Lors de l'élaboration des matériaux composites à thermodurcissables résine époxyde/fibres de verre, on assiste à une réaction de réticulation exothermique ^[I-25] dans le moule. Pendant le chauffage du matériau, deux réactions d'addition se déroulent lorsque la stœchiométrie entre l'époxyde et l'amine est respectée. La première réaction se produit entre un hydrogène de l'amine et un groupe époxyde, puis la seconde réaction entre l'autre hydrogène de l'amine et un autre groupe époxyde. A l'issue de cette réaction, on obtient la formation d'un réseau tridimensionnel à base d'époxyde.

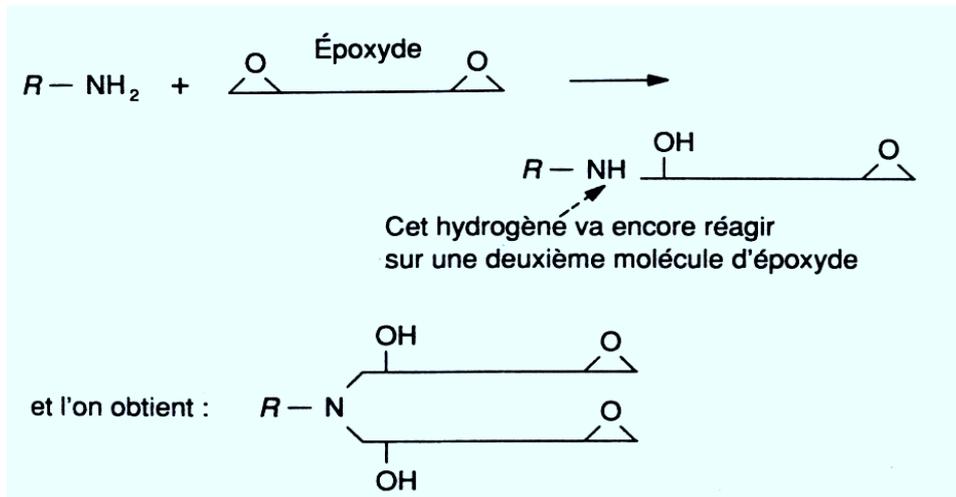


Figure 1 - 14 : Les réactions d'addition entre une fonction époxyde et une diamine.

Le prépolymère utilisé dans cette étude est le diglycidyléther du bisphénol A, connu sous le nom de DGEBA, dont la masse molaire est de 340 g/mol pour $n = 0$.

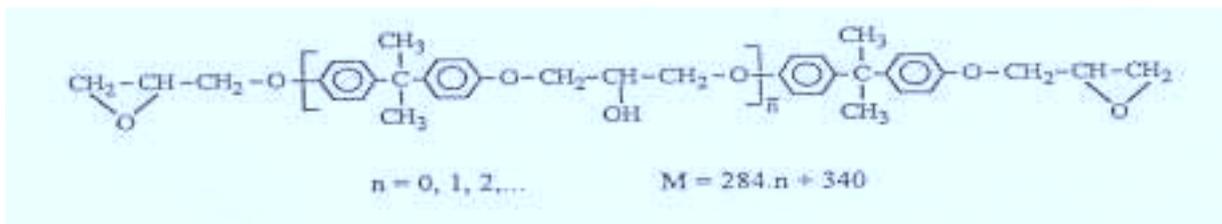


Figure 1 - 15 : formule chimique de la résine DGEBA.

Le durcisseur employé est le dicyandiamide, connu sous la dénomination DDA. Ce durcisseur est solide à la température ambiante et sa température de fusion est de 207°C.

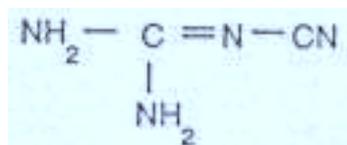


Figure 1 - 16 : Formule chimique du DDA.

Le catalyseur présent dans le mélange est le benzyldiméthylamine, appelé également BDMA. Ce catalyseur est liquide à température ambiante et sa température d'ébullition est de 180°C. Il s'agit d'un catalyseur plutôt classique qui est souvent associé au durcisseur DDA.

5.2. Modélisation cinétique

Les réactions de réticulation des mélanges à base de résine époxyde et d'amine ont fait l'objet de nombreux travaux conduisant au développement de plusieurs modèles cinétiques^[I-26, I-27, I-28, I-29, I-30, I-31, I-32, I-33, I-34, I-35, I-36].

Dans les travaux rapportés, le terme source chimique est égal à :

$$\frac{dH}{dt} = \rho \cdot \Delta H_T \cdot \frac{dx}{dt} \quad (1.114)$$

dont la valeur d'enthalpie totale de la réaction est d'environ $\Delta H_T = 450 \text{ J/g}$, et la masse volumique $\rho = 1\,200 \text{ kg/m}^3$ pour le système qui nous concerne.

Sachant que le terme source chimique est proportionnel à la vitesse de réaction $\frac{dx}{dt}$, alors la connaissance de la loi cinétique $\frac{dx}{dt}(t)$ au cours de la transformation du matériau est nécessaire pour une bonne maîtrise de l'aspect thermique du procédé.

5.2.1. Modèle cinétique

Il existe plusieurs modèles cinétiques concernant les réactions de réticulation de formulations à base de résines thermodurcissables et plus particulièrement de résines époxydes/amine. Le modèle le plus souvent employé pour les mélanges époxyde/amine est le modèle cinétique proposé par Kamal et Sourour ^[I-37], qui prend en compte l'ensemble des paramètres de la réaction même lorsque l'hypothèse d'équiréactivité n'est pas vérifiée. L'équation différentielle de Kamal et Sourour est rappelée ci-dessous :

$$\frac{dx}{dt} = (K_2 + K_1 \cdot x^m)(1 - x)^n \quad (1.115)$$

où les constantes K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse de réaction et dépendent de la température selon des lois d'Arrhenius faisant intervenir les énergies d'activation E_1 et E_2 :

$$K_i = k_i \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right) \text{ avec } i = [1,2] \quad (1.116)$$

avec $k_1 = 1.6 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$, $E_1 = 68.3 \text{ kJ/mol}$, $k_2 = 255 \text{ min}^{-1}$ et $E_2 = 38.7 \text{ kJ/mol}$.

5.2.2. Hypothèses sur le modèle cinétique et les cas traités :

Le calcul formel sur le logiciel MAPLEV s'est décomposé en deux étapes. Dans un premier temps, le modèle cinétique a été simplifié pour déterminer l'influence des paramètres tout en réduisant les temps de calcul. Ensuite, les résultats obtenus par le modèle simplifié doivent satisfaire les conditions issues de résultats expérimentaux permettant d'obtenir une bonne interprétation des effets de la cinétique.

Le modèle proposé par Kamal et Sourour est un modèle général de cinétique de réaction qui prend en compte l'hypothèse de non équiréactivité à l'aide des exposants m et n . Etant donné que l'objectif de ce travail n'est pas d'étudier les mécanismes réactionnels du système DGEBA/DDA, mais uniquement de connaître l'évolution de la conversion au cours de la réticulation du matériau, nous supposerons l'hypothèse d'équiréactivité des réactions satisfaite pour simplifier le modèle. Par conséquent, en prenant les coefficients m et n égaux à 1, le modèle cinétique devient :

$$\frac{dx}{dt} = (K_2 + K_1 \cdot x)(1 - x) \quad (1.117)$$

Pour résoudre cette équation quatre conditions dénommées C1 à C4 ont été étudiées :

- C1 : $x = x(t, T)$ x est une sigmoïde en temps et en température

- C2 : $x(t, T = 120^\circ\text{C}) = 0$ le début de la transformation a lieu vers 120°C
- C3 : $x(t, T = 200^\circ\text{C}) = 1$ la transformation est supposée complète vers 200°C
- C4 : $\frac{dx}{dT}(t, T = 150^\circ\text{C})$ la vitesse est maximale pour une température de 150°C

Ces conditions ont été proposées pour décrire les principales observations expérimentales. Les différents paramètres du modèle ont été déterminés de manière à satisfaire les conditions précitées.

Différents cas traités :

La simulation s'est faite par étapes de difficulté croissante, en considérant une progressivité des modèles à partir de modèles simples tel que le cas 1 cité ci-dessous, pour aboutir à un modèle plus élaboré, s'approchant davantage de notre modèle, qui est le cas .

$$\text{Cas 1 : } \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot x(t)$$

$$\text{Cas 2 : } \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot x(t) + K_2$$

$$\text{Cas 3 : } \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot (1 - x(t))$$

$$\text{Cas 4 : } \frac{dx}{dt} = K_1 \cdot x(t) \cdot (1 - x(t))$$

$$\text{Cas 5 : } \frac{dx}{dt} = (K_1 \cdot x(t) + K_2) \cdot (1 - x(t))$$

La résolution des équations des cas 1 et 2 donne des expressions de la conversion en fonction du temps du type :

$$x(t, T) = A \cdot \exp(B) \tag{1.118}$$

avec A, une constante et $B = f(t, T, K_i)$.

Or, ce type d'équation admet une pente nulle à l'origine, en conséquence elle satisfait bien la condition C2, puis elle est quasi-infinie à partir d'une certaine valeur du fait de la prépondérance de la partie exponentielle de la fonction. En conséquence, les cas 1 et 2 ne conviennent pas à la condition C3, imposée à la conversion.

La solution de l'équation du cas 3 est de la forme :

$$x(t, T) = 1 - C \cdot \exp(D)$$

avec C, une constante et $D = f(t, T, K_i)$.

On remarque que contrairement aux cas 1 et 2, la solution du cas 3 est une fonction convergente. Bien que la conversion converge vers la valeur 1 à l'infini (condition C3 vérifiée), la pente à l'origine est non nulle. Le cas 3 ne satisfait donc pas à la condition C2 imposée sur la conversion.

On peut noter que le cas 4 est une réunion des cas 1 et 3, et la conversion solution de l'équation du quatrième cas est du type :

$$x(t, T) = \frac{1}{(1 + E \cdot \exp(F))} \quad (1.119)$$

avec E, une constante et $F = f(t, T, K_i)$.

Cette expression admet une pente nulle à l'origine (ce qui signifie que la condition C2 est satisfaite), puis converge vers la valeur 1 à l'infini (la condition C3 est également vérifiée) et enfin elle admet un maximum sur la dérivée première. Les valeurs des constantes de K_i ont été ajustées par rapport à ce maximum pour correspondre aux conditions C4, d'où les valeurs suivantes :

$$k_1 = 3.6 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$$

$$E1 = 68.3 \text{ kJ/mol}$$

Ce résultat présente par contre un défaut, qui est une fin de réaction atteinte très rapidement d'après l'équation de conversion.

Le cas 5 est une réunion des cas 2 et 3. Toutefois le cas 4 traité précédemment suffit à décrire le phénomène de transformation chimique de notre formulation à base de résine DGEBA et de durcisseur amine.

En conclusion, le cas 4 est conservé pour être intégré par la suite, au cours du chapitre 3, dans les programmes ANSYS afin de simuler les effets de la réticulation pendant l'étape de chauffage par hystérésis diélectrique. La figure ci-dessous présente les résultats obtenus sur MAPLE à partir du modèle cinétique simplifié de Kamal et Sourour pour ce cas.

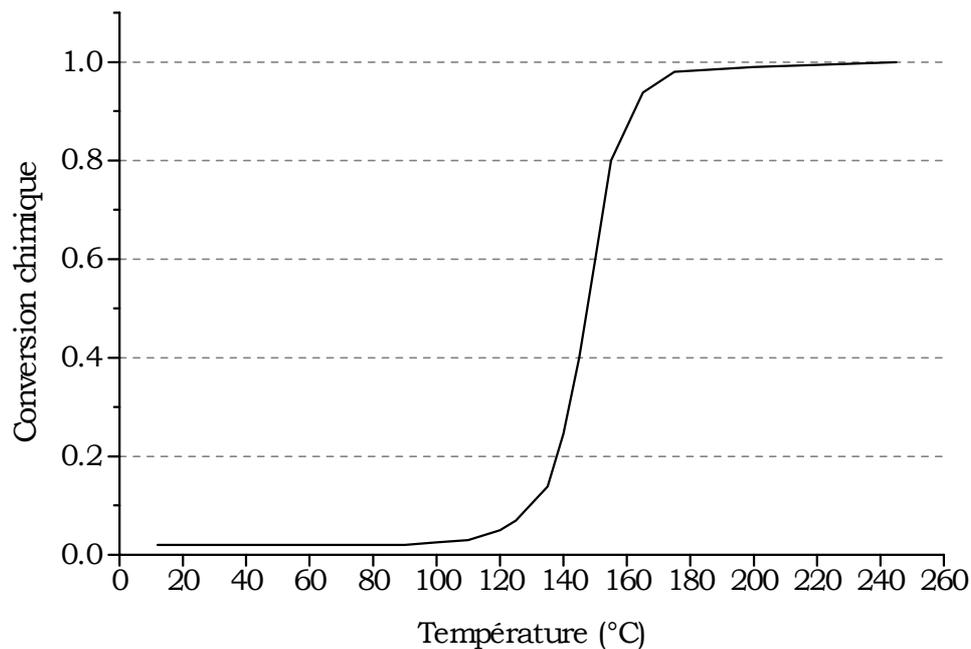


Figure 1 - 17 : Evolution en fonction de la température de la conversion chimique issue de la modélisation.

6. DESCRIPTION DE L'ÉCOULEMENT

L'emploi de sources internes micro-ondes permet la réduction du temps d'élaboration de pièces en composite thermodurcissable. La réduction du temps de

mise en œuvre et la forte variation de viscosité des matériaux thermodurcissables nécessitent d'intégrer dans la gestion du procédé de fabrication de ces matériaux des conditions permettant la maîtrise du fluage de la matrice polymère durant la phase d'élaboration, en optimisant la distribution de la contrainte de pression appliquée à l'objet à traiter. Les bases de cette optimisation seront évoquées en dernière partie du chapitre III.

L'objectif est de savoir si la réduction du temps d'élaboration permet un transfert de matière satisfaisant. Dans cette partie, nous nous intéresserons essentiellement à l'aspect théorique de l'écoulement de la matière et à la distribution de la pression au sein du matériau.

Dans un premier temps, nous présenterons les expériences de mesure du fluage de la matrice organique réalisée par une mise en température de manière isotherme de matériaux composites, suivie d'une compression de ces derniers à l'aide d'une presse hydraulique.

Puis nous présenterons les calculs théoriques de trois cas de figure d'écoulement (figure 1-18 et 1.20) dans un moule de forme longiligne ouvert à ses deux petites extrémités sous un dispositif permettant d'appliquer une contrainte de pression :

- écoulement d'un matériau visqueux sur une longueur indéfinie,
- écoulement du même matériau visqueux, avec évacuation de la matière au delà des cotes $z = \pm \frac{L_i}{2}$
- écoulement d'un matériau composite constitué d'une matrice visqueuse et de fibres longues, de longueur L_i , avec évacuation de la matière au delà des cotes $z = \pm \frac{L_i}{2}$

le dernier cas étant le plus proche de la réalité.

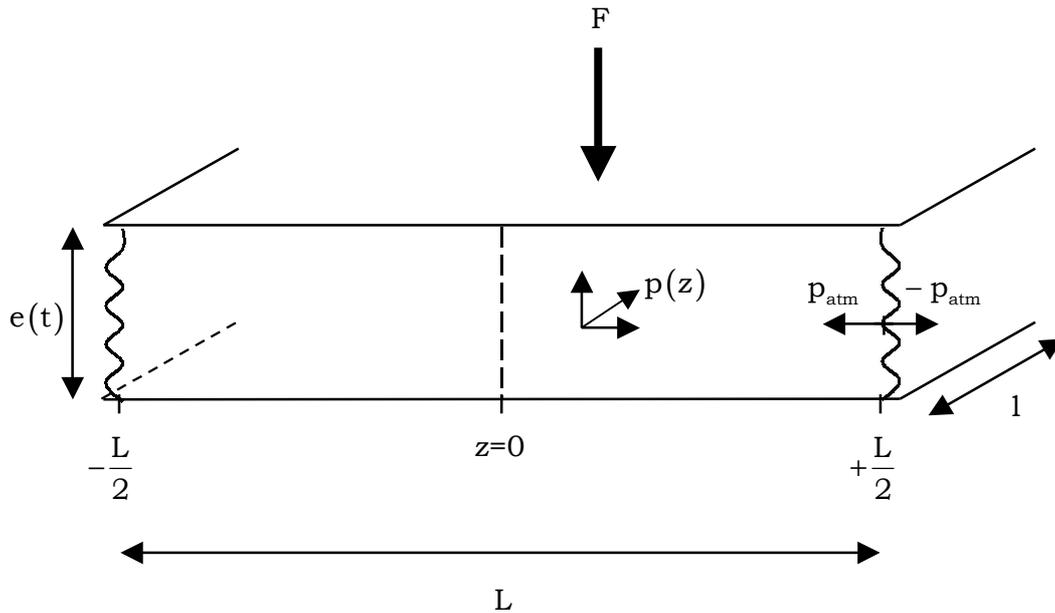


Figure 1 - 18 : Configuration du matériau visqueux.

Ces calculs ont pour but de décrire avec des hypothèses simples des phénomènes physiques liés à l'écoulement de matériaux fluides composés de fibres ou non.

6.1. Observation expérimentale du fluage de la matrice organique

Nous avons reconstitué l'écoulement de la matrice du matériau composite au cours du procédé, par une mise en température uniforme du composite, en étuve, suivie d'une compression de ce dernier à l'aide d'une presse hydraulique pour extraire le mélange époxy/amine non encore réticulé. Cette mise en température uniforme a été réalisée pour différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à la température de gélification.

6.1.1. Protocole expérimental

Le matériau composite obtenu par empilement de feuilles de préimprégnés est chauffé en étuve pendant une heure et demie à différentes températures isothermes allant de 60°C jusqu'à 120°C pour assurer une très bonne uniformité

thermique de l'éprouvette de dimension 20 mm * 86 mm * 300 mm. Il est ensuite soumis à une pression de 10 bars à l'aide d'une presse hydraulique.

L'expérience consistant ainsi à extraire la matrice du matériau composite aux différentes températures sera appelée opération « d'essorage ». De même que la matrice obtenue par cette expérience sera nommée par la suite « résine extraite par l'opération d'essorage ».

6.1.2. Résultat expérimental

L'opération d'essorage nous permet non seulement d'évaluer la quantité de résine s'étant écoulee durant la mise sous contrainte de pression du matériau composite, afin d'identifier les propriétés rhéologiques, mais aussi d'obtenir des extraits de matrice de compositions éventuellement différentes sur lesquels les autres propriétés physico-chimiques de la phase organique seront étudiées (voir chapitre II). La quantité de résine ayant flué est représentée ci-dessous.

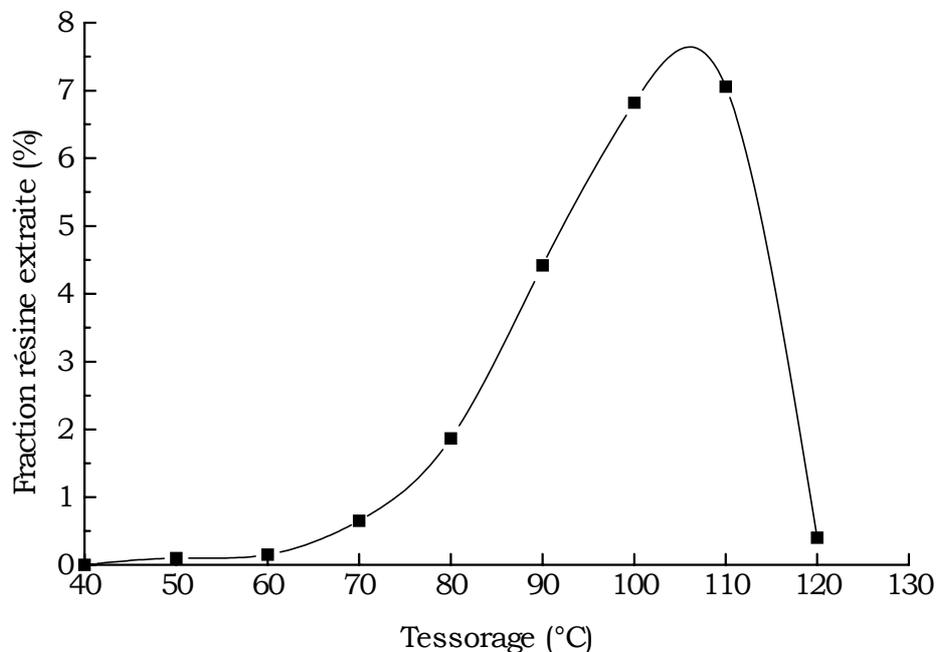


Figure 1 - 19 : Variation du pourcentage de la fraction de résine extraite en fonction de la température.

On constate un début de fluage de la résine à partir de 60°C et l'on arrive à extraire jusqu'à 7 % (le maximum) en masse de résine à 110°C sur une durée totale de 300 s, durée fournissant une quantité de matière satisfaisante.

6.2. Modèles théoriques et écoulement de la matière

Pour estimer le comportement de l'écoulement de résine dans un matériau composite, la distribution de la pression au sein du matériau doit être connue.

Pour comprendre le mécanisme d'écoulement des monomères (de masse molaire de 340 g/mol pour la résine DGEBA $n = 0$) du matériau composite lors de la phase de mise en forme, nous avons effectué des calculs formels représentant différentes situations d'écoulement d'un matériau soumis à une contrainte de pression de direction perpendiculaire à l'écoulement. La démarche que nous avons employée est progressive, et repose sur une analyse de trois approches différentes du phénomène d'écoulement dont la troisième permettra une confrontation au cas qui nous concerne.

La première approche, même simplifiée, consiste à suivre l'écoulement d'un matériau visqueux, de longueur variable au cours du temps, ce qui sous-entend que la matière soumise à déplacement s'accumule à l'extrémité de l'objet.

La seconde approche reprend le cas précédent avec cette fois la possibilité d'une évacuation de la matière aux deux extrémités de l'objet de longueur constante.

Enfin, dans une troisième approche, nous nous sommes intéressés à un matériau de longueur constante, constitué de fibres longues unidirectionnelles à travers lesquelles s'écoule la matière fluide. De même que pour le cas précédent, on suppose qu'il peut y avoir évacuation de la matière aux deux extrémités de l'objet.

On peut remarquer que cette dernière approche est effectivement la plus voisine du problème d'écoulement qui nous concerne. En effet, il faut rappeler que nous sommes dans une configuration de moule ouvert avec la possibilité d'écoulement aux deux extrémités du matériau composite, constitué de longues fibres de verre unidirectionnelles. Les différents modèles représentant chaque approche ont été développés sous condition thermique isotherme, ce qui n'est pas le cas au cours du procédé d'élaboration, bien évidemment. Il sera donc intéressant, par la suite, de voir les conséquences d'une telle condition sur le fluage de la matrice organique.

Les objectifs dans cette partie visent à :

- connaître l'évolution du front d'écoulement de la matière $L(t)$ pour la première approche

et

- connaître la distribution de vitesse $\frac{dz}{dt}$ en fonction du temps et de z
- connaître la distribution de pression $p(z)$, en fonction du temps
- déterminer la caractéristique d'écoulement de la matrice

pour les trois approches.

6.2.1. Résolution du problème

Soit un volume de matériau fluide de longueur L , de largeur l constante et d'épaisseur $e(t)$ que l'on suppose dépendante du temps, du fait de l'application de la force \bar{F} dans la direction parallèle à la direction de cette épaisseur (figure 1-18).

6.2.1.1. Hypothèses des modèles

Les conditions et hypothèses posées dans les différents modèles sont les suivantes :

- h-1) la longueur initiale de la pièce est L_i
- h-2) l'épaisseur initiale de la pièce est e_i
- h-3) le volume total du matériau est supposé constant et égal à :
$$V_T = L_i \cdot l \cdot e_i = \text{constante indépendante du temps}$$
- h-4) la force totale F appliquée sur la partie supérieure du matériau est elle-même constante et indépendante du temps
- h-5) le matériau reste horizontal une fois cette force appliquée
- h-6) la force de pesanteur est négligée
- h-7) l'écoulement de la matière est unidirectionnel suivant la direction z
- h-8) la résistance à l'écoulement due à l'air est négligeable
- h-9) l'écoulement n'est pas modifié par la proximité des parois

h-10) la matrice est incompressible. Toutefois, elle contient des bulles d'air provenant de l'opération de l'empilement des feuilles de préimprégnés dans le moule. Ainsi, lors de l'application de la contrainte de pression de 10 bars au cours du procédé, les bulles peuvent rester présentes dans le matériau mais leur volume sera divisé par 10. Cela nous amène à supposer que les bulles d'air se déplacent à la même vitesse que la résine

6.2.1.2. Mise en équation

Les équations utilisées dans chaque approche sont :

- l'équilibre des forces
- l'équation de conservation de la matière
- l'équation liant la vitesse de déplacement de la matrice au gradient de pression hydrostatique en z est une équation phénoménologique du type de l'équation de Darcy^[I-38, I-39, I-40] :

$$\frac{dz}{dt} = -K(T) \frac{dp}{dz} \quad (1.120)$$

avec $K(T) \propto \frac{1}{\eta(T)}$ où η est la viscosité, et p est la pression de la résine.

Quelle que soit l'écoulement considéré, l'équilibre des forces s'écrit de la façon suivante :

$$F = 1 \cdot \int_{-L/2}^{+L/2} p(z) \cdot dz = 2 \cdot 1 \cdot \int_0^{+L/2} p(z) \cdot dz \quad (1.121)$$

$$\text{et en } z = \pm \frac{L}{2} \text{ on a la condition suivante : } p(z) = p_{\text{atm}} \quad (C1)$$

où p_{atm} est la pression atmosphérique

par symétrie du montage, avec $L = L(t)$ dans la première approche et $L = L_i$ pour les deux autres.

6.2.2. 1^{ère} approche : écoulement de matériau fluide de longueur variable au cours du temps sans évacuation de matière à ses extrémités

Dans cette approche, on suppose que la matière s'écoule entraînant une variation de la longueur du matériau au cours du temps. Ainsi, le front d'écoulement est représenté par $L = L(t)$.

L'équation de conservation de la matière, qui traduit un volume total constant de la matière visqueuse, s'écrit alors :

$$e_i \cdot L_i \cdot l = \text{constante} = e(t) \cdot L(t) \cdot l \quad (1.122)$$

soit $e(t) \cdot L(t) = \text{constante}$

$$\text{ainsi } \frac{d}{dt}[e(t) \cdot L(t)] = 0 \text{ ou } \frac{1}{L(t)} \cdot \frac{d}{dt}[L(t)] = -\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{d}{dt}[e(t)] \quad (1.123)$$

Entre les cotes $-z$ et $+z$, la conservation du volume s'écrit :

$$2 \cdot e(t) \cdot z \cdot l = \text{constante}$$

$$\text{Ainsi on a } \frac{d[e(t) \cdot z]}{dt} = 0 \quad (1.124)$$

Si la tranche de fluide de cote z se déplace à la vitesse de $\frac{dz}{dt}$, la relation (1.23) devient :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (1.125)$$

D'après l'hypothèse disant que le matériau reste horizontal lors de la compression, on en déduit que le second membre de l'équation (1.124) est une quantité indépendante de la variable z . Donc en $z = L(t)$ on trouve la relation suivante :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{1}{L(t)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} \quad (1.126)$$

6.2.2.1. Détermination de $L(t)$

L'équation (1.120) donnant la relation entre la vitesse de déplacement de la matière en z et le gradient de pression hydrostatique en z s'écrit aussi :

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (1.127)$$

En substituant l'équation (1.126) dans l'équation (1.127) on obtient :

$$\frac{dp}{dz} = \frac{1}{K(t)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot z \quad (1.128)$$

et en intégrant cette dernière équation :

$$\int_z^{L(t)/2} dp = \frac{1}{K(t)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \int_z^{L(t)/2} z \cdot dz \quad (1.129)$$

car nous avons vu que la quantité $\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt}$ est indépendante de z .

En prenant en compte la condition (C1), l'équation (1.129) devient :

$$p(z) = p_{\text{atm}} - \frac{1}{2 \cdot K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \left[\frac{L^2(t)}{4} - z^2 \right] \quad (1.130)$$

z étant inférieur à $\frac{L(t)}{2}$, alors $\left[\frac{L^2(t)}{4} - z^2 \right] > 0$. Le matériau subissant une compression, l'épaisseur est une fonction décroissante du temps :

$$\left[\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \right] < 0, \text{ et par conséquent } \left[-\frac{1}{2 \cdot K(t)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \right] > 0$$

$$\text{d'où : } \left\{ -\frac{1}{2 \cdot K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \left[\frac{L^2(t)}{4} - z^2 \right] \right\} > 0.$$

Compte tenu de l'équation (1.130), et de l'équation d'équilibre des forces (1.121) :

$$\frac{F}{2 \cdot 1} = \int_0^{L(t)/2} p(z) \cdot dz = \int_0^{L(t)/2} \left(p_{\text{atm}} - \frac{1}{2 \cdot K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \left[\frac{L^2(t)}{4} - z^2 \right] \right) \cdot dz$$

et en intégrant de 0 à $L(t)/2$, on obtient le résultat suivant :

$$\frac{F}{1} = p_{\text{atm}} \cdot L(t) - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \frac{L^3(t)}{8} \quad (1.131).$$

En substituant l'équation (1.123) dans l'équation (1.131) on obtient l'équation différentielle en $L(t)$ suivante :

$$\frac{1}{12 \cdot K(T)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} \cdot L^2(t) + p_{\text{atm}} \cdot L(t) = \frac{F}{1}$$

Cette équation différentielle s'écrit également :

$$\frac{1}{12 \cdot K(T)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} \cdot L(t) = \frac{F}{1 \cdot L(t)} - p_{\text{atm}}$$

On remarque que le terme $\frac{F}{1 \cdot L(t)}$ est la pression équivalente appliquée par la force

F sur l'ensemble de la surface de contact avec le matériau fluide $[1 \cdot L(t)]$.

En supposant la pression atmosphérique négligeable devant la pression moyenne,

c'est-à-dire si $p_{\text{atm}} \ll \frac{F}{1 \cdot L(t)}$, on obtient l'équation différentielle simplifiée suivante :

$$\frac{1}{12 \cdot K(T)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} \cdot L^2(t) = \frac{F}{1} \quad (1.132).$$

En écrivant cette dernière équation sous la forme : $dL(t) \cdot L^2(t) = \frac{12 \cdot K(T) \cdot F}{1} \cdot dt$

et en intégrant cette nouvelle expression de L_i à $L(t)$ l'équation s'écrit :

$$\int_{L_i}^{L(t)} dL(t) \cdot L^2(t) = \int_{L_i}^{L(t)} \frac{12 \cdot K(T) \cdot F}{1} \cdot dt$$

et le résultat est tel que :

$$L(t) = \sqrt[3]{L_i^3 + \frac{36 \cdot K(T) \cdot F}{2 \cdot 1} \cdot t} \quad (1.133)$$

ou même $L(t) = L_i \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{18 \cdot K(T)}{L_i^2} \cdot \frac{F}{1 \cdot L_i} \cdot t}$.

Connaissant l'expression de $L(t)$, à défaut de calculer $\frac{dL(t)}{dt}$, nous pouvons à partir de l'équation (1.132) en déduire :

$$\frac{1}{L(t)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} = \frac{12 \cdot K(T) \cdot F}{1} \cdot \frac{1}{L^3(t)}$$

et en remplaçant $L(t)$ dans le membre de gauche par son expression définie par l'équation (1.133) :

$$\frac{1}{L(t)} \cdot \frac{dL(t)}{dt} = \frac{1}{\frac{1 \cdot L_i^3}{12 \cdot K(T) \cdot F} + \frac{3}{2} \cdot t} \quad (1.134)$$

6.2.2.2. Détermination de $p(z)$

Pour connaître la distribution de la pression dans un tel cas, revenons à l'équation (1.126) issue de la conservation de la matière. En substituant l'équation (1.134) dans cette équation :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\frac{1 \cdot L_i^3}{12 \cdot K(T) \cdot F} + \frac{3}{2} \cdot t} \quad (1.135)$$

cette équation révèle qu'à chaque instant t donné, une relation de proportionnalité (fonction du temps) existe entre z et $\frac{dz}{dt}$.

Le gradient de pression étant lié à la vitesse en z par l'équation (1.120) alors on a :

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt} = -\frac{z}{K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{12 \cdot K(T) \cdot F} + \frac{3}{2} \cdot t \right)} = -\frac{2 \cdot z}{3 \cdot K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F} + t \right)} \quad (1.136)$$

et en intégrant l'équation (1.136) comme suit :

$$\int_{p(z)}^{p_{atm}} dp = -\frac{1}{3 \cdot K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F} + t \right)} \cdot \int_z^{L(t)} z$$

$$p_{atm} - p(z) = -\frac{1}{3 \cdot K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F} + t \right)} \cdot [L^2(t) - z^2] \quad (1.137)$$

on obtient à l'aide de l'équation (1.133) :

$$p(z) = p_{atm} + \frac{1}{3 \cdot K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F} + t \right)} \cdot \left\{ \left[\frac{18 \cdot K(T) \cdot F}{1} \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F} + t \right) \right]^{2/3} - z^2 \right\} \quad (1.138)$$

D'après l'expression obtenue ci-dessus, on en déduit que $p(z)$ est une fonction parabolique en z , dont le maximum se trouve en $z = 0$.

Observons la pression en $z = 0$ et au temps $t = 0$:

$$p(z = 0, t = 0) = p_{\text{atm}} + \frac{\left(\frac{18 \cdot K(T) \cdot F}{4 \cdot 1}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F}\right)^{2/3}}{3 \cdot K(T) \cdot \left(\frac{1 \cdot L_i^3}{18 \cdot K(T) \cdot F}\right)} = p_{\text{atm}} + \frac{L_i^2}{4} \cdot \frac{18 \cdot F}{3 \cdot 1 \cdot L_i^3} = p_{\text{atm}} + \frac{3}{2} \cdot \frac{F}{1 \cdot L_i}$$

En posant que la pression équivalente à la force F appliquée s'écrit : $p_{\text{éq}} = \frac{F}{1 \cdot L_i}$, on obtient l'expression finale :

$$p(z = 0, t = 0) = p_{\text{atm}} + \frac{3}{2} \cdot p_{\text{éq}}$$

6.2.2.3. Détermination de $K(T)$ à partir de $L(t)$

De l'équation (1.133), on peut extraire $K(T)$ comme suit :

$$L^3(t) - L_i^3 = \frac{18 \cdot K(T) \cdot F}{1} \cdot t$$

$$K(T) = \frac{[L^3(t) - L_i^3] \cdot 1}{18 \cdot F \cdot t} \quad (1.139)$$

Sachant que le volume total de matière extraite aux deux extrémités du matériau au bout d'un temps t s'écrit :

$$V_{\text{ext}} = [L(t) - L_i] \cdot 1 \cdot e(t) \quad (1.140)$$

on en déduit alors la masse de résine extraite :

$$m_{\text{ext}} = \rho \cdot [L(t) - L_i] \cdot l \cdot e(t) \quad (1.141)$$

avec $e(t) = \frac{e_i \cdot L_i}{L(t)}$ (conservation du volume),

$$m_{\text{ext}} = \rho \cdot [L(t) - L_i] \cdot \frac{1}{L(t)} \cdot e_i \cdot L_i \quad (1.142).$$

Connaissant la masse initiale m_i de matériau : $m_i = \rho \cdot e_i \cdot l \cdot L_i$

on peut exprimer le rapport r_m de la matière extraite :

$$r_m = \frac{m_{\text{ext}}}{m_i} = 1 - \frac{L_i}{L(t)} \quad (1.143).$$

L'équation (1.143) est équivalente à : $L(t) = \frac{1}{1 - r_m} \cdot L_i \quad (1.144).$

Par conséquent en substituant l'équation (1.144) dans l'équation (1.139) on trouve l'expression finale de $K(T)$:

$$K(T) = \frac{1}{18 \cdot F \cdot t} \left[\left(\frac{1}{1 - r_m} \right)^3 - 1 \right] \cdot L_i^3$$

Plus le rapport r_m augmente, c'est-à-dire plus on extrait de matière, plus le terme $\frac{1}{1 - r_m}$ va augmenter, par conséquent $K(T)$ augmente également. Or $K(T)$ est inversement proportionnel à la viscosité. Cela signifie que plus $K(T)$ augmente, plus la viscosité diminue d'où l'augmentation de la quantité de matière extraite. Ce résultat est bien cohérent avec les résultats obtenus par l'expérience.

6.2.3. 2^{ème} approche : écoulement de matériau fluide de longueur constante avec évacuation de matière à ses extrémités

On suppose dans ce cas que la longueur du matériau $L = L_i$ est constante et est indépendante du temps, car la matière extraite du milieu au delà de $z = \pm \frac{L_i}{2}$ est évacuée du système.

L'équation d'équilibre des forces (1.121) devient alors :

$$F = 2 \cdot 1 \cdot \int_0^{+L_i/2} p(z) \cdot dz \quad (1.145).$$

Ecrivons la conservation de la masse en $z = \frac{L_i}{2}$:

soit $\frac{dm}{dt}$ la perte de masse en totalité aux deux extrémités :

$$\frac{dm}{dt} = 2 \cdot \rho \cdot e(t) \cdot 1 \cdot \left(\frac{dz}{dt} \right)_{z=\frac{L_i}{2}} \quad (1.146)$$

En remplaçant $z = \frac{L_i}{2}$ dans l'équation (1.125) on trouve :

$$\left(\frac{dz}{dt} \right)_{z=\frac{L_i}{2}} = -\frac{L_i}{2} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (1.147)$$

et en substituant l'équation (1.147) dans l'équation (1.146) puis en intégrant l'expression de $\frac{dm}{dt}$ de 0 à t on obtient la masse extraite Δm :

$$\Delta m = \int_0^t \frac{dm}{dt} \cdot dt = -\rho \cdot 1 \cdot L_i \cdot \int_0^t \frac{de(t)}{dt} \quad (1.148)$$

6.2.3.1. Détermination de la variation de l'épaisseur $e(t)$

L'objectif est de déterminer le rapport de masse $r_m = \frac{\Delta m}{m_i}$ avec la masse initiale définie par $m_i = \rho \cdot e_i \cdot L_i \cdot 1$. Il est donc nécessaire de déterminer $\frac{de(t)}{dt}$. Pour cela nous avons intégré l'équation (1.128) de z à $\frac{L_i}{2}$ et le résultat est le suivant :

$$p(z) = p_{\text{atm}} - \frac{1}{2 \cdot K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \left[\frac{L_i^2(t)}{4} - z^2 \right] \quad (1.149)$$

En injectant cette expression dans l'équation (1.145) et en calculant l'intégrale de 0 à $\frac{L_i}{2}$ on trouve :

$$\frac{F}{1 \cdot L_i} - p_{\text{atm}} = - \frac{1}{12 \cdot K(T)} \cdot \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot L_i^2 \quad (1.150)$$

$$\text{Ainsi } \frac{de(t)}{dt} = - \frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot dt \quad (1.151)$$

$$\text{avec } \Delta p = \frac{F}{1 \cdot L_i} - p_{\text{atm}} = p_{\text{éq}} - p_{\text{atm}} \quad (1.152)$$

correspondant à la différence entre la pression équivalente à la force appliquée sur la surface ($1 \cdot L_i$) et la pression atmosphérique.

L'expression de $e(t)$ s'obtient en intégrant l'équation (1.151) de 0 à t :

$$e(t) = e_i \cdot \exp\left(-\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot t\right) \quad (1.153)$$

On en déduit que plus le paramètre $K(T)$ est grand, c'est-à-dire plus la viscosité est faible, plus l'épaisseur du matériau décroît, et cela de manière exponentielle. En effet, la compression d'une résine fluide, perpendiculairement à la direction de l'écoulement sous la condition h-5), entraîne une évacuation de la résine comprimée perpendiculairement au sens de l'écoulement, vers les extrémités de l'objet, entraînant une diminution de l'épaisseur de celui-ci.

De même que plus le temps augmente, plus l'épaisseur du matériau décroît de manière exponentielle. On vérifie que le produit $K(T) \cdot \Delta p$ a la dimension $\left[\frac{m^2}{s}\right]$, la dimension du facteur de temps t dans l'équation (1.153) est vérifiée. Il faut noter

que le terme $\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2}$ est de dimension $\left[\frac{1}{s}\right]$, ce qui fait intervenir une constante de temps caractéristique de l'écoulement : $\tau_e = \frac{L_i^2}{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}$ fonction du carré de la longueur du matériau, exactement comme la caractéristique temporelle du transfert de chaleur. Par conséquent, de même que pour le transfert de chaleur, lors du transfert de matière, une certaine constante de temps dépendant de la longueur au carré du matériau, doit être prise en compte.

En dérivant l'équation (1.153) et en divisant par $e(t)$ on a :

$$\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} = -\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \quad (1.154)$$

Connaissant l'expression de $\frac{de(t)}{dt}$, nous pouvons calculer la masse de résine extraite Δm , en insérant l'équation (1.153) dans l'équation (1.148) puis en intégrant sur le temps :

$$\Delta m = m_i \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot t\right) \right] \quad (1.155).$$

En prenant le logarithme népérien de cette équation on en déduit :

$$K(T) = -\frac{L_i^2}{12 \cdot \Delta p \cdot t} \cdot \ln\left(1 - \frac{\Delta m}{m_i}\right) \quad (1.156)$$

Sachant que $r_m = \frac{\Delta m}{m_i}$, on en déduit la relation entre $K(T)$ et r_m :

$$K(T) = -\frac{L_i^2}{12 \cdot \Delta p \cdot t} \cdot \ln(1 - r_m) \quad (1.157)$$

6.2.3.2. Détermination de $p(z)$

Pour connaître la pression $p(z)$ on utilise l'équation (1.149), dans laquelle on insère l'équation (1.154) ainsi :

$$p(z) = p_{\text{atm}} + \frac{6 \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot \left(\frac{L_i^2}{4} - z^2 \right) \quad (1.158)$$

qui donne pour le cas particulier $z = 0$:

$$p(z = 0) = p_{\text{atm}} + \frac{3}{2} \cdot \Delta p \quad (1.159)$$

La valeur moyenne de $p(z)$, soit $\overline{p(z)}$ de $z = 0$ à $z = \frac{L_i}{2}$, s'écrit :

$$\overline{p(z)} = \frac{2}{L_i} \cdot \int_0^{L_i/2} p(z) \cdot dz = \frac{2}{L_i} \cdot \int_0^{L_i/2} \left[p_{\text{atm}} + \frac{6 \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot \left(\frac{L_i^2}{4} - z^2 \right) \right] \cdot dz \quad (1.160)$$

$$\text{soit encore : } \overline{p(z)} = p_{\text{atm}} + \Delta p \quad (1.161).$$

Or $\Delta p = p_{\text{éq}} - p_{\text{atm}}$ d'après l'équation (1.152), ainsi on en déduit que :

$$\overline{p(z)} = p_{\text{éq}} \quad (1.162)$$

La pression moyenne au sein du fluide est bien identique à la pression équivalente à la force appliquée sur la surface ($1 \cdot L_i$).

6.2.4. 3^{ème} approche : écoulement de matériau fluide composé de fibres de longueur constante avec évacuation de matière à ses extrémités

Dans cette troisième approche, du fait de la considération de la présence des fibres de verre, des hypothèses supplémentaires à celles énoncées de h-1) à h-10) doivent être posées :

h-11) soit f_i le taux de matrice initial du matériau de longueur $L = L_i$

h-12) soit $V_i = 1 - f_i$ le taux de fibre initial

h-13) la fraction volumique de matrice $f(t)$ est variable selon le niveau de charge appliquée donc selon l'épaisseur $e(t)$ également

h-14) $\frac{dz}{dt}$ est la vitesse de déplacement de la matrice

h-15) la vitesse de déplacement des fibres est nulle

h-16) le volume de fibres est constant quel que soit z

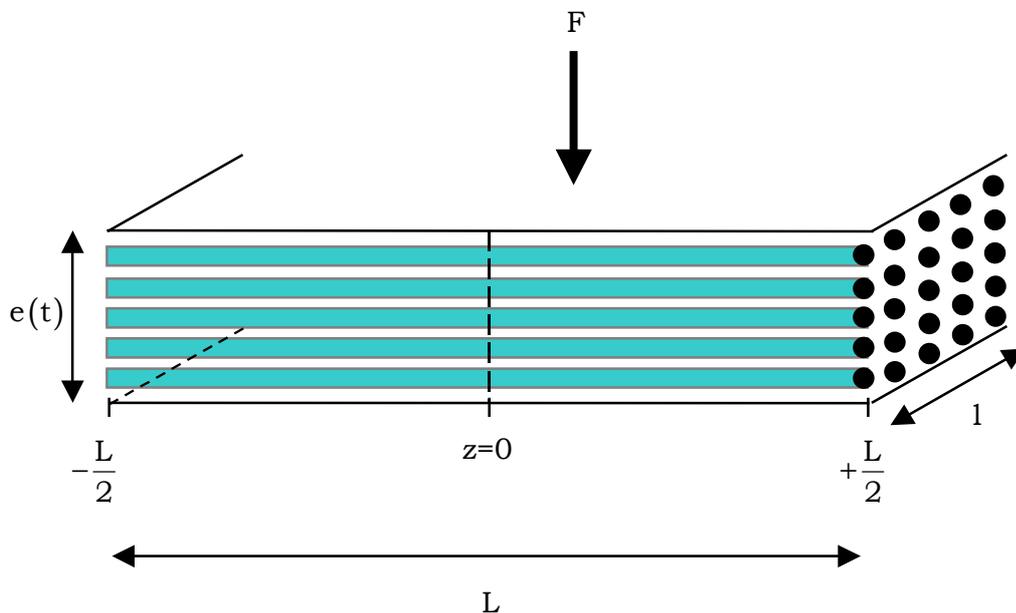


Figure 1 - 20 : Configuration du matériau composite.

Pour une section de cote z l'hypothèse h-16) se traduit par :

$$e(t) \cdot 1 \cdot [1 - f(t)] = \text{constante} \quad (1.163)$$

En dérivant cette dernière équation, on trouve la relation suivante :

$$\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} = \frac{1}{1-f(t)} \cdot \frac{df(t)}{dt} \quad (1.164)$$

Sachant que, pour un volume constant de matrice compris entre les cotes $z = 0$ et z , on a, à cause de la conservation de la matière :

$$e(t) \cdot z \cdot 1 \cdot f(t) = \text{constante} \quad (1.165)$$

et si l'on dérive l'équation (1.165) par rapport au temps :

$$e(t) \cdot z \cdot \frac{df(t)}{dt} + e(t) \cdot f(t) \cdot \frac{dz}{dt} + z \cdot f(t) \cdot \frac{de(t)}{dt} = 0 \quad (1.166).$$

Introduisons maintenant l'équation (1.164) sous la forme suivante :

$$f(t) \cdot \frac{de(t)}{dt} = \frac{de(t)}{dt} - e(t) \cdot \frac{df(t)}{dt} \quad (1.167)$$

dans l'équation (1.166), cela donne :

$$e(t) \cdot f(t) \cdot \frac{dz}{dt} + z \cdot \frac{de(t)}{dt} = 0 \text{ soit,}$$

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = - \frac{1}{e(t) \cdot f(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (1.168).$$

En tenant compte de l'équation (1.164) on aboutit à :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = - \frac{1}{f(t) \cdot [1-f(t)]} \cdot \frac{df(t)}{dt} \quad (1.169)$$

Cette dernière équation va maintenant nous permettre de s'accéder à $p(z)$.

6.2.4.1. Détermination de $p(z)$

A partir de l'équation (1.120) et en utilisant l'équation (1.169), on trouve :

$$\frac{dp}{dz} = \frac{1}{K(T)} \cdot \frac{1}{f(t) \cdot (1-f(t))} \cdot \frac{df(t)}{dt} \cdot z \quad (1.170).$$

$$\text{En posant } G(t) = \frac{1}{K(T)} \cdot \frac{1}{f(t) \cdot (1-f(t))} \cdot \frac{df(t)}{dt} \quad (1.171)$$

on remarque que cette quantité est indépendante de z puisque la fraction volumique de matrice $f(t)$ est la même quelle que soit z . Ainsi en intégrant l'équation (1.170) entre z et $\frac{L_i}{2}$, tout en tenant compte de la relation (1.171), on obtient de même :

$$p(z) = p_{\text{atm}} - \frac{1}{2} \cdot G(t) \cdot \left(\frac{L_i^2}{4} - z^2 \right) \quad (1.172)$$

6.2.4.2. Détermination de la variation de la fraction volumique de matrice $f(t)$

Pour déterminer $f(t)$, on suit le développement strictement identique à celui effectué à partir de l'équation (1.149) en tenant compte de l'équation (1.121) :

$$\frac{F}{2 \cdot l} = \int_0^{L_i/2} \left(p_{\text{atm}} - \frac{1}{2} \cdot G(t) \cdot \frac{L_i^2}{4} + \frac{1}{2} \cdot G(t) \cdot z^2 \right) \cdot dz \quad (1.173)$$

et l'on aboutit à :

$$\frac{F}{l \cdot L_i} = p_{\text{atm}} - \frac{1}{12} \cdot L_i^2 \cdot G(t) \text{ soit,}$$

$$G(t) = -\frac{12 \cdot \Delta p}{L_i^2} \quad (1.174)$$

compte tenu de la relation (1.152). D'après l'équation (1.174), on en déduit que la quantité $G(t)$ est indépendante du temps.

En remplaçant $G(t)$ par son expression donnée (1.171) :

$$\frac{1}{f(t) \cdot [1-f(t)]} \cdot \frac{df(t)}{dt} = -\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \quad (1.175)$$

et en écrivant que :

$$\frac{1}{f(t) \cdot (1-f(t))} = \frac{1}{f(t)} + \frac{1}{(1-f(t))} = \frac{1}{f(t)} - \frac{1}{(f(t)-1)}$$

on obtient l'équation :

$$\frac{df(t)}{f(t)} - \frac{df(t)}{f(t)-1} = -\frac{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}{L_i^2} \cdot dt \quad (1.176)$$

et on remarque que le terme $\frac{L_i^2}{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p}$ est égal à τ_e , τ_e étant la constante de temps caractéristique de l'écoulement introduite précédemment.

En intégrant l'équation (1.176) de 0 à t ,

$$\ln \left[\frac{f(t)}{f(t)-1} \right] \cdot \frac{f_i - 1}{f_i} = -\frac{t}{\tau_e}$$

puis en prenant l'exponentielle de chaque membre de cette égalité on trouve :

$$\frac{f(t)}{f(t)-1} = \frac{f_i}{f_i - 1} \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \quad (1.177)$$

ou encore :

$$\frac{f(t)-1}{f(t)} = \frac{f_i - 1}{f_i} \cdot \exp \left(\frac{t}{\tau_e} \right)$$

d'où l'expression finale de $f(t)$:

$$f(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{1-f_i}{f_i}\right) \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau_e}\right)} \quad (1.178)$$

On constate que, si $t = 0$, alors $f(t) = \frac{f_i}{f_i + (1-f_i)} = f_i$ et donc l'hypothèse h-10) est bien vérifiée.

De même, si $t \rightarrow \infty$, alors d'après l'équation (1.178) $f(t) \rightarrow 0$. En effet, pour un temps long, la matrice totalement fluide va s'écouler sous l'effet de la contrainte de pression appliquée, pour être ensuite évacuée aux deux extrémités de l'objet, d'où la diminution de la fraction volumique de matrice dans l'objet. Ainsi on peut conclure que ce résultat est bien en accord avec l'expérience.

6.2.4.3. Détermination de la vitesse d'écoulement

Avant de déterminer la vitesse d'écoulement $\frac{dz}{dt}$, nous allons dans un premier temps calculer $\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt}$. Pour cela, on reprend l'équation (1.169) dans laquelle on injecte l'équation (1.175) :

$$\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{12 \cdot \Delta p \cdot K(T)}{L_i^2} \quad (1.179)$$

ainsi on en déduit l'expression de la vitesse d'écoulement :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{12 \cdot \Delta p \cdot K(T)}{L_i^2} \cdot z = \frac{z}{\tau_e} \quad (1.180)$$

On peut constater que la vitesse d'écoulement de la matrice ne dépend pas du temps, mais uniquement de z . De plus, $\frac{dz}{dt}$ est une fonction linéaire croissante de z , telle que sa valeur soit nulle en $z = 0$ et maximale pour $z = \pm \frac{L_i}{2}$. On peut donc

en conclure que la vitesse d'écoulement de la matière est nulle au centre de l'éprouvette et est maximum aux extrémités de l'objet.

6.2.4.4. Détermination de la quantité de matière évacuée

La détermination de la quantité de matière évacuée $\frac{dm}{dt}$ en $z = \pm \frac{L_i}{2}$ passe par la détermination de $e(t)$. En effet, l'équation (1.165) fournit le volume total de matrice qui s'est écoulée en $z = -\frac{L_i}{2}$ et $z = +\frac{L_i}{2}$. Donc la quantité totale de matrice évacuée est égale au double de la quantité qui s'est évacuée en $z = +\frac{L_i}{2}$:

$$\frac{dm}{dt} = 2 \cdot \rho \cdot e(t) \cdot \left[\frac{dz}{dt} \right]_{z=+L_i/2} \cdot 1 \cdot f(t) \quad (1.181).$$

En égalant les équations (1.168) et (1.179) :

$$-\frac{1}{e(t) \cdot f(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} = \frac{12 \cdot \Delta p \cdot K(T)}{L_i^2} = \frac{1}{\tau_e} \quad (1.182)$$

et compte tenu de l'expression suivante de $f(t)$:

$$f(t) = \frac{f_i}{f_i + (1 - f_i) \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau_e}\right)} \quad (1.183)$$

issue de l'équation (1.178), l'équation (1.182) devient :

$$\frac{de(t)}{dt} = \frac{-\frac{1}{\tau_e} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right)}{\exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) + \frac{1 - f_i}{f_i}} \cdot e(t) \quad (1.184).$$

En intégrant cette équation de 0 à t d'une part, puis en prenant l'exponentielle du résultat obtenu, on trouve enfin :

$$e(t) = e_i \cdot \left[1 - f_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right) \right] \quad (1.185).$$

On remarque que :

si $t = 0$, alors $e(t) = e_i$, l'hypothèse h-2) est bien vérifiée

si $t \rightarrow \infty$, alors $e(t) \rightarrow e_i \cdot (1 - f_i)$

Connaissant $e(t)$, nous allons pouvoir calculer le terme $e(t) \cdot f(t) \cdot \frac{dz}{dt}$ grâce à l'équation (1.168) :

$$e(t) \cdot f(t) \cdot \frac{dz}{dt} = -\frac{de(t)}{dt} \cdot z \quad (1.186).$$

$$\text{Or d'après l'équation (1.185) : } \frac{de(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_e} \cdot e_i \cdot f_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (1.187)$$

d'où en remplaçant dans l'équation (1.186) :

$$e(t) \cdot f(t) \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\tau_e} \cdot e_i \cdot f_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \cdot z \quad (1.188).$$

En substituant l'équation (1.188) dans l'équation (1.181), on obtient en $z = \frac{L_i}{2}$:

$$\frac{dm}{dt} = 2 \cdot 1 \cdot \rho \cdot \frac{t}{\tau_e} \cdot e_i \cdot f_i \cdot \frac{L_i}{2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) = \frac{m_i}{\tau_e} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (1.189).$$

En intégrant l'équation (1.189) de 0 à t, on obtient la masse totale extraite $\Delta m(t)$ au bout du temps t :

$$\Delta m(t) = m_i \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right] \quad (1.190).$$

Comme indiqué précédemment : $r_m = \frac{\Delta m}{m_i}$ (avec m_i la masse initiale du matériau),

on déduit de l'équation (1.190) :

$$r_m = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (1.191).$$

6.2.4.5. Détermination de la caractéristique d'écoulement $K(t)$

L'équation (1.191) s'écrit également de la façon suivante :

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) = 1 - r_m \quad (1.192)$$

En prenant le logarithme népérien de l'équation (1.192) on obtient :

$$-\frac{t}{\tau_e} = \ln(1 - r_m) \quad (1.193)$$

et en remplaçant τ_e par l'expression qui suit : $\frac{L_i^2}{12 \cdot K(T) \cdot \Delta p} = \tau_e$, on trouve $K(T)$:

$$K(T) = -\frac{L_i^2}{12 \cdot \Delta p \cdot t} \cdot \ln(1 - r_m) \quad (1.194)$$

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la caractéristique d'écoulement $K(T)$, nous avons tracé la fraction de résine extraite r_m , issue de l'expérience d'essorage décrit précédemment, pour différentes températures isothermes allant de 60°C à 120°C (figure (1-19)). Les valeurs de $K(T)$ sont calculées à partir de l'équation (1.194) pour les conditions suivantes :

- $L_i = 0.3 \text{ m}$
- $t = 300 \text{ s}$
- $\Delta p \approx 9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- fraction massique de matrice égale à 29 % du matériau composite.

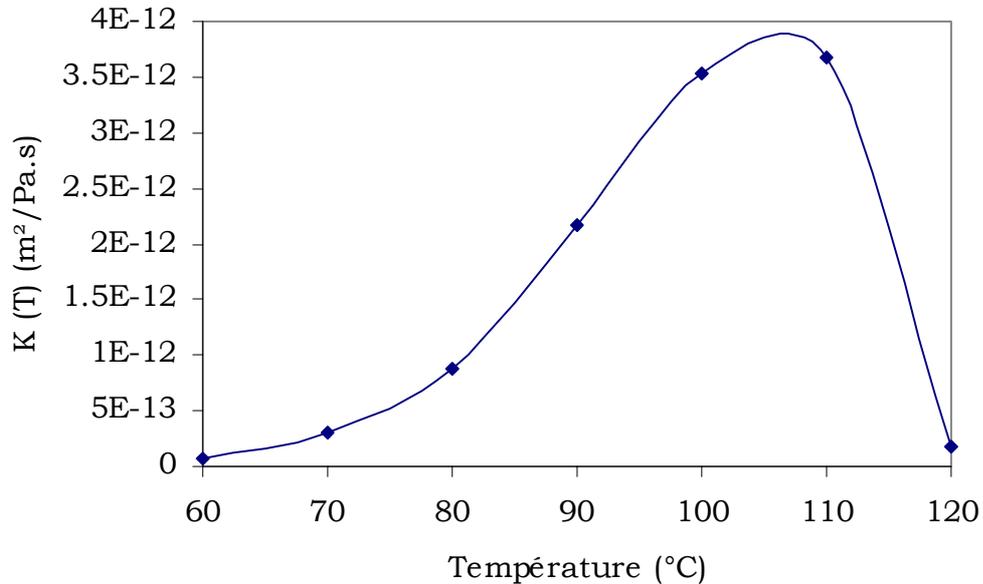


Figure 1 - 21 : Variation de la caractéristique d'écoulement $K(T)$ pour chaque température d'essorage.

Rappelons que la signification physique de $K(T)$ doit être limitée aux températures inférieures ou égales à 100°C .

7. CONCLUSION

Ce chapitre traite de l'analyse du procédé d'élaboration de matériaux composites, fondé sur l'hystérésis diélectrique, en trois parties. Avant de nous intéresser au procédé d'élaboration proprement dit, nous avons décrit le matériau sujet de l'élaboration. Dans notre cas il s'agit d'un composite à matrice thermdurcissable (DGEBA/DDA) associée à des fibres de verre unidirectionnelles, c'est pourquoi une étude de ces deux constituants de base, résine et renfort, a été menée.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés aux matériaux composites ainsi qu'aux différents procédés de mise en œuvre de ces matériaux et à leurs caractéristiques, ce qui nous a amenés à classer ces procédés suivant deux classes, d'une part les procédés dits « classiques » et de l'autre les procédés fondés sur l'hystérésis diélectrique. La différence entre ces deux procédés provient du mode de chauffage.

La description d'un tel procédé repose sur trois aspects : l'aspect électromagnétique, l'aspect cinétique chimique et enfin l'aspect écoulement de la matière.

Concernant l'aspect électromagnétique, une comparaison de la propagation électromagnétique en espace libre ou dans un guide a été rappelée. Puis nous avons effectué une analyse de la distribution spatiale du champ électrique, à l'origine des sources internes de chaleur, au sein de l'applicateur chargé par des matériaux diélectriques et comportant en son centre le matériau composite à traiter. Cette analyse est fondée sur la résolution des équations de Maxwell par des calculs formels, à l'aide du logiciel MapleV, pour un applicateur à remplissage aussi bien symétrique que non symétrique. Les résultats obtenus pour une propagation en mode $TE_{0,1}$ sont satisfaisants puisqu'ils montrent bien une variation suivant une demi-sinusoïde de l'amplitude du champ électrique selon l'axe y, et une amplitude constante du champ électrique suivant x.

La matrice du matériau composite étant à base de résine époxyde et de durcisseur aminé, entraînant une forte réaction exothermique au cours du procédé, une étude de l'aspect cinétique chimique de cette réaction s'est imposée. Cette analyse nous a permis de connaître l'évolution de la conversion chimique au cours de la transformation du matériau, cette dernière ayant sa contribution sur la distribution des sources internes de chaleur.

La dernière partie de ce chapitre concerne la description de l'écoulement de la matière fluide au cours de sa mise en forme. L'objectif est de mettre en évidence les grandeurs caractéristiques de l'écoulement. Pour décrire cet écoulement, nous avons donc créé des situations d'écoulement en isotherme en deux étapes.

D'une part, sur un plan expérimental, nous avons reproduit l'écoulement de la matrice du matériau composite avec l'expérience appelée « opération d'essorage ». Ces résultats montrent que la fraction de résine extraite pour différentes

températures isothermes peut atteindre 7 % de la masse totale du matériau composite.

D'autre part, sur un plan théorique, nous avons étudié des écoulements particuliers, allant d'écoulement comportant des hypothèses très simples, jusqu'à des écoulements avec des hypothèses plus complexes. La prise en considération des configurations d'écoulement à difficulté croissante nous a permis non seulement de connaître la distribution parabolique de la pression au sein du matériau qui s'écoule, mais également de décrire l'écoulement réel.

Enfin la confrontation des résultats expérimentaux de la quantité de matière extraite avec les résultats des calculs formels nous a permis de connaître la constante caractéristique de l'écoulement $K(T)$ pour différentes isothermes. Cependant la température n'étant pas constante au cours du procédé d'élaboration, il nous restera donc à voir la variation de $K(T)$ avec la température. A cet effet, une discussion portant sur cette grandeur caractéristique de l'écoulement sera menée à la fin du chapitre III, une fois connue la distribution spatiale de la température au sein du matériau.

CHAPITRE II : CARACTERISATIONS PHYSIQUES
DE LA MATRICE DU MATERIAU COMPOSITE EN
COURS D'ECOULEMENT

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions opératoires de la thermique micro-ondes ont pour but de réduire la durée de fabrication des pièces en matériaux composites, tout en maintenant une distribution spatiale uniforme de la température. Cependant la réduction du temps d'élaboration n'est pas sans conséquence sur les autres phénomènes liés au temps se déroulant au cours du procédé.

En effet, la distribution spatiale de la température, couplée à la forte variation de viscosité des polymères thermodurcissables, et la contrainte de pression appliquée entraînent un écoulement de la matière organique. Cet écoulement dépend non seulement du temps mais surtout de la contrainte de pression appliquée à l'objet à fabriquer. L'influence de la pression sur cet écoulement sera développée au chapitre suivant.

En revanche, ce chapitre concerne l'analyse physique des phénomènes dont dépendent la rhéologie des phases constituant la matrice organique. Pour tenter de mieux comprendre ces phénomènes, nous avons procédé à des caractérisations physiques sur les phases de la matière organique soumise à déplacement issues de l'écoulement de la matrice au cours du procédé d'élaboration (chapitre 1) et ce par diverses méthodes pour une confrontation ultérieure des résultats.

La première étude porte sur les caractérisations diélectriques qui ont permis la détermination de la variation en fonction de la température des caractéristiques diélectriques des résines ayant flué. La seconde étude a pour but d'estimer par la technique calorimétrique différentielle DSC l'avancement de la réaction de réticulation lors de la montée en température. La troisième méthode employée, réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères de l'ENSAM Paris, est la plus importante et vise à déterminer l'évolution de la viscosité de la matrice organique, extraite du matériau composite lors de l'écoulement en situation de contrainte, en fonction de la température. Enfin, la chromatographie liquide GPC, dont les expériences ont été effectuées au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (UMR 5627) de l'INSA de Lyon, permet d'accéder à la distribution de masses moléculaires dans les mélanges. Ainsi pourra-t-on connaître la composition du mélange extrait (à ces températures) lors du fluage de la résine pendant l'élaboration des matériaux composites.

2. ETUDE DIELECTRIQUE

Le système étudié étant très réactif, il évolue avec la température. Il est donc important de connaître la variation de ses paramètres diélectriques en fonction du temps et de la température, puisque ces derniers évoluent en outre avec l'avancement de la transformation.

L'évolution des caractéristiques diélectriques liée à l'avancement de la réaction de réticulation de résines époxyde-amine a largement été étudiée^[II-1, II-2, II-3]. Plus particulièrement, ces études concernent les propriétés diélectriques du système DGEBA-DDS ^[II-4, II-5, II-6, II-7]. Les résultats de ces travaux, sur le comportement diélectrique de systèmes en cours de polymérisation, sont directement associés à la capacité du matériau à absorber l'énergie via le facteur de pertes diélectriques ϵ'' .

Pour cette étude, nous ne cherchons pas à modéliser le comportement diélectrique de notre matériau mais plutôt à savoir si les caractéristiques diélectriques de la matière ayant flué renferment des informations susceptibles de nous renseigner sur l'état de la matière en phase d'écoulement, informations que l'on pourra, ultérieurement, comparer aux précédentes techniques de caractérisation.

Les deux caractéristiques diélectriques ϵ' et ϵ'' étant représentatives des interactions électriques intermoléculaires, elles sont très dépendantes de la température et de l'état du matériau. En conséquence, leur mesure systématique dans des conditions cinétiques les plus proches du procédé doit être menée pour nos différents échantillons. Avant de présenter les résultats de ces mesures, il convient de rappeler que plusieurs méthodes de mesure de caractéristiques diélectriques existent^[II-8], mais nous ne développerons dans le détail par la suite que deux méthodes.

2.1. Mesure en guide fermé par un court-circuit

Un guide fermé par un court-circuit est rempli par le matériau à caractériser ainsi que par un matériau diélectrique dont les caractéristiques diélectriques sont connues. Nous avons vu dans le chapitre I que le fait de remplir un guide d'onde avec des matériaux diélectriques change la longueur d'onde de propagation λ_g dans

ce guide chargé. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la longueur d'onde λ_g en régime stationnaire à une fréquence de 2.45 GHz, puis à déterminer la valeur absolue de la permittivité diélectrique ϵ' du matériau.

La mesure expérimentale de λ_g s'effectue en plaçant du papier thermosensible, de même longueur que le matériau à caractériser, au centre de l'applicateur où le champ électrique est maximum, afin de visualiser les nœuds et ventres d'énergie. Sachant que les ventres d'énergie sont séparés d'une distance constante et égale à $\lambda_g/2$, on en déduit expérimentalement la valeur de λ_g . Connaissant les valeurs de la longueur d'onde dans le vide : λ_0 (12.2 cm) et de la longueur d'onde de coupure : λ_c (17.3 cm), on obtient la valeur de ϵ' par la formule suivante :

$$\epsilon' = \lambda_0^2 \left(\frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2} \right) \quad (2.1)$$

Il faut noter que la détermination de ϵ' par cette méthode n'est pas très précise puisqu'elle dépend de la mesure expérimentale de λ_g , donc de la mesure de la distance entre les marquages sur le papier thermosensible, qui n'est pas évidente surtout pour de larges taches. De plus, la méthode ne tient pas compte de la variation de la permittivité avec la température. Par conséquent cette méthode est inutilisable dans notre cas, pour analyser la permittivité en fonction de la température de chaque matériau essoré. En revanche cette méthode est utilisable dans le cas de la recherche de la permittivité de matériaux diélectriques de remplissage de moule d'applicateur de masses importantes disponibles (voir chapitre I pour plus de détails).

2.2. Méthode des petites perturbations d'une cavité résonnante

La méthode dite des petites perturbations des cavités résonnantes associée à une mesure simultanée de la température in situ, utilisée depuis de nombreuses années au laboratoire, a été choisie dans notre étude. Il s'agit d'une méthodologie convenant particulièrement bien au suivi cinétique des paramètres diélectriques,

mais aussi parce qu'elle reste l'une des méthodes les plus simples et les plus précises^[II-9].

Le banc d'essai permet non seulement la mesure cinétique des paramètres diélectriques et de la température, mais aussi l'application d'une puissance micro-ondes donnée, et enfin le maintien de la température de l'échantillon à une valeur fixe. Le principe de la mesure par cette méthode est donné en annexe 1. Le banc d'essai est également décrit dans cette annexe.

L'objectif de l'étude est de caractériser la matière organique soumise au fluage par une mesure fine des caractéristiques diélectriques réalisée sur de faibles quantités de chaque matériau essoré.

La démarche consiste à transposer à chaque échantillon prélevé et à une échelle réduite l'ensemble des conditions réalisées lors de la mise en œuvre du procédé d'élaboration du matériau composite, telles que l'évolution temporelle de la température, la transformation chimique...

2.3. Résultats et discussion

Tous les essais ont été réalisés à une fréquence de 2.45 GHz. Pour chaque essai, les résultats peuvent être traités de deux façons, menant à l'obtention de deux types de courbes :

- Soit les relevés de la température ainsi que des paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' réalisés au cours du temps, permettent le tracé, sur le même graphe, des deux caractéristiques diélectriques et de la température, en fonction du temps de traitement : $\epsilon'(t)$, $\epsilon''(t)$, $T(t)$. (Figure 2-1).
- Soit le paramètre temps est éliminé, permettant alors le tracé de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température : $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$. (Figures 2-2 à 2-10).

Le premier type de courbe permet un meilleur suivi de l'évolution des constantes diélectriques du polymère en cours de transformation. Mais, dans la majorité des cas, puisque les échantillons essorés ont été prélevés à différentes températures, nous nous servons du deuxième type de courbe comme élément de

comparaison entre nos différents matériaux. Et pour faciliter cette comparaison, la même échelle a été employée dans tous les cas. De plus, nous avons tracé les courbes des variations des constantes ϵ' et ϵ'' sur la même figure, avec un rapport entre les échelles de chaque paramètre permettant une comparaison aisée d'un paramètre par rapport à l'autre.

2.3.1. Evolution des caractéristiques diélectriques du mélange DGEBA/DDA

2.3.1.1. Evolution au cours du temps

Les variations monotones au cours du temps des caractéristiques diélectriques ϵ' et ϵ'' ainsi que le cycle thermique suivi (température fonction du temps en 3 étapes : montée en température, palier et descente) sont présentés figure 2-1. Lors de la montée en température, ϵ' et ϵ'' évoluent en deux temps, montrant une croissance importante de ϵ'' en début de réaction, suivie d'une décroissance des deux paramètres ϵ' et ϵ'' durant la réaction.

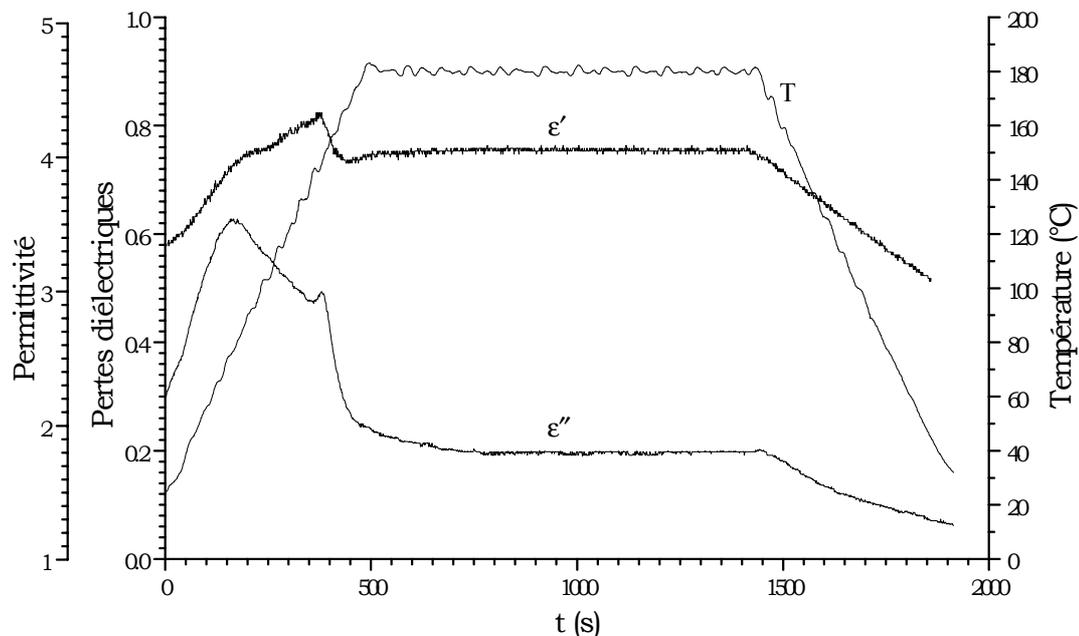


Figure 2 - 1 : Evolution des paramètres diélectriques et de la température en fonction du temps.

La chute de ϵ'' et par conséquent ϵ' , dans cette gamme de température et de fréquence, peut être liée à plusieurs phénomènes pouvant interagir, comme la consommation de groupements polaires relaxants époxydes entraînant une baisse du facteur de pertes et de la permittivité, ou encore la molécule de DDA qui s'accroche aux chaînes de polymère durant la réaction empêchant sa relaxation.

Enfin, on remarque qu'un seul pic est représenté sur la courbe d'évolution de ϵ'' , ce qui, selon Delmotte et coll.[^{II-10}] ainsi que selon Urro [^{II-11}], est bien représentatif de l'évolution d'un facteur de perte d'un système DGEBA/DDA catalysé. En effet, ces auteurs ont observé dans le cas d'un système DGEBA/DDA non catalysé, un deuxième important pic suite au premier, correspondant à la fusion des cristaux résiduels de DDA puisque l'exothermie de la réaction a conduit à une température du milieu supérieure à la température de fusion du DDA. Ainsi on en déduit que le mélange de départ se compose certainement de DGEBA/DDA/BDMA.

2.3.1.2. Evolution en fonction de la température

La figure 2-2 présente la courbe typique d'évolution des constantes diélectriques de permittivité et de facteur d'absorption du mélange DGEBA/DDA, obtenue par réalisation d'un cycle thermique en trois phases :

- 1) température croissante de l'ambiante jusqu'à 180°C (en 8 min), représentée par les parties supérieures des deux courbes
- 2) température constante et égale à 180°C (durant 16 min), représentée par les parties verticales des deux courbes
- 3) température décroissante jusqu'à la température ambiante de nouveau (en 8 min), parties inférieures des deux courbes

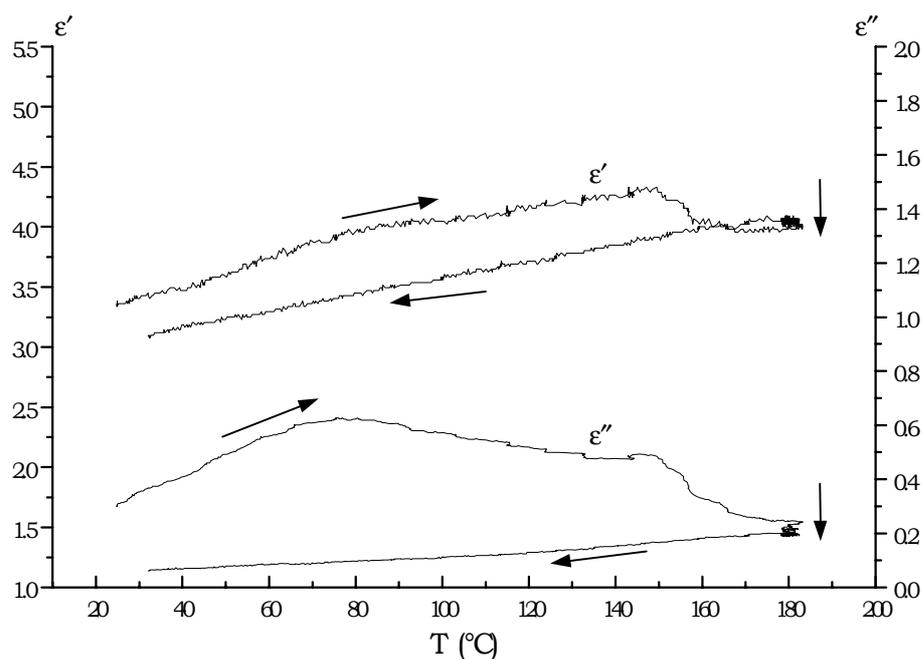


Figure 2 - 2 : Evolution des paramètres diélectriques du DGEBA/DDA en fonction de la température.

La figure montre un maximum du coefficient de pertes diélectriques vers 70-75°C dû à la relaxation du DGEBA. Cette propriété se retrouve presque dans tous les systèmes époxydiques à base de DGEBA. Par contre, on n'observe aucune relaxation du DDA dans cette gamme de température, car les températures enregistrées sont trop faibles pour que la fusion du DDA se produise. A partir de 140°C, on remarque une décroissance de ϵ' et ϵ'' sans doute liée à la transformation chimique des espèces polaires suivant la réaction de réticulation. Au-dessus de 165°C, les caractéristiques diélectriques sont représentatives d'un réseau tridimensionnel.

Par la suite nous ne nous intéresserons qu'aux évolutions de paramètres diélectriques en fonction de la température.

2.3.2. Evolution des caractéristiques diélectriques du produit au cours du fluage

Pour une meilleure comparaison, nous ne tracerons que les constantes diélectriques obtenues lors de la montée en température jusqu'à 180°C et nous occulterons les phases de palier de température ainsi que la descente en température.

Avant de nous intéresser à la variation des paramètres diélectriques des produits essorés, examinons tout d'abord l'évolution de ceux de la résine DGEBA seule (figure 2-3). La connaissance de ces constantes diélectriques sera très utile lors d'une comparaison ultérieure avec celles de la matière extraite, afin de mettre en évidence les différentes contributions de chaque constituant.

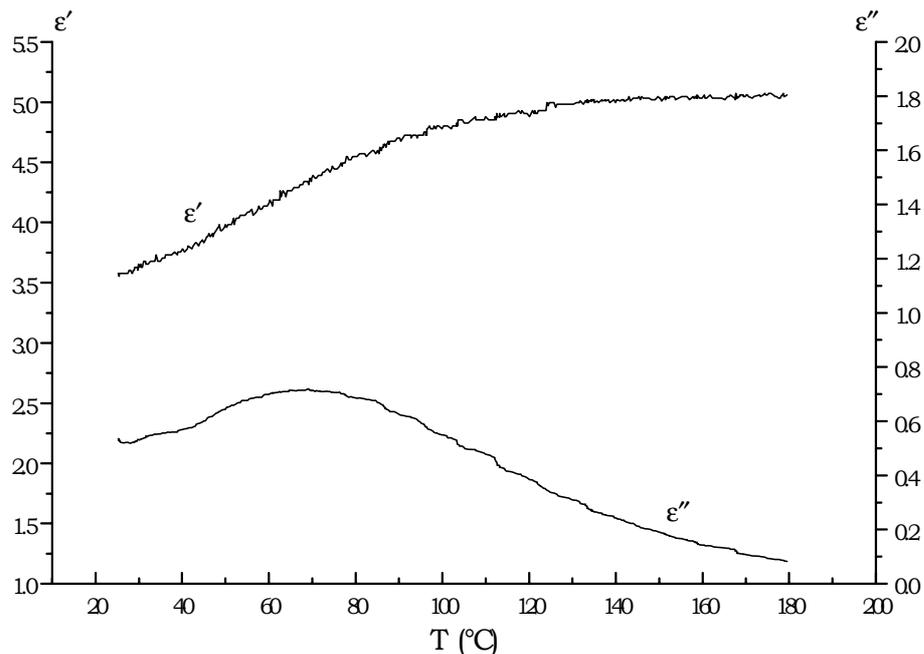


Figure 2 - 3 : Evolution des paramètres diélectriques de la DGEBA.

D'après la figure précédente, le facteur de pertes ϵ'' du DGEBA passe par un maximum à une température proche de 70-75°C, ce qui signifie qu'à cette température se manifeste la relaxation de la résine DGEBA. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs^[II-4, II-11] et se trouve être un facteur

important de la thermique de mise en œuvre de résines thermodurcissables à base de DGEBA par sources internes.

2.3.2.1. Caractérisations diélectriques des extraits de matrice

En ce qui concerne l'allure des paramètres diélectriques des échantillons essorés, on note une augmentation des pertes diélectriques en début de réaction, suivie d'une baisse à la fois de ϵ' et ϵ'' au cours de la réaction.

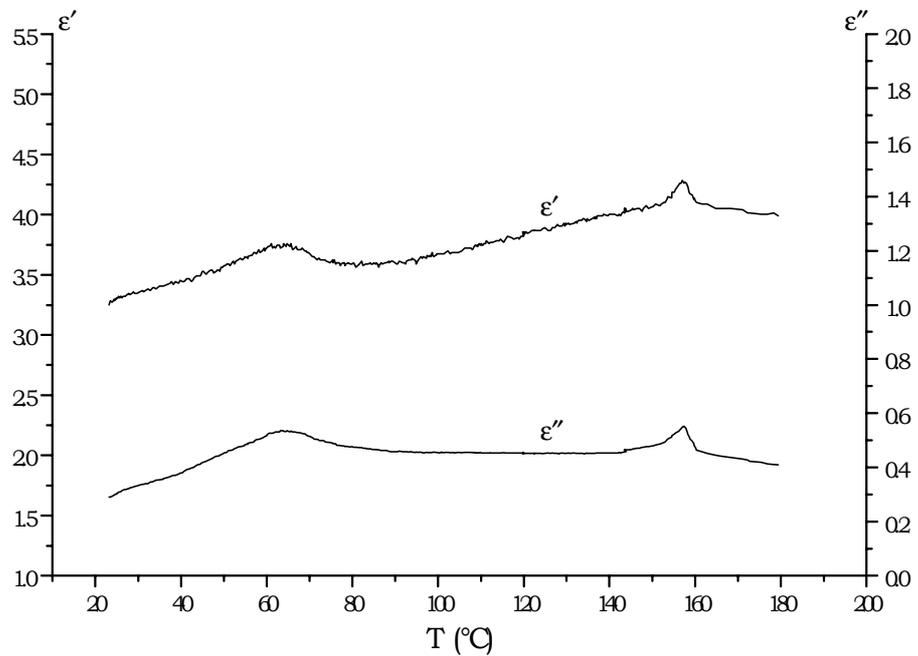


Figure 2 - 4 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 60°C.

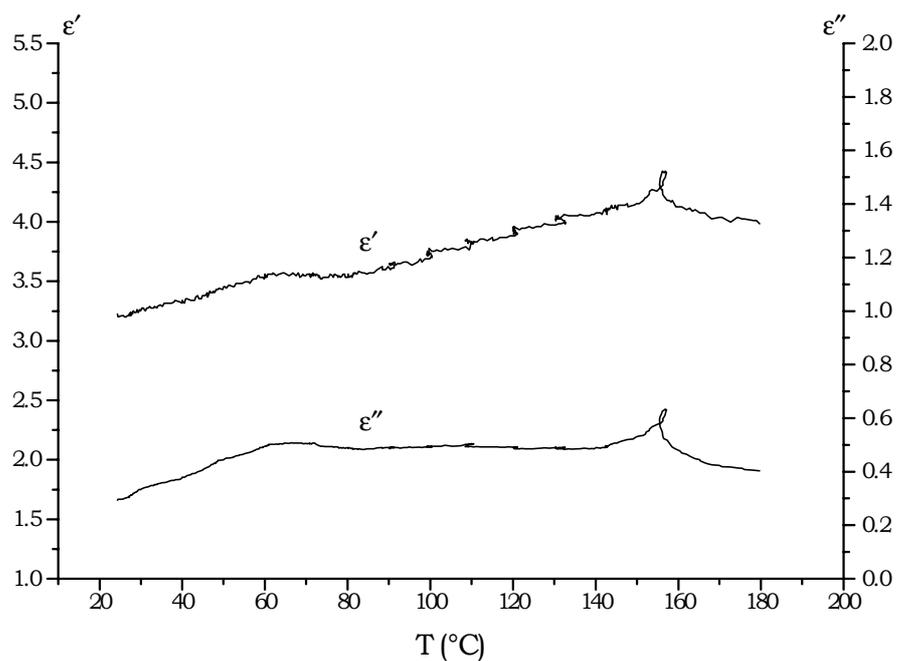


Figure 2 - 5 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 70°C.

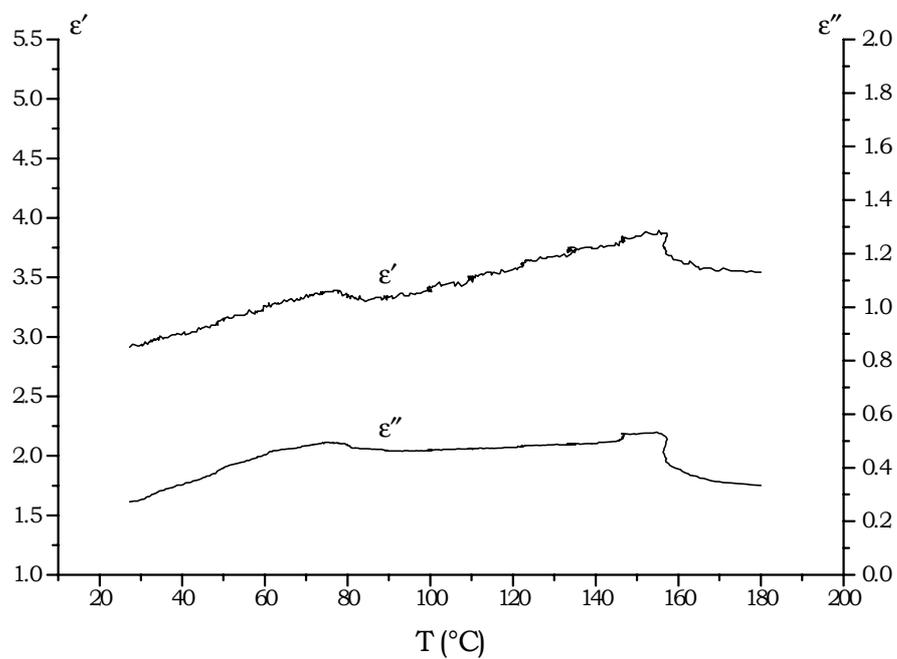


Figure 2 - 6 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 80°C.

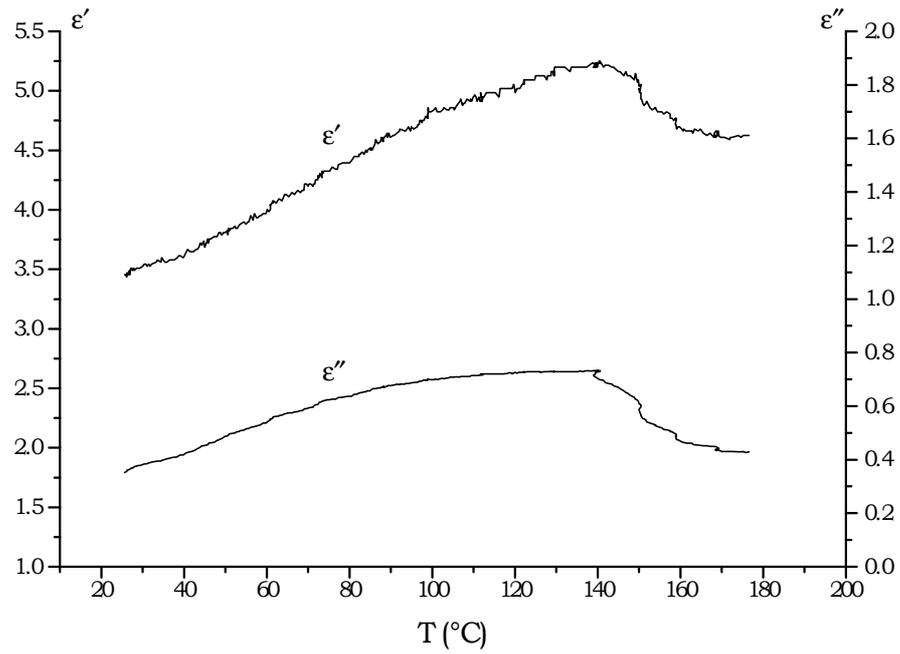


Figure 2 - 7 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 90°C.

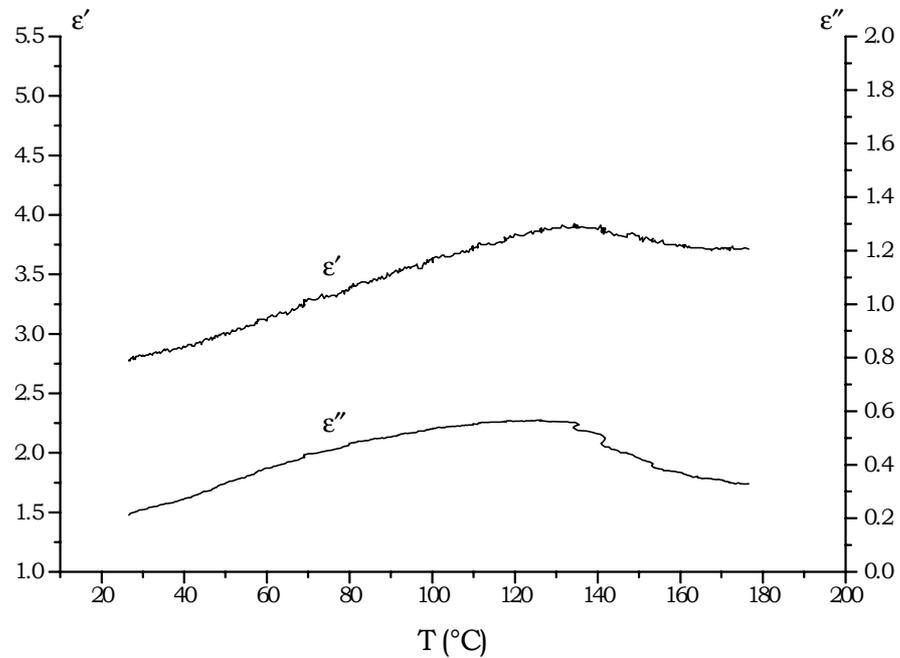


Figure 2 - 8 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 100°C.

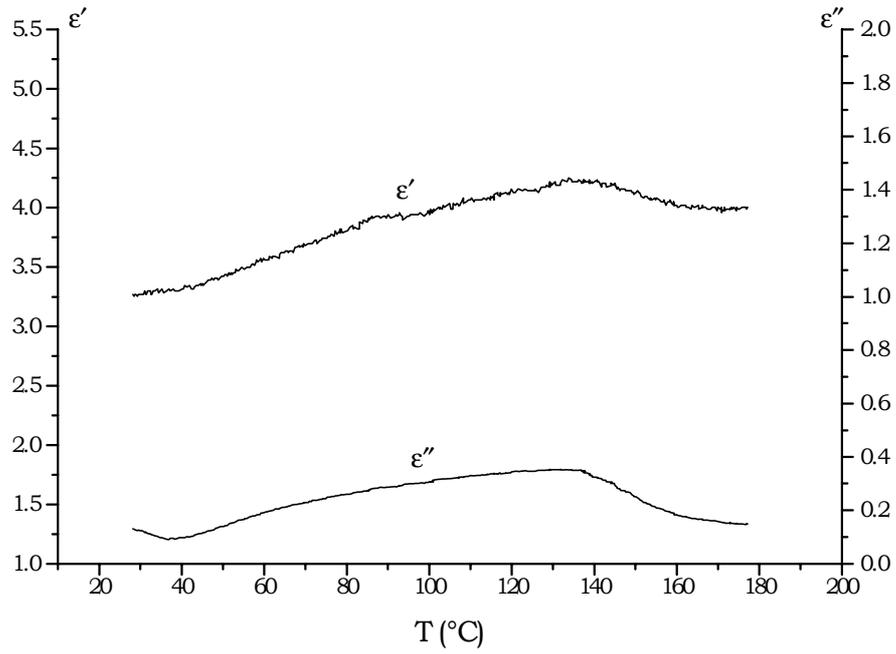


Figure 2 - 9 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 110°C.

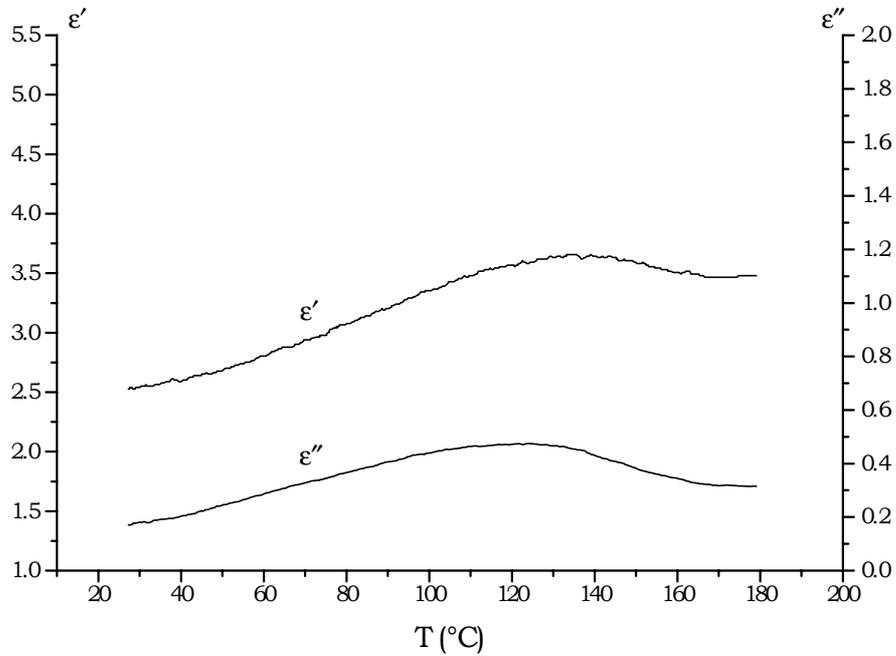


Figure 2 - 10 : Evolution des paramètres diélectriques de la matrice extraite par l'opération d'essorage à 120°C.

En particulier, pour les figures 2-4, 2-5 et 2-6, on note une réaction en deux temps marquée par deux maximums de ϵ'' : un premier maximum au voisinage de 70°C représentatif de la relaxation du DGEBA mentionné précédemment, et un second entre 150-160°C qui peut être lié à un début d'exothermie accompagnant la réticulation du système réactif.

En revanche, si l'on s'attarde sur les figures 2-7, 2-8, 2-9 et 2-10, on remarque une disparition du pic de relaxation du DGEBA au cours de la réticulation, pour laisser place à un pic d'exothermie plus important (donc réaction plus violente) dû aux espèces en cours de réaction.

On peut donc supposer que la matière extraite du matériau composite entre 60 et 80°C est essentiellement de la résine DGEBA, tandis qu'entre 90 et 120°C c'est plutôt un mélange contenant du durcisseur DDA.

2.3.2.2. Interprétation

Pour tenter d'éclaircir cette différence de comportement diélectrique observée entre les matériaux prélevés de 60 à 80°C et ceux prélevés de 90 à 120°C, il nous faut revenir aux constituants du mélange puisque ceux-ci vont conditionner son comportement diélectrique.

En effet, sans doute une partie du DDA est restée sous forme cristalline dans toutes les matrices des matériaux composites utilisés. Or les cristaux de DDA, sous forme de grains de diamètre environ 32 μm , ont la particularité d'être peu solubles dans le prépolymère DGEBA à faible température, ce qui nous amène à penser que la matrice du matériau composite peut être considérée comme une suspension à deux phases. Ainsi lors de la fluidification de celle-ci, au cours de l'élaboration, il apparaît une sédimentation du durcisseur dans le mélange^[II-11]. De ce fait, lors d'application de la contrainte de pression pendant la phase d'essorage aux températures allant de 60 à 80°C, le réseau fibreux constitué par les fibres de verre de diamètre 10 μm aura tendance à retenir les cristaux de DDA, pour ne laisser s'écouler que le prépolymère DGEBA seul. C'est pourquoi l'analyse des caractéristiques diélectriques des échantillons prélevés à ces températures révèle la présence essentiellement du DGEBA.

Pour justifier cette hypothèse, nous avons représenté sur la figure les évolutions du facteur d'absorption ϵ'' de la résine DGEBA, des résines extraites à 60, 90, 100 et 120°C. Pour une meilleure comparaison nous avons tracé les valeurs relatives des facteurs d'absorption de chaque espèce. On constate que les courbes passent toutes par le même point d'abscisse 90°C.

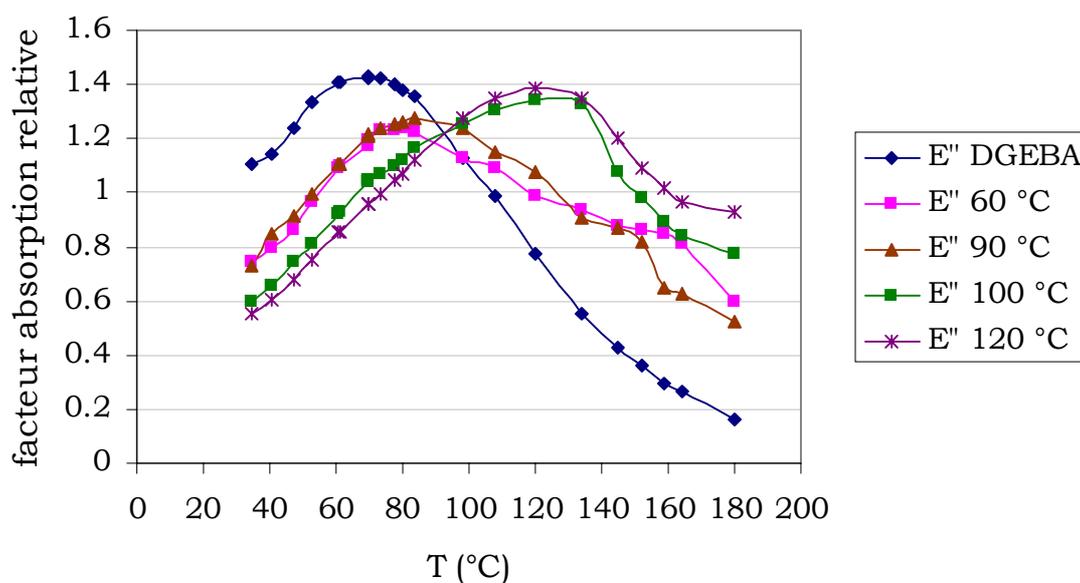


Figure 2 – 11 : Variation relative du facteur d'absorption diélectrique pour la résine DGEBA et des matrices extraites à 60, 90, 100 et 120°C.

De plus, on note que la courbe de la résine DGEBA et celle de la résine essorée à 60°C et 90°C présentent un maximum vers 75 °C sur la figure 2.11, qui est la température de relaxation de la résine DGEBA, tandis que les courbes d'essorage de 100 et 120°C présentent un maximum pour une température plus élevée (autour de 140°C). On en déduit que le maximum qui apparaît vers 75°C est la contribution de l'époxy uniquement alors que pour les températures d'essorage de 100 et 120°C, le maximum vers 130°C est la justification de la réaction chimique entre l'époxy et l'amine. Par conséquent, il doit manquer, dans ces mélanges (DGEBA, 60°C et 90°C), le durcisseur qui aurait permis de réaliser la réaction chimique, qui est bien mise en évidence par le maximum sur les courbes de 100°C et 120°C.

Le phénomène présenté par cette courbe est du type isobestique pour les investigations en fréquence. Cela signifie que si le mélange contient une fraction

Φ_{res} de résine DGEBA de facteur d'absorption $\varepsilon''_{\text{res}}$ et un produit transformé de facteur d'absorption $\varepsilon''_{\text{prod}}$ alors on a :

$$\Phi_{\text{res}} \cdot \varepsilon''_{\text{res}} + (1 - \Phi_{\text{res}}) \cdot \varepsilon''_{\text{prod}} = 1 \text{ pour une température } T_i \text{ telle que } \varepsilon''_{\text{res}} = \varepsilon''_{\text{prod}}$$

Cette courbe permet de mettre en évidence que la contribution de la résine est plus importante pour les matrices extraites à 60°C et à 90°C, pour lesquelles on peut faire l'hypothèse d'un défaut de durcisseur. Ces résultats seront confortés par les résultats obtenus dans le paragraphe suivant par calorimétrie différentielle.

3. ETUDE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

L'appareil utilisé est du type Mettler, constitué de deux éléments qui sont la cellule de mesure FP85 et le processeur central FP90 couplé à la cellule de mesure. Le principe de la mesure en Analyse Thermique Différentielle est le suivant : un échantillon est placé dans un creuset en aluminium, puis l'échantillon et une référence sont soumis à un même programme thermique. La différence de température entre le creuset de l'échantillon et le creuset de référence, causée par les changements physiques ou chimiques de l'échantillon, est ainsi mesurée. Cette différence de température étant proportionnelle au flux de chaleur de l'échantillon, l'appareil enregistre donc le flux de chaleur $\frac{dH}{dt}$ de l'échantillon en fonction du temps pour un mode isotherme et en fonction de la température pour un mode dynamique.

La température du four est mesurée à l'aide d'un capteur pt 100 et la différence de température entre les deux creusets est mesurée par deux thermocouples Ni-CrNi en série.

Deux possibilités sont offertes quant au traitement des données cinétiques obtenues. La première est une exploitation directe des données rendue possible grâce à un programme interne à l'appareil. La deuxième nécessite l'utilisation de l'interface RS232 de l'appareil, permettant de transférer les données sur un micro-ordinateur et de les traiter ultérieurement grâce au logiciel Mettler FP99.

L'étude cinétique par DSC a été réalisée avec des capsules à couvercle percé, à une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les raisons de ces choix sont exposées en

annexe 2. L'annexe 2 contient également les méthodes de mesure de l'enthalpie de réaction et de la température de transition vitreuse.

3.1. Résultats et discussion pour le balayage en mode dynamique

3.1.1. Chaleur de réaction résiduelle

Nous avons représenté figure 2-12 la variation de la chaleur de réaction résiduelle de chaque matériau essoré en fonction de sa température d'essorage.

Contrairement à ce que l'on pourrait prévoir, c'est-à-dire une évolution décroissante de ΔH_{res} en fonction de la température (du fait d'un début de transformation éventuel du matériau ayant pour conséquence une chute de la chaleur dégagée lors de la cinétique de réaction par DSC), on observe une évolution de ΔH_{res} en deux temps.

Tout d'abord, une phase croissante jusqu'à la température d'essorage de 80°C, suivie d'une phase décroissante jusqu'à celle de 110°C. La question est donc de savoir pourquoi une telle variation. Nous tenterons d'apporter une réponse par la suite.

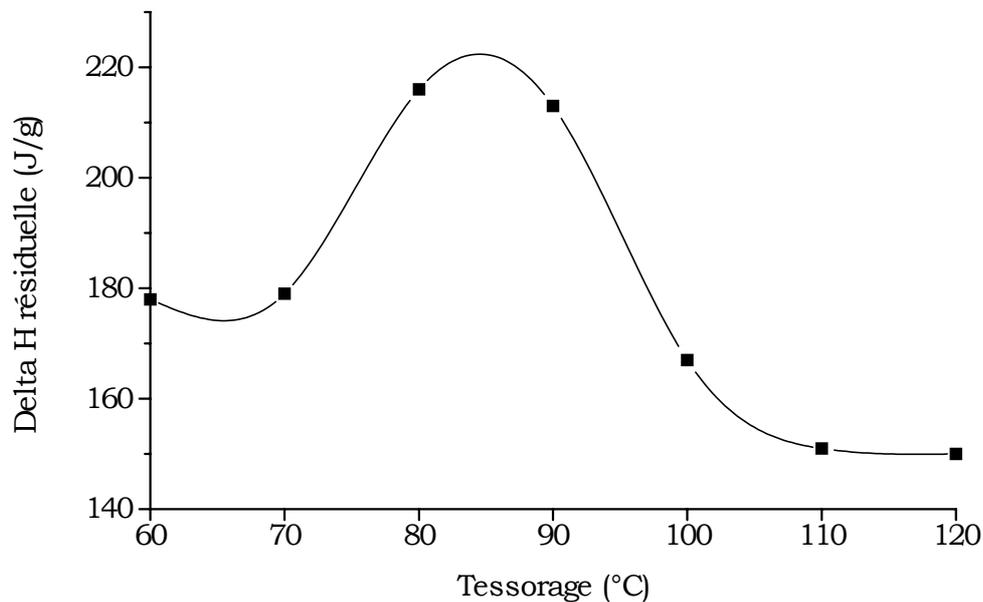


Figure 2 - 12 : Variation de la chaleur résiduelle dégagée en fonction de la température d'essorage.

3.1.2. Température de transition vitreuse

Comme le montre le tableau 2-1, la valeur de la température de transition vitreuse du matériau augmente avec sa température d'essorage, ce qui est normal compte tenu de l'avancement de la réaction liée à l'élévation de la température d'extraction de la résine, donc à la formation du réseau tridimensionnel final.

M10 d'origine	T _{essorage} (°C)	60	70	80	90	100	110	120
102	T _g (°C)	104	109	118	122	124	127	128

Tableau 2 - 1 : Température de transition vitreuse en fonction de la température d'essorage.

De plus on note que les valeurs de T_g sont plus faibles pour des températures d'essorage allant de 60°C à 80°C, par rapport à celles des températures d'essorage de 90 à 120°C, ce qui signifie que le réseau formé en dessous de la température d'essorage de 80°C diffère de ceux formés au-delà de cette température. D'où l'idée

d'un matériau essoré de composition différente en époxy et amine suivant la température d'extraction, conduisant à un matériau final différent.

3.1.3. Interprétation

Pour essayer d'expliquer les résultats obtenus, nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à notre mélange réactif.

Comme nous l'avons vu précédemment, ce mélange se compose du prépolymère DGEBA, du durcisseur DDA et d'un catalyseur éventuellement. Considérons qu'au départ la matrice du matériau composite avant essorage, équivalente à la résine M10, est constituée de deux phases qui sont le DGEBA et le DDA et dans des proportions stœchiométriques. Ainsi pour des températures d'essorage faibles de 60 à 80°C, c'est ce même mélange qui va fluer. Par contre pour des températures plus élevées, le mélange sera composé non seulement de ces deux constituants mais aussi d'un troisième, provenant d'un début de transformation du mélange DGEBA/DDA, qu'on appellera produit transformé. Et c'est ce mélange probablement qui flue aux températures de 90 à 120°C.

En supposant un mélange stœchiométrique, on aurait donc les équations suivantes :

$$\Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}} + \Phi_{\text{cat}} = 1 \quad (2.2)$$

$$\Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}} + \Phi_{\text{prod}} + \Phi_{\text{cat}} = 1 \quad (2.3)$$

avec Φ correspondant à la fraction volumique de chaque constituant et les indices res, dur, cat et prod correspondant à résine, durcisseur, catalyseur et produit transformé respectivement.

Ne connaissant pas la fraction volumique du catalyseur et sachant que le rôle de ce dernier consiste à accélérer la réaction^[11-12] mais n'a pas d'influence sur la chaleur dégagée lors de la réaction, sa fraction volumique sera considérée négligeable.

De ce fait, les équations précédentes deviennent :

$$\Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}} = 1 \quad (2.4)$$

$$\Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}} + \Phi_{\text{prod}} = 1 \quad (2.5)$$

La composition du mélange, pour les faibles températures d'essorage allant jusqu'à 80°C, serait donc représentée par l'équation 2.4 alors que pour les températures comprises entre 90°C et 120°C ce serait l'équation 2.5. La fraction volumique de chaque constituant serait à l'origine de l'évolution inhabituelle de ΔH_{res} en fonction de la température. Seulement reste à comprendre la phase de décroissance de ΔH_{res} avec la température d'essorage à partir de 80°C.

La chute des valeurs de l'enthalpie de réaction aux fortes températures d'essorage peut être significative d'une réaction incomplète. Mais si tel était le cas le deuxième balayage en dynamique devrait permettre de compléter la réaction, ce qui se manifesterait par un pic de chaleur de réaction résiduelle enregistré par l'appareil. Or nous avons vu sur les courbes de deuxième passage, de mesure de T_g , que ce n'est nullement le cas puisqu'aucun pic de réaction exothermique n'est noté sur ces thermogrammes. Nous considérerons donc que la réaction est complète lors du premier balayage dynamique, sachant que ce n'est pas totalement vrai étant donné les limites de l'appareil^[II-13].

En comparant les valeurs de T_g obtenues, nous avons constaté des T_g plus faibles pour les échantillons essorés jusqu'à 80°C. Or une faible valeur de T_g peut avoir pour origine un mélange possédant un excès du prépolymère DGEBA, et des fonctions époxydes présentes qui n'ont pas toutes réagi, par manque de fonctions amine. Cette explication s'applique à notre cas puisque la faible température à laquelle l'échantillon est extrait ne permet certainement pas une réaction totale entre les époxydes et amines. Ceci permet d'en déduire que pour les échantillons des composites essorés jusqu'à la température de 80°C, $\Phi_{res} \gg \Phi_{dur}$ dans le mélange.

Ces résultats sont corroborés ceux obtenus par Galy ^[II-19], qui a étudié par microcalorimétrie différentielle sept formulations à base de DGEBA ($n = 0.2$), DDA et BDMA avec des rapports stœchiométriques variant de 0.25 à 1.5. Le rapport stœchiométrique étant défini comme suit : $R = \frac{4\{DDA\}}{2\{DGEBA\}}$.

D'après cette étude, un excès de prépolymère DGEBA dans le mélange donne de faibles valeurs de T_g , tandis qu'un excès de DDA dans le mélange a peu d'influence sur les valeurs de chaleur de réaction et de T_g obtenues.

Enfin, en comparant les valeurs de T_g obtenues en fonction du rapport R , aux valeurs que nous avons obtenues, nous avons pu en déduire les approximations suivantes :

- $R < 0.5$ pour les mélanges essorés de 60 à 80°C (où $R = \Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}}$)
- $0.5 < R < 1.5$ pour les mélanges essorés de 90 à 120°C (où $R = \Phi_{\text{res}} + \Phi_{\text{dur}} + \Phi_{\text{prod}}$),

3.2. Balayage en mode isotherme et dynamique

Nous venons de voir, d'après les résultats obtenus en mode dynamique, que la matière extraite à différentes températures a une composition différente. La question est donc de savoir si cette différence de composition provient uniquement d'un effet de filtration provoqué par le réseau fibreux, ou de la transformation chimique subie par la résine au cours du procédé, ou d'une combinaison des deux. Pour tenter de distinguer l'effet lié à la chimie intervenant au cours du chauffage en étuve, nous avons mené des essais en deux temps, uniquement sur la résine M10. D'une part, une cinétique de réaction en isotherme^[II-14, II-15, II-16, II-17] permet de représenter la cinétique de l'étape de chauffage en étuve. Celle-ci sera suivie d'autre part d'une cinétique de réaction en dynamique.

Ainsi l'apparition d'un pic sur l'isotherme serait le témoin d'un début de transformation chimique de la résine. En calculant l'aire de ce pic, nous serions à même d'évaluer à peu près la proportion dans laquelle la résine a commencé à réagir.

Des échantillons de 10 mg de résine M10 ont été déposés dans le creuset en aluminium puis ce dernier est placé dans le four préchauffé de l'appareil aux températures isothermes de l'essorage pour une durée totale de 30 ou 45 min. Puis l'échantillon est refroidi et après une stabilisation thermique d'une minute, les mesures en dynamique commencent avec une montée en température à la vitesse de 10°C/min, de la température ambiante jusqu'à 300°C dans le but de déterminer la chaleur de réaction résiduelle ΔH_{res} . Les figures 2-13 et 2-14 présentent en exemple les thermogrammes obtenus pour l'isotherme 100°C.

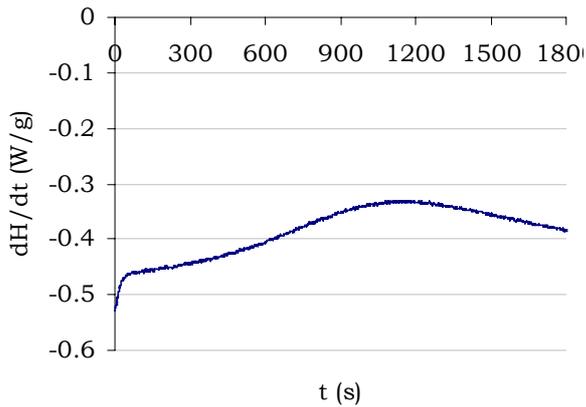


Figure 2 - 13 : Isotherme à 100°C pendant 30 min.

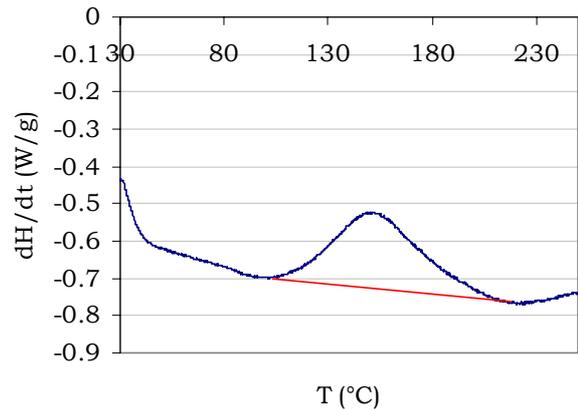


Figure 2 - 14 : Balayage en dynamique à une vitesse de 10°C/min.

Les résultats obtenus montrent des isothermes complètement plats jusqu'à la température d'essorage de 100°C. A partir de 110°C, la résine commence à réagir pendant le programme isotherme. Cela signifie qu'un début de transformation s'est produit durant le chauffage avant le fluage de la résine. Cette transformation de la matière est donc purement d'origine chimique. En calculant l'aire des pics isothermes obtenus à 110°C et 120°C, puis en comparant ces valeurs à l'aire du pic de la résine M10 le résultat donnerait un début de réaction de l'ordre de 30 % et 42 % respectivement.

4. ETUDE VISCOSIMETRIQUE

Comme cela a été précisé dans l'introduction, la connaissance des propriétés rhéologiques du matériau thermodurcissable^[II-18, II-19] sur une large gamme de température est nécessaire pour la compréhension et maîtrise du procédé, ainsi que pour relier la performance et la qualité du produit aux conditions de mise en œuvre et aux propriétés du matériau.

L'objectif de cette étude viscosimétrique est d'avoir une idée précise des propriétés rhéologiques mises en jeu durant le fluage de la matrice du matériau composite, lors de sa mise en forme au cours du procédé. Il faut tout de même noter que la caractérisation rhéologique de matériaux thermodurcissables est rendue difficile par la nature réactive et exothermique de ces systèmes. Cela dit, à travers la connaissance des cinétiques de réaction réalisées ultérieurement, les

propriétés rhéologiques peuvent être directement reliées à la structure chimique ou au degré de conversion du système réactif. Dans cette étude nous nous sommes principalement intéressés à la propriété rhéologique de viscosité, puisque celle-ci joue un rôle primordial dans le phénomène d'écoulement de la matrice organique. Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre mécanique dynamique Rheometrics Scientific à plateaux parallèles dont les conditions expérimentales d'utilisation sont données en annexe 3. Le principe des mesures est aussi rappelé dans cette annexe.

Les différentes courbes de viscosité obtenues, dont un exemple est donné figure 2-15, présentent toutes les mêmes allures en fonction de la température. En effet, la variation de la viscosité est thermodépendante et se décompose en trois phases.

Etat fluide : la température de la résine augmente par l'effet de la source de chaleur interne dû aux micro-ondes, entraînant une baisse rapide de la viscosité de la résine. C'est pourquoi la résine flue sous l'action du gradient de pression. Mais cet abaissement de la viscosité se produit avant toute réaction de réticulation. La diminution de cette viscosité se fait de plus en plus lente ; lorsque la cinétique de réaction de réticulation l'emporte la viscosité devient croissante.

Etat gel : c'est le début de réticulation : la résine est encore à l'état liquide puis l'amorce de la polymérisation fait croître sa viscosité, elle devient alors un gel. La résine passe d'un état liquide à un état caoutchoutique. Tant que la T_g (température de transition vitreuse) est en dessous de la température de cuisson, la résine reste à l'état caoutchoutique.

Etat vitreux : la vitrification se produit quand T_g dépasse la température de cuisson, la résine passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux. La vitrification doit se produire une fois la gélification complètement terminée. Une dégradation de la résine peut se produire si la température de cuisson dépasse largement T_g .

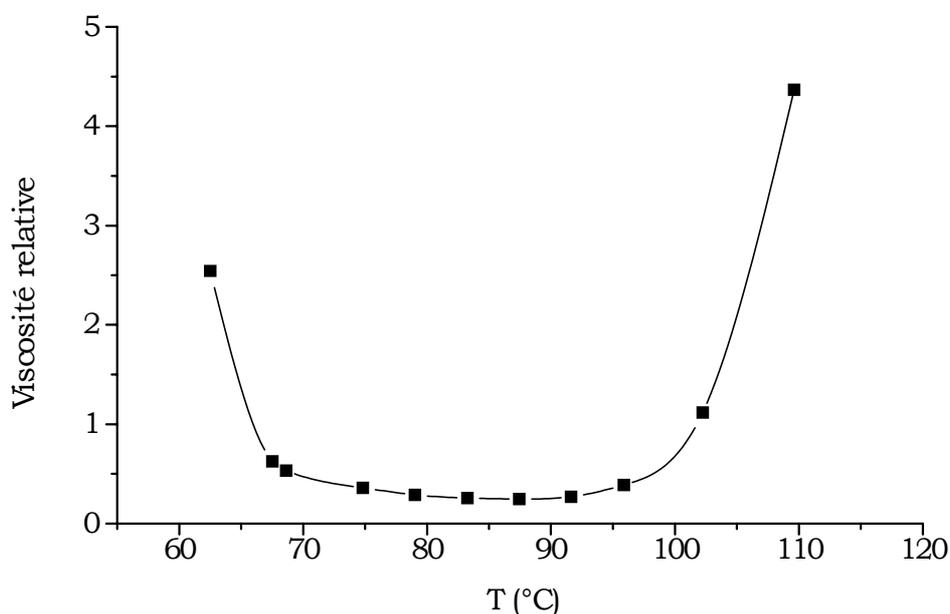


Figure 2 - 15 : Variation de la viscosité d'une résine essorée à 80°C en fonction de la température.

De plus nous avons constaté sur ces courbes que les valeurs de viscosité augmentent avec la température de préparation en étuve du composite avant essorage, donc avec l'avancement de la réaction. Ceci peut être lié aux transformations physique et chimique subies par chaque échantillon de résine durant la réaction de réticulation.

5. ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

Une analyse des matériaux en chromatographie liquide GPC a été réalisée dans le but de d'apporter des informations supplémentaires sur les différentes proportions des constituants de la matrice d'origine et de la matrice issue de l'écoulement au cours du procédé et au cours des expériences d'essorage isothermes.

L'annexe 4 présente le principe de la mesure par Chromatographie par Perméation de Gel ou GPC. De plus le protocole expérimental utilisé lors de la caractérisation

des échantillons par cette méthode est détaillé en annexe 4. Les concentrations utilisées pour chaque échantillon sont voisines de 5 mg/ml à ± 0.05 mg/ml.

5.1. Résultat des signaux RI et UV obtenus pour la résine M10, une résine époxy et pour le DDA

La résine DGEBA semble afficher la même sensibilité aussi bien au détecteur réfractométrique qu'au détecteur ultraviolet puisque les signaux détectés par ces deux méthodes sont quasiment de même amplitude, ce qui n'est pas le cas de la DDA où le signal UV est très faible.

Nous observons sur le chromatogramme des deux signaux de la résine époxy (figures 2-16 et 2-17) un temps d'élution d'environ 15.5 min pour le pic principal correspondant à l'oligomère $n = 0$ et un temps d'élution d'à peu près 13.5 min pour le second pic représentant l'oligomère $n = 1$. De plus ces deux pics apparaissent aux mêmes temps sur le chromatogramme de la résine M10 (figures 2-18 et 2-19).

Cependant d'après les figures 2-20 et 2-21 nous remarquons un temps d'élution de la DDA compris entre 15-16 min, voisin de celui de la résine époxy bien qu'elles n'aient pas la même masse. Cela peut entraîner l'apparition de deux pics mal résolus dans un mélange contenant les deux constituants, donc rendre difficile l'analyse quantitative de la proportion de DDA par rapport au DGEBA contenue dans la résine M10 ainsi que dans les différents mélanges.

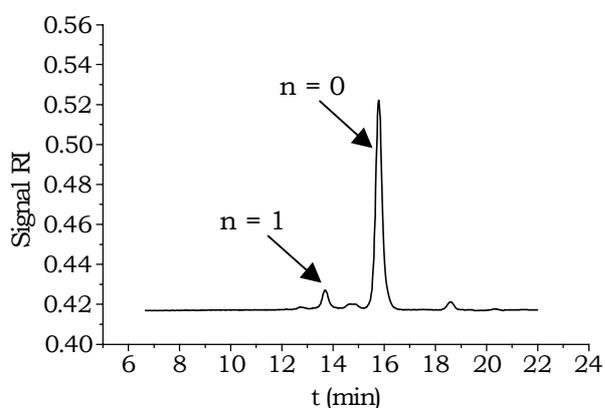


Figure 2 - 16 : Signal RI résine époxy DOW DER 330.

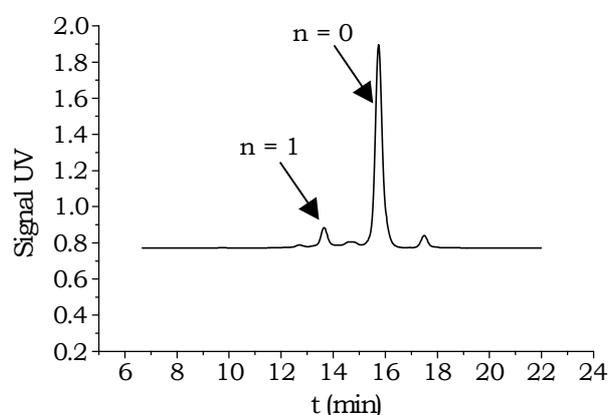


Figure 2 - 17 : Signal UV résine époxy DOW DER 330.

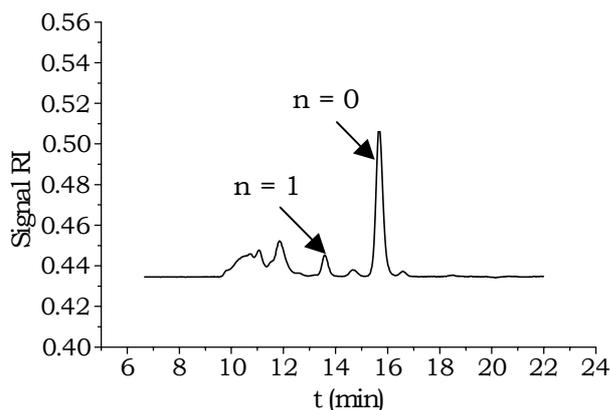


Figure 2 - 18 : Signal RI résine M10.

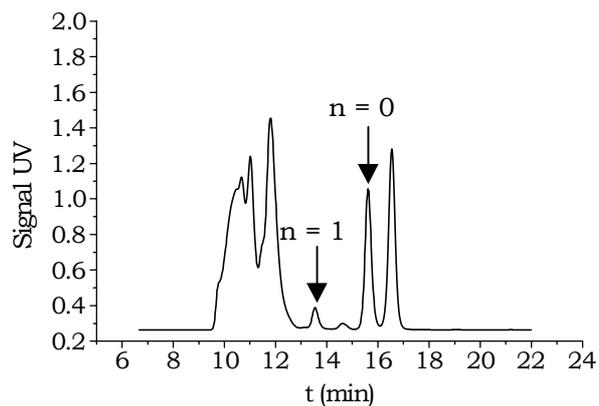


Figure 2 - 19 : Signal UV résine M10.

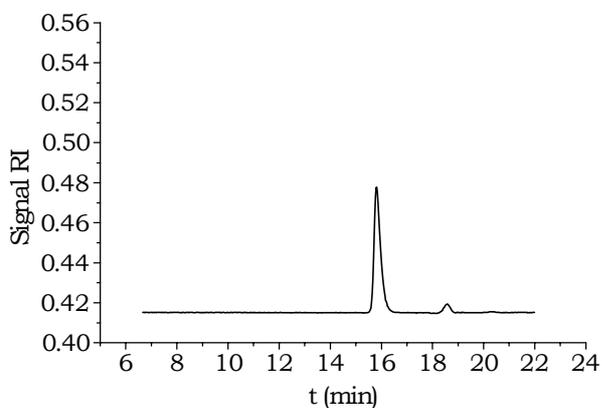


Figure 2 - 20 : Signal RI du DDA.

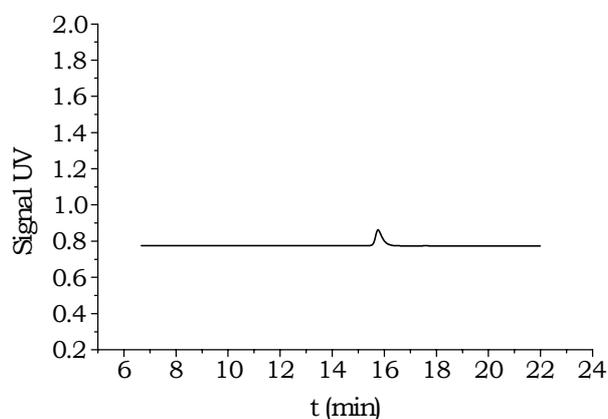


Figure 2 - 21 : Signal UV du DDA.

La DDA est soluble dans l'eau, les alcools mais insoluble dans les solvants peu polaires, comme le THF. Or le tétrahydrofurane est employé pour les analyses GPC. Une réserve doit donc être émise quant à l'interprétation des résultats obtenus dans la mesure où lors du dosage de la DDA par GPC, la partie soluble de celle-ci ne représentera pas nécessairement la totalité du produit mais uniquement une fraction.

5.2. Résultat des signaux RI et UV obtenus pour les matrices extraites

La résolution sera considérée bonne entre les temps suivants : 13 min et 17 min, car pour des temps plus longs il y a risque de mauvaise résolution du fait des impuretés ou des résidus de solvant.

Tous les chromatogrammes (figures 2-22 à 2-29) présentent d'une part les deux pics $n = 0$ et $n = 1$ quasiment aux mêmes temps d'élution que les pics présents dans les résines M10 et époxy seule mais avec une différence en amplitude. D'autre part, un pic de très faible amplitude vers 16.5 min apparaît sur les signaux RI de la résine M10 et des résines essorées uniquement, de même qu'un massif entre 9.5 min et 13 min réagissant fortement au signal UV. Ce petit pic pourrait bien être un catalyseur puisqu'il montre une forte absorption en signal UV dans chaque cas. Enfin, le massif possédant un temps d'élution plus faible, donc probablement une forte masse molaire, est certainement un groupe de macromolécules époxydes ayant subi un début de transformation.

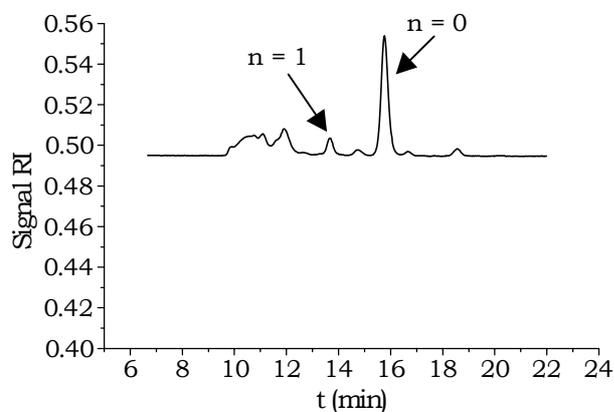


Figure 2 - 22 : Signal RI matrice à 60°C.

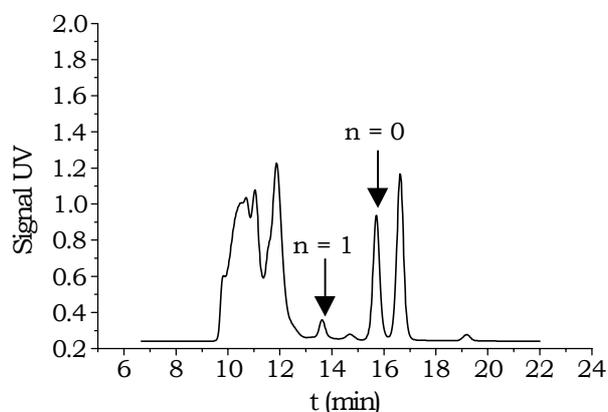


Figure 2 - 23 : Signal UV matrice à 60°C.

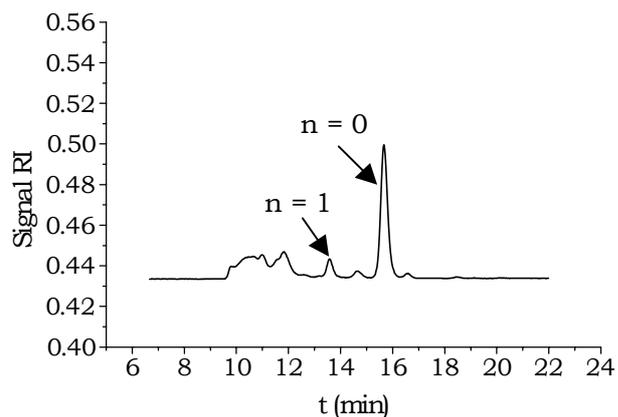


Figure 2 - 24 : Signal RI matrixe à 70°C.

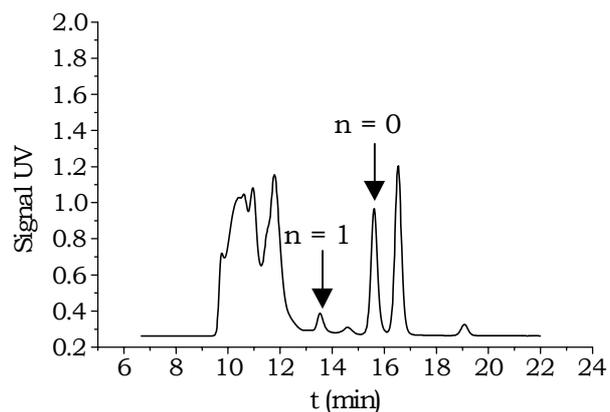


Figure 2 - 25 : Signal UV matrixe à 70°C.

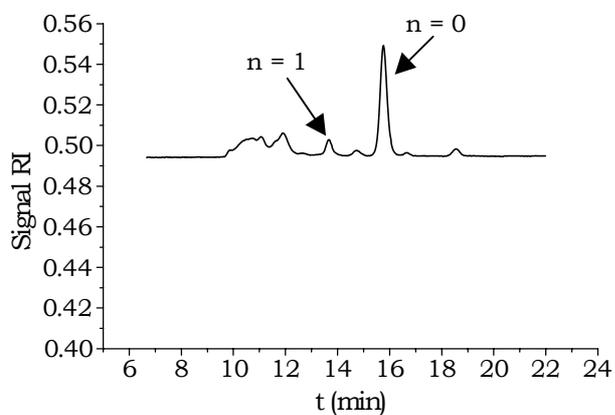


Figure 2 - 26 : Signal RI matrixe à 90°C.

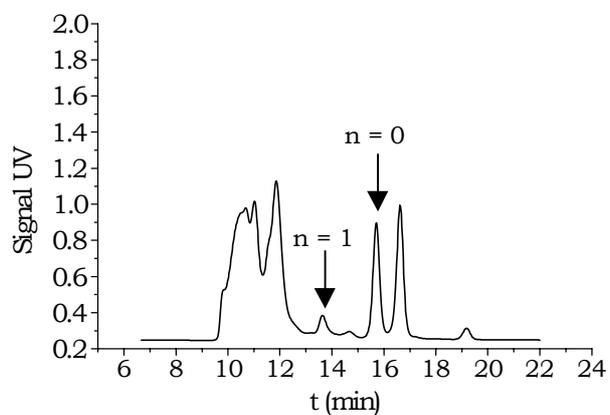


Figure 2 - 27 : Signal UV matrixe à 90°C.

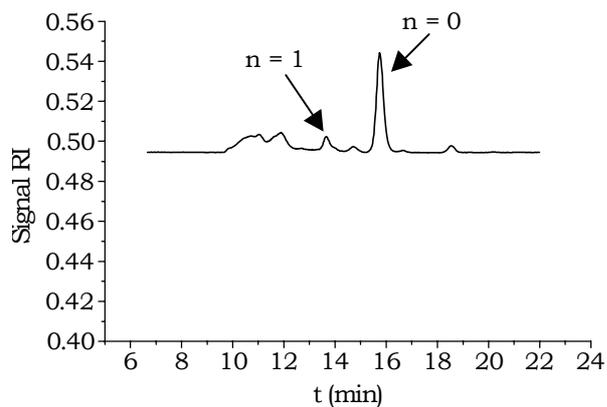


Figure 2 - 28 : Signal Infra Rouge matrixe 110°C.

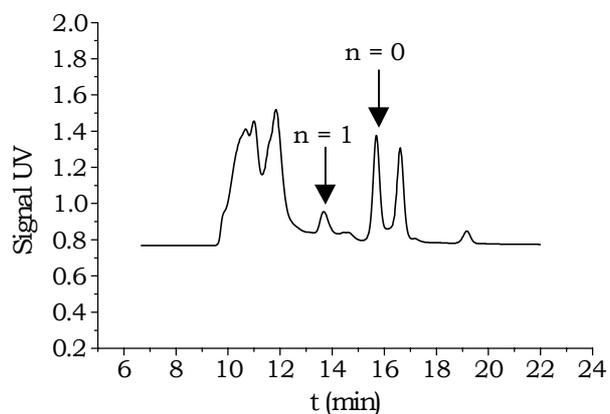


Figure 2 - 29 : Signal ultraviolet matrixe 110°C.

5.3. Interprétation

Le signal RI joue un rôle important dans cette étude dans la mesure où la variation d'indice de réfraction, donc de l'amplitude du signal, peut renseigner sur la concentration du mélange. C'est la raison pour laquelle une comparaison des signaux RI, donc des différences d'amplitude, des matériaux extraits par rapport à celui de la résine M10 a été faite.

Pour connaître la composition en résine DGEBA (celle de la DDA étant plus délicate) dans les mélanges, nous avons comparé les amplitudes sur les signaux RI du pic de l'oligomère $n = 0$ dans les différents mélanges.

L'idée est donc de suivre la diminution du pic dans la résine M10 et les résines M10 essorées aux différentes températures. Ainsi on souhaite obtenir l'avancement de la réaction par rapport aux molécules de DGEBA. On peut aussi avoir l'avancement en fonction époxy en posant certaines hypothèses.

Si la concentration est supposée identique au départ, nous pouvons donc nous demander où est passée la différence, si faible soit elle. Il est possible que cette différence s'explique par la présence du massif vers 10 min. De plus, ces différences sont-elles dues uniquement au vieillissement ou plutôt à la séparation de petites et grosses molécules durant le phénomène d'essorage ?

Du fait des conditions et du temps de conservation de ces échantillons avant leur caractérisation, nous pouvons d'emblée éliminer l'hypothèse du vieillissement. Il semblerait donc qu'une légère différence par rapport au mélange initial subsiste dans les échantillons extraits, provenant sans doute de l'écoulement de la matière à travers les fibres de verre.

6. CONCLUSION

D'une part, l'analyse diélectrique a confirmé dans un premier temps les hypothèses émises lors de l'analyse calorimétrique. En effet, une différence de composition du mélange a été mise en exergue pour les différents matériaux de par un comportement diélectrique différenciant suivant leur température de prélèvement et menant à la conclusion qu'aux faibles températures c'est la résine DGEBA seule qui

flue, pour laisser place aux températures plus élevées au mélange de résine et du durcisseur.

D'autre part, l'étude calorimétrique en dynamique a révélé, grâce aux valeurs de chaleur de réaction obtenues, que différentes phases constituaient les divers mélanges. En effet, il semblerait que le mélange se compose de deux phases : DGEBA et DDA jusqu'à la température d'essorage de 80°C alors qu'au-delà de cette température il y en aurait trois : la résine DGEBA, le durcisseur DDA et le produit transformé. La contribution de chacune de ces phases serait à l'origine de cette évolution de chaleur dégagée au cours de la réaction de réticulation de la résine.

Les mesures de T_g effectuées par la suite confirment l'idée de cette différence de composition mentionnée précédemment, par diverses valeurs de T_g suivant la température d'extraction de la matière, supposant ainsi une différence de structure du réseau formé. Ces résultats vont jusqu'à suggérer les proportions des constituants de ces mélanges, c'est-à-dire un excès de prépolymère DGEBA dans la résine extraite aux faibles températures et l'apparition d'un produit condensé en plus de la résine DGEBA et du durcisseur DDA aux températures plus élevées.

L'étude en mode isotherme a prouvé que la composition des mélanges essorés pouvait provenir d'un deuxième phénomène qui est le début d'une transformation chimique ayant eu lieu durant l'étape de chauffage en étuve. En effet, ces résultats montrent qu'à partir de la température d'essorage de 110°C une contribution de la chimie doit être prise en compte, à une hauteur de 30-40 %. Compte tenu des constituants rajoutés dans la formulation employée, cela est plausible.

L'étude viscosimétrique a permis de connaître l'évolution de la viscosité en fonction de la température. Ceci est très important dans un procédé comme le nôtre impliquant une mise en forme du matériau composite. Les courbes d'évolution de la viscosité obtenues sont les mêmes quelle que soit la température d'extraction, mais avec des valeurs de viscosité croissantes avec cette température. Ceci met en évidence l'avancement de la réaction entre chaque température d'essorage, puisque la viscosité augmente avant le commencement de la réticulation.

Bien que la chromatographie soit une méthode efficace de caractérisation, en fournissant la distribution de masse de l'échantillon, dans notre cas elle n'a pas été très concluante, puisque cette méthode n'a pas décelé de différence significative

entre chaque échantillon essoré caractérisé, si ce n'est une légère différence d'amplitude du signal RI donc de concentration en DGEBA.

Peut-être cela vient du fait que c'est une méthode qui s'applique surtout aux matériaux non réticulés et que dans notre cas, pour certaines températures, un début de réticulation s'est opéré. La partie soluble n'est donc pas représentative du matériau.

Enfin, cette étude a aussi permis de recouvrir des phénomènes physiques variés allant de la simple relaxation d'entités polaires jusqu'au changement d'état dû à la formation du réseau tridimensionnel, et passant par le changement d'état physique ou encore par la modification des compositions par réactions chimiques. De plus, les évolutions des constantes diélectriques en cours de réticulation ont permis non seulement de détailler un certain nombre de phénomènes physiques ou chimiques, mais aussi de prévoir le comportement de ces matériaux une fois soumis au rayonnement micro-ondes, donc d'optimiser le procédé en intégrant ces données dans une modélisation ultérieure.

Nous pouvons ainsi conclure qu'une sélection des constituants du mélange s'est opérée au cours du fluage de la matrice à travers le réseau fibreux du matériau composite. En effet, l'écoulement de la matière va dépendre non seulement de la viscosité de celle-ci, mais aussi du temps que va mettre celle-ci à fluer.

Enfin, ces méthodes de caractérisation, bien que différentes, sont fortement complémentaires puisqu'elles confirment le même phénomène physique. Il est vrai que le phénomène apparaît clairement sur les résultats des caractéristiques diélectriques et sur ceux de la DSC.

CHAPITRE III : DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE ET SES CONSEQUENCES

1. INTRODUCTION

Lors de son élaboration par hystérésis diélectrique, le matériau composite est soumis à deux sources de chaleur d'origine différente :

- 1) Sources de chaleur micro-ondes, fonction du carré du champ électrique $\vec{E}(x, y, z)$ et du facteur d'absorption $\epsilon''(T)$ du matériau composite
- 2) Sources de chaleur liées à l'exothermicité de la réaction de réticulation de la matrice thermodurcissable du matériau composite.

La première source est caractérisée par la distribution du champ électrique ainsi que par la distribution de la variation du facteur d'absorption, tandis que la seconde source est caractérisée par sa variation d'enthalpie.

Les micro-ondes vont donc induire une distribution non uniforme des sources de chaleur au sein du matériau traité. Or nous avons vu au chapitre 1 qu'à l'aide d'un choix judicieux de remplissage en matériau diélectrique du moule nous pouvions agir sur la distribution spatiale du champ électrique au sein du matériau, donc sur la distribution spatiale des sources de chaleur. La question principale est de savoir si une distribution spatiale uniforme de sources de chaleur suffit à fournir une distribution spatiale homogène de la température. La réponse sera apportée par une étude thermique expérimentale.

De plus, d'après le chapitre 1, il apparaît que les phénomènes à l'origine de la distribution spatiale de la température sont couplés aux phénomènes à l'origine de l'écoulement des phases constituant la matrice organique, car la répartition de la température au sein du matériau et les mouvements hydrodynamiques de ces mêmes matériaux sont dépendants.

Ainsi il nous faut modéliser numériquement les champs de température au cours du procédé d'élaboration du matériau composite résine époxyde associée aux fibres de verre unidirectionnelles. Cette modélisation s'impose non seulement pour assurer une distribution homogène de la température, mais aussi pour comprendre les mouvements de la matrice organique, lors de sa transformation, induits par la contrainte de pression appliquée au moule, sous ce champ de température particulier.

L'étude thermique que nous allons mener a un objectif double. D'une part, l'étude thermique expérimentale, complétée par la modélisation thermique doivent permettre de connaître la distribution spatiale de la température afin de la rendre la plus uniforme possible, donc d'obtenir une réticulation homogène du matériau composite DGEBA/DDA - fibres de verre. D'autre part, la connaissance de cette distribution spatiale de la température au sein du matériau doit renseigner sur l'écoulement de la matière soumise à ce champ de température particulier.

L'écoulement de la matière liée à la mise en forme du matériau va dépendre de la contrainte de pression appliquée lors de la mise en œuvre. L'objectif est de savoir comment cette distribution de la température influence la distribution spatiale de la pression ou vice versa. Une réflexion dans ce sens sera donc menée pour tenter d'apporter une réponse, non pas théorique comme au chapitre 1, mais plutôt expérimentale, par une mesure in situ de la pression au cours du procédé. Nous développerons dans la dernière partie de ce chapitre, une nouvelle méthode de mesure de pression par fibre optique, puis nous présenterons les premiers résultats obtenus.

2. MESURES EXPERIMENTALES DE LA TEMPERATURE IN SITU

La température est un paramètre très important du procédé, dans la mesure où l'on s'intéresse aux aspects cinétiques d'un phénomène chimique et physique lié à la transformation du matériau composite. Il est donc essentiel d'effectuer une mesure précise de la température. Nous verrons que cela va nécessiter de prendre des précautions sur le type de matériel de mesure à utiliser. C'est la raison pour laquelle nous avons mené une étude préliminaire sur les différents thermomètres afin de définir exactement l'erreur commise sur chaque mesure.

2.1. Métrologie

Le système micro-ondes impose de choisir des thermomètres spécifiques qui, non seulement ne perturbent pas la propagation des ondes, mais en plus dont la température affichée reflète l'état thermique du milieu étudié. Ainsi, les thermocouples largement utilisés avec succès pour ce genre de mesure sont

inutilisables dans notre cas, car leur présence va modifier la distribution du champ électrique dans la zone de contact. De même, les thermomètres à mercure ou thermomètres à alcool sont totalement exclus dans le cadre de cette étude, car le mercure ainsi que l'alcool présentent une forte absorption aux micro-ondes risquant de rendre erronées les mesures en ne mesurant pas la température réelle du milieu mais celle de ces matériaux soumis à l'échauffement dû à un champ électrique.

C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté sur l'emploi de sondes à fibres optiques.

L'objectif de ces tests préliminaires est de connaître l'incertitude sur ces sondes de température afin de nous assurer de la fiabilité des mesures effectuées lors des diverses expériences ultérieures.

2.1.1. Appareil de mesure

Au laboratoire, nous disposons de deux types de thermomètres pour les mesures thermiques :

- un thermomètre LUXTRON modèle 755
- un thermomètre NORTECH modèle Reflex

Avant toute expérience, il est essentiel de connaître les marges d'erreurs liées à l'appareillage, commises sur les mesures de température réalisées, puis de tester un appareillage nouvellement acquis dans le but de savoir s'il peut convenir au système d'installation micro-ondes.

Le matériel utilisé pour tester ces thermomètres (figure 3-1) est un petit four de forme cylindrique dont le chauffage est réalisé par une résistance électrique. Pour se rapprocher au maximum des conditions expérimentales du banc d'essai de mesure thermique, lors de tous les tests préliminaires, les sondes sont placées dans des tubes de quartz, sur lesquels nous reviendrons ultérieurement pour en justifier l'emploi. Ces tubes sont ensuite introduits dans le cylindre à travers des trous remplis d'huile. Le suivi de la montée en température du cylindre est réalisé à l'aide d'un thermomètre à mercure pouvant supporter des températures allant jusqu'à 200°C. Les valeurs de température de chaque sonde sont ainsi relevées au cours de

la montée en température puis comparées à celles du thermomètre à mercure, servant de température de référence.

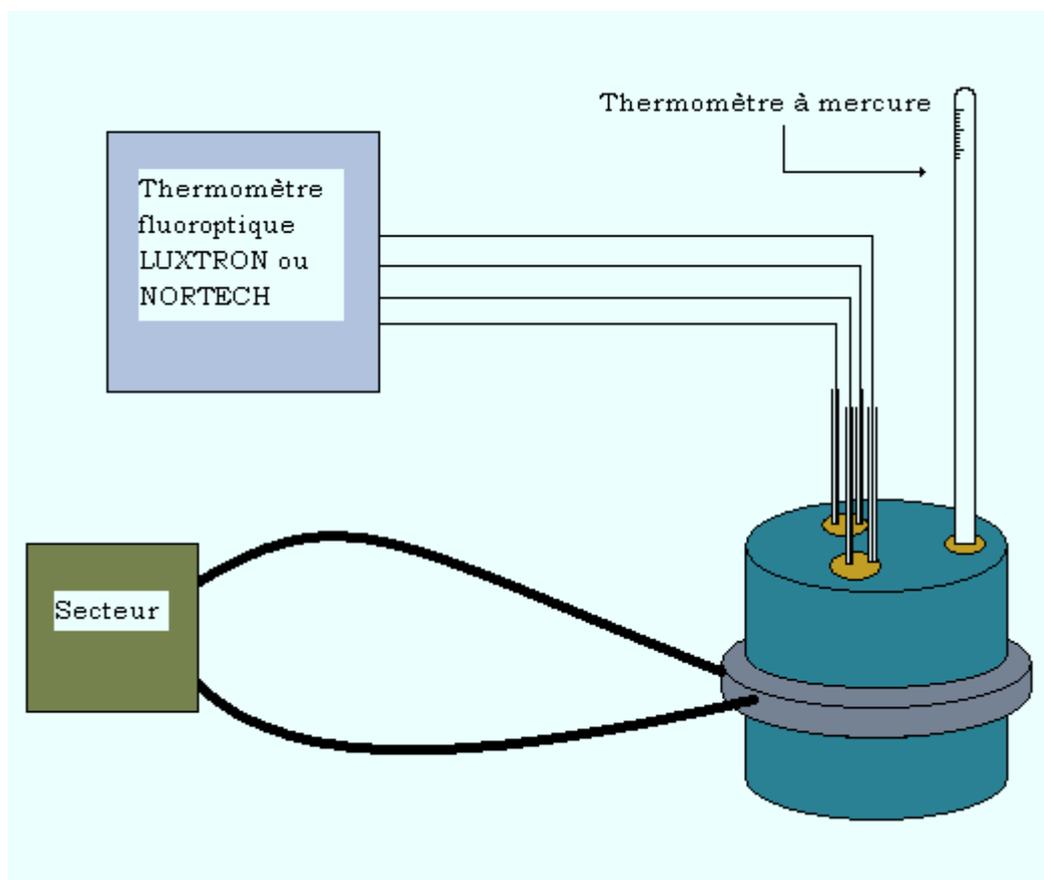


Figure 3 - 1 : Dispositif permettant de tester les thermomètres.

2.1.2. Test sur le thermomètre LUXTRON

Le thermomètre LUXTRON est un thermomètre fluoro-optique dont le modèle dispose de quatre voies pour quatre prises de température simultanées. De cette façon, il est possible de suivre simultanément l'évolution en température de quatre positions différentes sur le matériau. De plus l'appareil est doté d'un écran d'affichage permettant un suivi en direct de l'évolution des ces températures.

Les sondes LUXTRON possédant une fibre optique n'interfèrent pas avec le champ électrique. La fibre possède en son bout un détecteur en fluorogermanate de magnésium, d'épaisseur 0.125 mm, rendant la fibre très fragile. Lorsque ce détecteur est excité par une lumière ultraviolette, il émet une onde fluorescente

dont l'intensité est fonction de la température. Le signal est ensuite traité à l'aide de photodiodes, permettant alors d'accéder à la température au degré près.

Pour éviter une perturbation quelconque des signaux par la lumière ambiante, les signaux d'excitation et d'émission sont véhiculés par une fibre de verre recouverte de Téflon pigmenté, le pigment servant aussi à protéger la fibre.

Les quatre sondes de température ont donc été testées sur plusieurs essais, puis les valeurs de température obtenues pour chaque sonde sont rassemblés dans le tableau 3-1.

T _{mercure} (°C)	T _{sonde 1} (°C)	T _{sonde 2} (°C)	T _{sonde 3} (°C)	T _{sonde 4} (°C)
28	29.2	29.5	28.7	28.9
57.1	57.3	57.6	58	56.5
86	86.7	86.9	86.4	85.7
111	110.6	111.4	111.2	110.6
136	135.8	136.7	136.5	136.2
158	157.5	159.2	158.2	158.7
176	176.4	177.2	177.4	176.9
191	192.5	193.1	191.9	192.4

Tableau 3 - 1 : Valeurs de température obtenues pour le thermomètre à mercure et les quatre sondes LUXTRON testées.

On constate des écarts uniformes de valeurs de température en degré, conduisant à un pourcentage d'erreur inférieur à 1.3 % en moyenne pour chaque sonde. Ce pourcentage étant très faible, nous pouvons en conclure que l'incertitude sur la mesure avec ce type de sonde peut être supposée négligeable. Par conséquent la valeur de la température mesurée par ces sondes sera considérée comme la température réelle au sein du matériau composite lors de son élaboration.

Le thermomètre fluoroptique LUXTRON a été utilisé tout au long de l'étude expérimentale thermique car c'est le modèle qui est installé sur le banc d'essai micro-ondes.

2.1.3. Test sur le thermomètre NORTECH

Concernant le thermomètre NORTECH, les mêmes tests que précédemment ont été réalisés sur quatre sondes. A cela s'ajoute un test pour situer les gammes de tension des sorties analogiques des thermomètres, afin de savoir si elles sont compatibles avec les entrées analogiques de l'unité de contrôle du système micro-ondes, pour éventuellement remplacer le thermomètre LUXTRON par un thermomètre NORTECH, si nécessaire. Les valeurs de température obtenues avec ces sondes sont recensées tableau 3-2.

T _{mercure} (°C)	T _{sonde 1} (°C)	T _{sonde 2} (°C)	T _{sonde 3} (°C)	T _{sonde 4} (°C)
33	32.4	32.7	32.6	33.1
50	49.2	49.3	49.9	50.1
69.5	69.4	69.1	69.2	70.1
86	86.2	85.7	85.9	86.3
100	100.1	99.5	99.8	100.2
123	122.6	122.5	123.2	123.8
144	142.7	142.9	143.1	143.3
182.5	182	181.9	182.1	183.1
202	203.4	202.4	201.6	202.5

Tableau 3 - 2 : Valeurs de température obtenues pour le thermomètre à mercure et les quatre sondes NORTECH testées.

Encore une fois, les températures obtenues pour chaque sonde sont très voisines de celles du thermomètre à mercure, ce qui signifie des écarts de température faibles représentent un pourcentage d'erreur sur la mesure inférieure à 1 % en moyenne pour chacune des sondes. Ainsi que pour le précédent thermomètre, nous pouvons en déduire que ces sondes mesurent la véritable température du matériau.

Pour savoir si ce nouveau thermomètre peut être installé sur notre banc d'essai, il nous faut connaître la tension des sorties analogiques et voir si elle correspond à la gamme de tension des entrées analogiques du banc. La tension a donc été relevée en fonction de la température (tableau 3-3).

Température (°C)	Tension (V)
-40	0
38.2	2.6
38.5	2.61
40	2.66
60	3.32
80	3.99
100	4.66
120	5.32
140	5.99
160	6.66
180	7.32
200	7.99
220	8.65
240	9.31

Tableau 3 - 3 : Température du thermomètre NORTECH en fonction de la tension de la sortie analogique.

D'après ce tableau, les sorties analogiques de ce thermomètre se trouvent comprises dans une gamme de tension de + 10 V à - 10 V, qui se trouve être dans la même plage de tension que les entrées analogiques de notre installation micro-ondes. Ainsi le cas échéant, il sera possible d'intégrer ce type de thermomètre sur le banc à la place de l'actuel thermomètre LUXTRON.

2.1.4. Tubes de quartz : rôle et influence sur la mesure ?

Pour mesurer la température en un point donné du matériau, les sondes sont insérées dans le matériau composite. Or le matériau composite étant à matrice thermodurcissable, des précautions sont à prendre quant à la manipulation des sondes de température, entraînant l'impossibilité de la mise en contact directe de la sonde dans la résine. En effet, sous l'effet de l'augmentation de la température, la résine thermodurcissable réticule risquant de bloquer les fibres optiques en son sein, provoquant ainsi la perte d'une sonde d'une certaine valeur à chaque essai. Pour éviter cela, nous avons donc recours à des tubes de quartz dans lesquels les

sondes sont placées, puis ces tubes sont insérés au sein du composite en différents emplacements. De cette façon, les sondes sont protégées et leur utilisation s'en trouve accrue puisqu'il est alors possible d'utiliser la même sonde pour plusieurs essais.

Il faut souligner que les difficultés rencontrées liées au mode opératoire nous ont poussé à faire preuve de vigilance lors des mesures expérimentales au cours du procédé. En effet, ainsi que nous l'avons vu aux chapitres précédents, le procédé de mise en œuvre de matériaux composites à fibres de verre unidirectionnelles nécessite l'application d'une contrainte de pression. De ce fait, une précaution doit être prise lors de la manipulation afin de ne pas casser le tube de quartz. De plus, nous avons vu que l'application de la contrainte de pression liée à la chute de viscosité de la résine dans sa phase de fluidification entraîne un fluage de cette dernière, provoquant quelques fois des déplacements des tubes de quartz contenant les sondes risquant de fausser les mesures. Il a donc fallu maintenir les sondes afin de les garder en contact avec le composite.

Deux types de tube de quartz de hauteurs différentes ont été testées dans le but de savoir si la longueur du tube a une influence sur la température mesurée par la sonde, puisque la faible valeur d'épaisseur de ce dernier (épaisseur de 0.5 mm et diamètre intérieur de 2 mm) nous amène à supposer qu'elle ne perturbe aucunement la mesure. Deux sondes de température ont donc été positionnées à l'intérieur d'un long tube de quartz pour la première, et dans un tube de quartz court pour la seconde, puis les tubes sont de nouveau introduits dans le four cylindrique précédent. Les températures de ces deux sondes ont été comparées aux valeurs de température du thermomètre à mercure (tableau 3-4).

$T_{\text{sonde tube long}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{sonde tube court}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{mercure}} (^{\circ}\text{C})$
59.3	59.3	60
91.1	90.6	92
129.7	127.6	129.5
160.5	158.9	161.5

Tableau 3 - 4 : Valeurs de température obtenues pour le thermomètre à mercure et les deux sondes testées situées dans un tube de quartz court ou long.

Ces résultats montrent que les incertitudes varient en fonction de la longueur du tube de quartz employée. En effet, plus le tube est long, moins l'écart de température entre la température de la sonde et la température du thermomètre à mercure est grand. Le calcul de l'erreur commise sur la mesure donne respectivement pour une sonde placée dans un tube court et une autre dans un tube long, les deux valeurs suivantes : 1.4 % et 0.7 %. Ces valeurs restent faibles, néanmoins on constate que la longueur du tube peut faire doubler l'incertitude sur une mesure. Un tel résultat peut s'expliquer par le fait qu'avec un tube long, la masse du tube de quartz étant plus grande donc sa capacité calorifique sera également plus importante que celle d'un tube court. Par conséquent le tube de quartz, de par sa longueur, sert de protection de la sonde optique. Par conséquent, pour minimiser les imprécisions de mesure, nous utiliserons par la suite dans les expériences uniquement des tubes de quartz de hauteur moyenne à grande.

En conclusion, la prise en compte de tous ces paramètres est nécessaire si l'on souhaite aboutir à l'obtention de mesures thermiques fiables.

2.2. Etablissement des paramètres pertinents du procédé

L'objectif est de déterminer les paramètres pertinents dans le procédé d'élaboration de matériaux composites fondée sur l'hystérésis diélectrique. L'étude de ces paramètres ainsi que leur évaluation permet de maîtriser la distribution spatiale de la température donc à terme de maîtriser la réticulation de matériaux composites par sources internes. Ces paramètres sont de deux types : les paramètres géométriques et les paramètres physiques.

Les paramètres géométriques sont :

- la longueur du composite : L
- l'épaisseur du composite : e
- le remplissage du moule diélectrique (épaisseur des différentes couches de diélectrique)

Les conditions opératoires comprennent :

- la contrainte mécanique appliquée à l'éprouvette qui est de l'ordre de 10 bars (pression rapportée à la surface de l'éprouvette)
- les puissances : incidente, absorbée, réfléchie, transmise
- la durée d'élaboration
- alimentation par une seule source micro-ondes ou deux
- adaptateur en biseaux

On remarque que ces paramètres ont tous une influence sur la répartition de la température. Par exemple, nous avons vu au chapitre 1 que la façon dont le moule est rempli par les matériaux diélectriques va influencer la distribution du champ électrique et donc celle des sources de chaleur au sein du matériau. Il en est de même pour l'adaptateur en biseaux dont le rôle est d'éviter l'instauration d'un système d'onde stationnaire au sein du moule (en contrôlant les réflexions d'ondes multiples), pouvant entraîner l'apparition des sources de chaleur localisées. De plus, du fait de l'atténuation de l'onde, non seulement les dimensions de l'éprouvette (l'épaisseur pour l'atténuation) vont participer à la distribution spatiale des sources de chaleur mais aussi le type d'alimentation micro-ondes utilisé. Enfin, l'influence de l'application de la contrainte de pression se manifeste par l'intermédiaire du fluage de la matière en cours de transformation, pouvant modifier les gradients thermiques.

L'idée est donc de se demander sur lequel ou lesquels de ces paramètres va-t-on pouvoir agir pour obtenir une distribution du champ de température la plus uniforme possible. Pour commencer nous avons fixé certains de ces paramètres, par exemple, la puissance micro-ondes sera fixée à 750 W pour l'ensemble des études car cette puissance a permis l'obtention d'éprouvettes correctement réticulées avec une durée d'élaboration satisfaisante (de l'ordre de 15 min dans la majorité des cas).

Le choix des paramètres à faire varier s'est effectué suite à une étude bibliographique et aux moyens expérimentaux. C'est la raison pour laquelle dans le cadre de cette étude nous avons fait varier essentiellement les paramètres géométriques puisque ce sont les paramètres les plus pertinents.

D'après OUTIFA^[1-23] le remplissage du moule diélectrique est optimum (donne une distribution maximum du champ électrique au centre) pour un rapport de remplissage c/b proche de 0.2, où « c » : est l'épaisseur du matériau composite

plus celle des deux couches de mica l'entourant (cf chapitre I), et « b » : le grand côté du guide d'onde, qui se trouve être la valeur du rapport de remplissage dans le banc d'essai. Cette valeur a donc été conservée constante au cours de cette analyse. En ce qui concerne les dimensions du matériau composite, une limitation imposée par les dimensions du guide d'onde rectangulaire nous a amené à fixer la largeur du composite pour ne faire varier que sa longueur ainsi que son épaisseur.

Enfin, une campagne de mesure de puissances au sein du composite en cours de transformation a été menée.

2.2.1. Influence de la longueur du composite sur la puissance absorbée

La puissance absorbée étant égale à la puissance incidente de laquelle on retranche la puissance transmise et la puissance réfléchie, pour connaître son évolution au cours du temps, nous avons mesuré la puissance transmise et la puissance réfléchie au cours du temps. A partir des puissances transmise et réfléchie mesurées lors de l'élaboration de trois matériaux composites de longueurs différentes, nous avons calculé les valeurs de la puissance absorbée correspondantes, puis tracé les courbes des puissances absorbées en fonction du temps. La même puissance incidente a été utilisée pour les trois éprouvettes qui ont été élaborées durant le même temps.

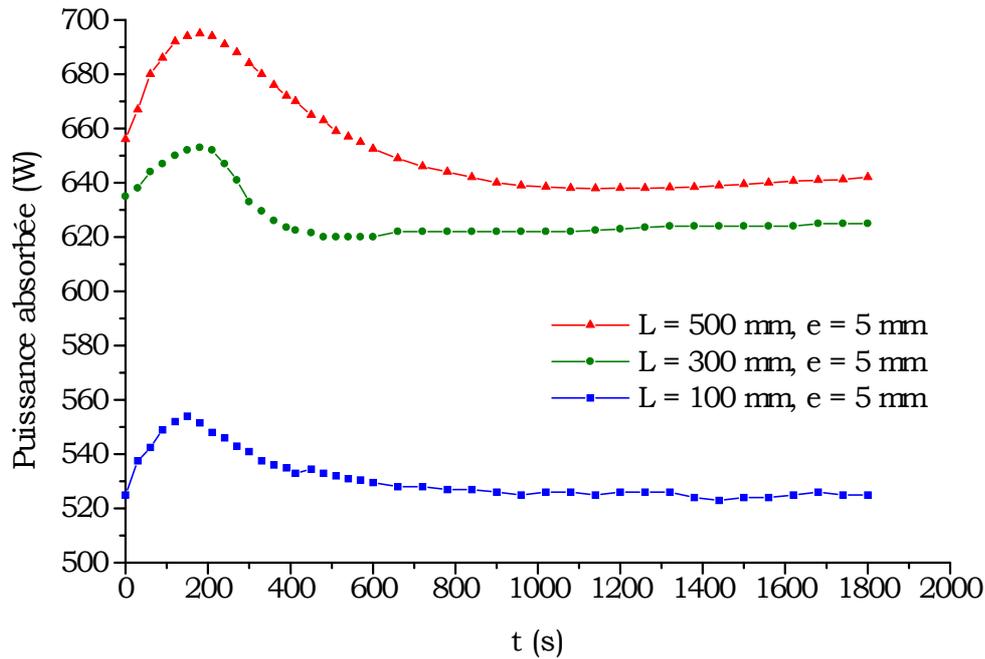


Figure 3 - 2 : Evolution de la puissance absorbée pour des composites de longueurs différentes et de même épaisseur 5 mm.

Les résultats obtenus figure 3-2 montrent que plus l'éprouvette est longue, plus elle absorbe de la puissance. Ce résultat est tout à fait normal puisque le volume à chauffer est plus important.

Ces trois courbes présentent une évolution similaire, c'est-à-dire une variation en trois parties et ce quelle que soit la longueur de composite utilisée. On en déduit que la longueur de l'éprouvette n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe de la puissance absorbée au cours du temps. Les trois parties de la variation sont détaillées ci-dessous :

1) Puissance absorbée croissante :

Nous avons vu au chapitre 2, que le facteur d'absorption diélectrique de la matrice époxyde/DDA, dans un premier temps, est une fonction croissante de la température : $\epsilon''(T)$. Donc plus la température augmente plus le matériau va absorber de l'énergie, d'où l'augmentation de la puissance absorbée. Cette augmentation de la puissance absorbée peut être reliée à une relaxation de la résine DGEBA dont le maximum est à 80°C.

2) Puissance absorbée décroissante :

La puissance commence à décroître autour de 120 °C. Or la température de début de la réaction chimique du matériau (source de chaleur supplémentaire) se situe vers cette température. Nous sommes donc en présence du début de réaction de la réticulation, qui aura tendance à consommer les fonctions réactives, entraînant une diminution de celles-ci, ce qui se manifeste par une chute du facteur d'absorption $\epsilon''(T)$, d'où la diminution de la puissance absorbée.

3) Puissance absorbée constante suivie d'une augmentation :

La constance de la valeur de la puissance absorbée à partir de 700 s suivie d'une légère augmentation de la puissance absorbée en fin de relevé (notamment sur l'éprouvette de longueur 500 mm), est un signe de détérioration du matériau par thermodégradation.

2.2.2. Puissance transmise à travers l'applicateur

Le suivi de la puissance transmise à travers l'applicateur au cours du temps, (figure 3-3) révèle que plus l'éprouvette est grande plus la puissance transmise est faible. Ce résultat montre le même phénomène observé sur la courbe de la puissance absorbée qui est l'absorption de l'énergie par l'éprouvette de la plus grande taille, se traduisant donc par une baisse de la puissance transmise par l'applicateur.

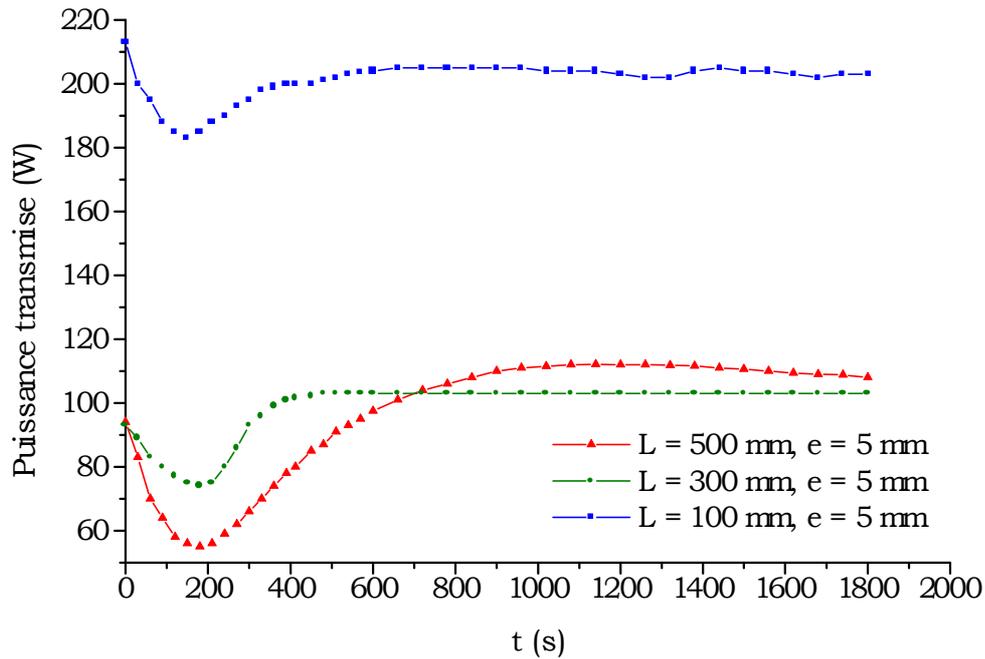


Figure 3 - 3 : Evolution de la puissance transmise pour des composites de longueurs différentes et de même épaisseur 5 mm.

De plus, quelle que soit la longueur de l'éprouvette, le profil de puissance transmise est le même et varie de la façon suivante :

1) Puissance transmise décroissante :

La valeur de la puissance est élevée au départ puisque le matériau est froid et absorbe très peu d'énergie. Dès les premières secondes la valeur de la puissance diminue du fait de l'augmentation de la puissance absorbée, soit de l'absorption d'énergie par le matériau.

2) Puissance transmise croissante :

Le matériau n'absorbant plus, la majorité de la puissance incidente est transmise par l'ensemble matériau composite, moule diélectrique et applicateur. D'où cette augmentation de la puissance transmise.

3) Puissance transmise constante suivie d'une décroissance :

Reflète le même phénomène de thermodégradation au sein du matériau, mentionné précédemment pour la puissance absorbée, qui signifie qu'il faut

arrêter l'apport d'énergie sous peine de provoquer des dégradations thermiques importantes.

2.3. Evolution de la température du matériau composite en cours d'élaboration

Deux types de mesures thermiques in situ ont été effectuées sur le matériau composite en cours de mise en œuvre. Dans un premier temps, les mesures de températures ont été réalisées en quatre points longitudinaux du composite, dans la direction de propagation de l'onde (suivant l'axe Oz). Dans un second temps, des mesures complémentaires ont été faites en quatre points transversaux dans la direction x (suivant l'axe Ox).

L'alimentation micro-ondes peut se faire de deux manières, soit par une seule source (du côté droit ou du côté gauche) soit par deux sources alternées toutes les cinq secondes de chaque côté. La durée totale du traitement est généralement de 15 min pour chaque essai.

2.3.1. Evolution de la température en fonction du temps

L'évolution temporelle de la température est une donnée capitale de ce travail car elle renseigne sur la distribution de la température en différents points du matériau composite en phase de transformation, au cours du temps. Or nous nous intéressons aux conséquences liées à cette réduction du temps, du fait de l'application des micro-ondes, sur le transfert de matière. Il est donc primordial de connaître cette variation particulière de la température afin de pouvoir en user pour maîtriser l'application de la contrainte de pression au cours du procédé.

2.3.1.1. Evolution pour différents points longitudinaux du composite

La figure 3-4 montre les trois points longitudinaux du matériau composite où la température a été relevée au cours du temps. Les expériences ont été pratiquées sur des composites de longueur 300 mm.

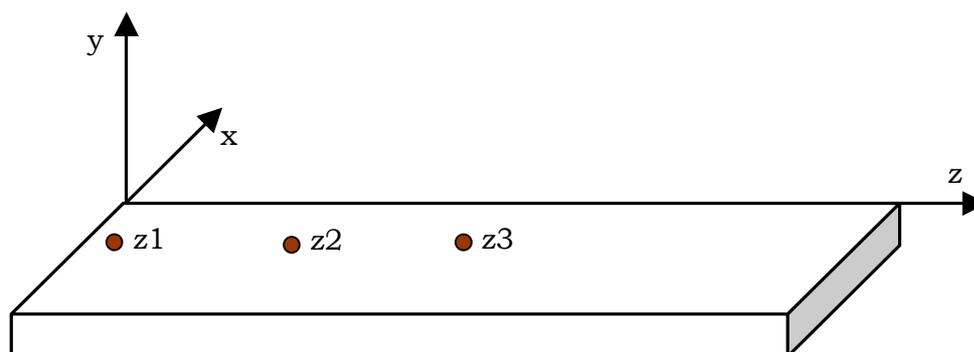


Figure 3 - 4 : Positions des sondes de température sur le matériau composite pour les mesures longitudinales.

2.3.1.1.1. Alimentation une seule source micro-ondes

Une éprouvette de longueur 300 mm et d'épaisseur 5 mm est élaborée sous une puissance de 800 W avec une seule source micro-ondes placée du côté gauche du matériau. Le profil de température obtenu est représenté figure 3-5.

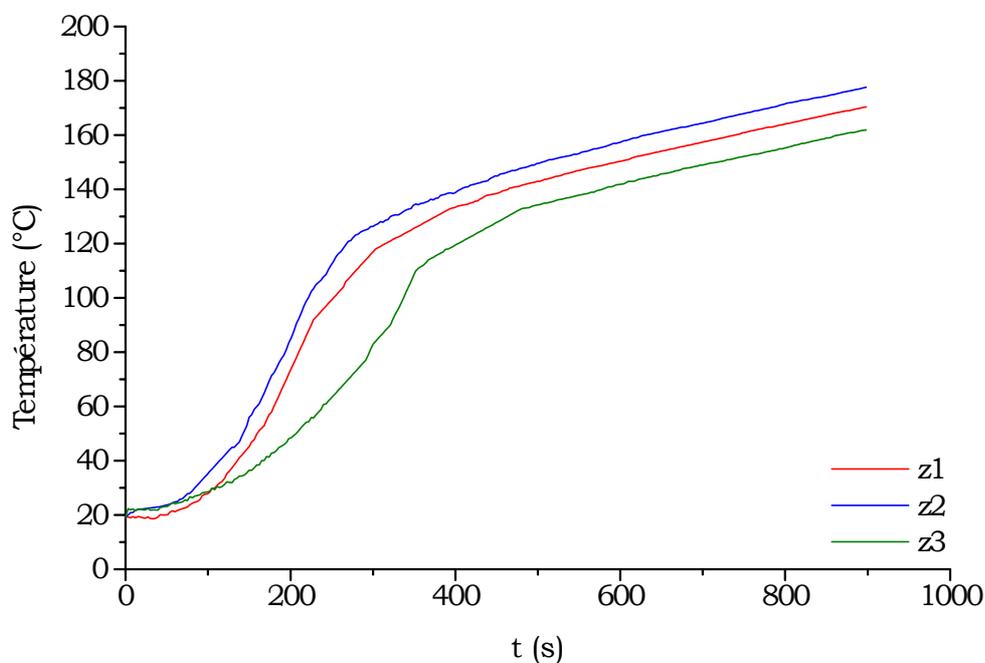


Figure 3 - 5 : Evolution temporelle de la température longitudinale d'un composite de longueur 300 mm et d'épaisseur 5 mm pour une source micro-ondes.

D'après cette courbe, le point z3 possède la température la plus basse, ce qui est normal puisque la source micro-ondes, atténuée exponentiellement, est située à gauche du composite, soit à l'opposé de ce point mais proche du point z1. On s'attend donc à ce que z1 possède la température la plus élevée. Or on remarque que ce n'est pas le cas puisque c'est le point z2 qui possède la température la plus élevée.

En fait, bien que le côté gauche bénéficie de la plus grande densité de puissance, la température en z1 est plus faible du fait des transferts thermiques qui s'instaurent au cours du temps entre le matériau et l'extérieur, pour laisser place à une élévation plus importante de la température en z2.

On constate que les courbes présentent toutes une évolution en deux temps. Dans un premier temps, une partie linéairement croissante (à partir de 100 s, période correspondant à une montée en régime, jusqu'à 300 s environ), puis une partie croissante avec une pente bien plus faible (à partir de 400 s). Le changement de pente entre la partie linéaire croissante de la courbe et le plateau est le signe de manifestation de la réaction chimique. On remarque que ce changement de pente se produit pour la même température mais à des temps différents pour chaque point. Plus particulièrement, en raison de l'atténuation de l'onde électromagnétique suivant z, la réaction de réticulation démarre à l'avant de l'éprouvette (z1, z2, z3). Enfin, le décalage entre ces profils de température montre que le chauffage par une seule source n'aboutit pas à une distribution homogène de la température.

2.3.1.1.2. Alimentation deux sources micro-ondes alternées

Une éprouvette de longueur 300 mm et d'épaisseur 5 mm est élaborée sous une puissance de 800 W avec deux sources micro-ondes placées de chaque côté du matériau et fonctionnant de manière alternée toutes les cinq secondes. Le profil de température obtenu est représenté figure 3-6.

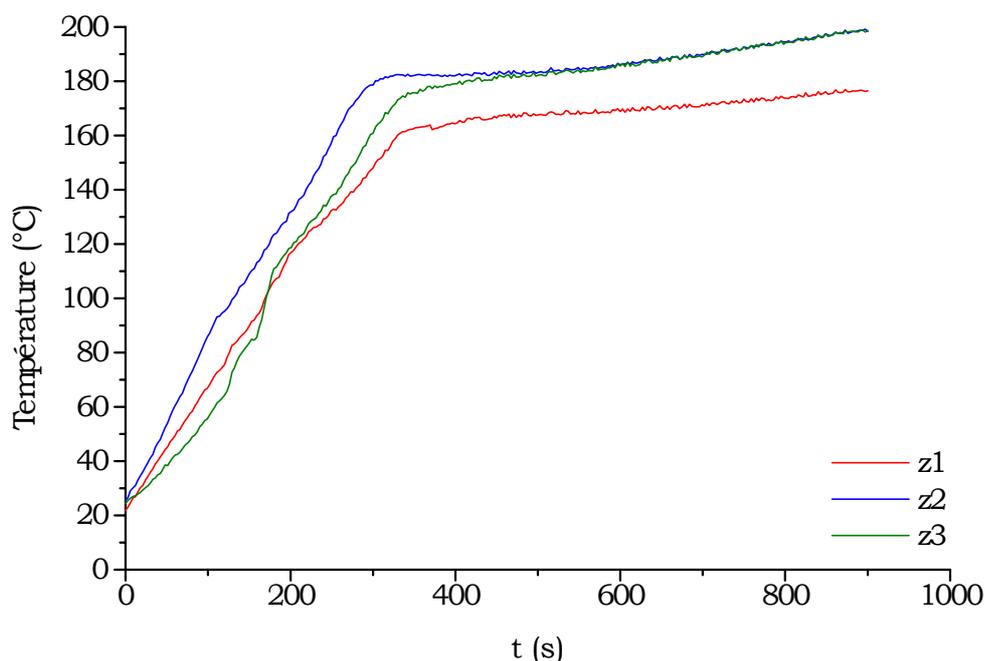


Figure 3 - 6 : Evolution temporelle de la température longitudinale d'un composite de longueur 300 mm et d'épaisseur 5 mm pour deux sources micro-ondes alternées.

L'évolution temporelle de la température est identique à celle obtenue dans le cas d'une seule source micro-ondes, à savoir une évolution en deux étapes : partie linéaire (sans la période de montée en régime) suivi d'un plateau, à la différence que les températures obtenues aux trois points sont voisines et qu'elles sont « stabilisées » en fin de traitement.

L'utilisation des sources alternées permet d'atteindre des températures plus élevées et l'on tend vers une uniformité du traitement. Cette uniformité se traduit par une faible différence de température entre les trois points au cours du temps, ainsi que par une symétrie du traitement malgré une légère différence liée au fait que ce n'est pas tout à fait la même puissance qui est appliquée de part et d'autre de l'éprouvette. Ces légers écarts à la symétrie sont dus au nombre de composants hyperfréquence qui se trouvent entre le générateur délivrant la puissance micro-ondes et l'applicateur où est placée l'éprouvette.

On peut donc en déduire par le gradient longitudinal de température résultant que le recours à une alimentation par deux sources micro-ondes alternées permet bien une compensation de l'effet d'atténuation de l'onde conduisant à une distribution homogène de la température.

2.3.1.1.3. Interprétation

Quelles que soient les longueurs utilisées, une même variation en deux étapes de la température en fonction du temps est observée.

Cette variation traduit deux phénomènes importants qu'il faut souligner. En effet, le premier a trait à l'exothermicité de la réaction de réticulation se manifestant par un changement de pente de la courbe $T(t)$, changement de pente se produisant à des températures identiques en chaque point.

Résultats avec sources alternées : Au début du chauffage, il existe un fort gradient de température entre les interfaces d'entrée et de sortie des ondes à cause de l'atténuation exponentielle de la puissance micro-ondes. Plus la réaction chimique avance, plus le facteur d'absorption diélectrique ϵ'' du matériau diminue. Ajouté à un affaiblissement de l'atténuation, l'arrière de l'éprouvette reçoit une énergie micro-ondes, ce qui physiquement conduit à une élévation de la température, donc de faire diminuer la différence de température entre les points z_1 et z_3 . De ce fait l'hétérogénéité thermique observée en début de traitement disparaît avec l'avancement de la réaction laissant place à une uniformité globale acceptable de la température au sein du matériau composite.

2.3.1.2. Evolution pour différents points transversaux du composite

D'après le chapitre I, le champ électrique est constant suivant la direction (Ox). On peut donc en déduire que les sources internes sont constantes suivant cette direction. En est-il de même pour la température dans cette direction ?

Pour apporter une réponse à cette question, nous avons mesuré la température au cours du temps en quatre points transversaux : x_1 , x_2 , x_3 , x_4 (figure 3-7) du matériau composite.

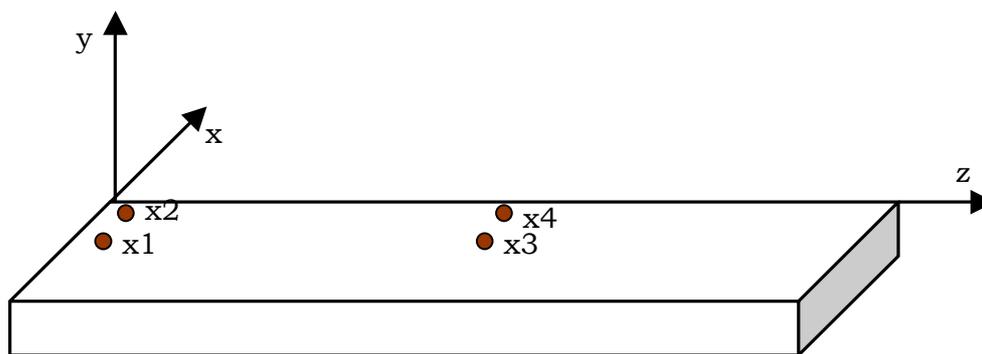


Figure 3 - 7 : Positions des sondes de température sur le matériau composite pour les mesures transversales.

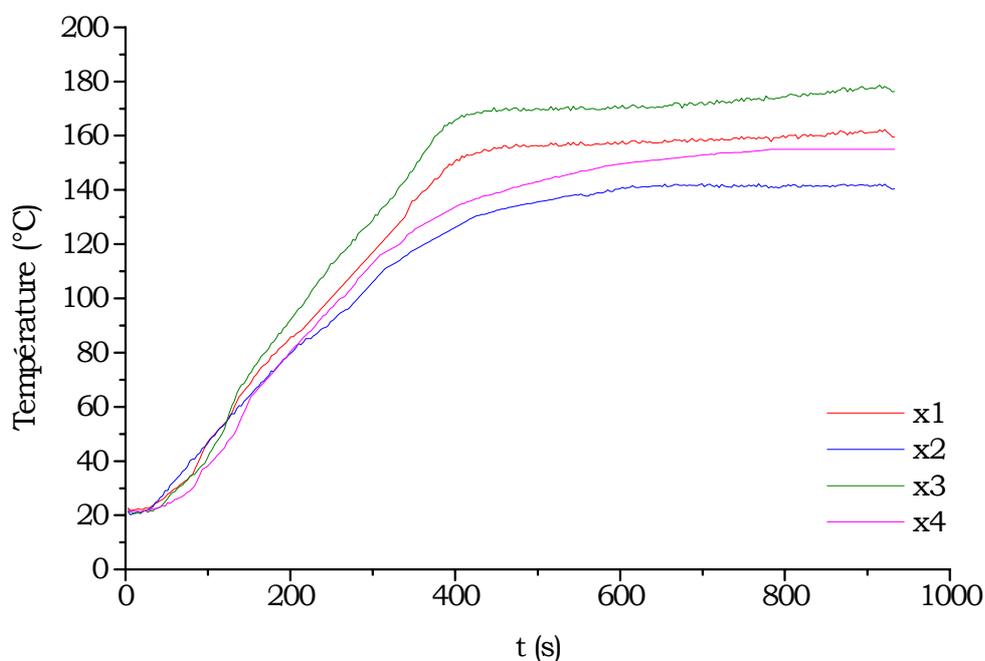


Figure 3 - 8 : Evolution temporelle de la température transversale d'un composite de longueur 300 mm et d'épaisseur 5 mm pour deux sources micro-ondes alternées.

Les profils thermiques transversaux montrent que l'on obtient les températures les plus élevées pour les points situés sur la ligne médiane du composite de direction z (pour les points x1, x3) et les températures faibles pour les points situés vers le bord du composite pour les points x2, x4). De plus, au sein de ces deux groupes, ce sont à chaque fois les points du centre qui possèdent les fortes températures et les points de l'extrémité températures les plus basses.

Ces résultats prouvent que, malgré des sources de chaleur internes homogènes, il existe un fort gradient de température sur les bords de l'éprouvette. Ce fort gradient de température est le fruit des divers échanges thermiques intervenant au cours du procédé : d'une part, le transfert thermique entre le matériau et le moule, d'autre part le transfert entre le moule et la paroi du guide d'onde, et enfin l'échange entre la paroi et le milieu ambiant.

Expérimentalement, pour diminuer le gradient de température transversal sur les bords de l'éprouvette, deux feuilles de silicone-verre sont intercalées au dessus et en dessous de la zone centrale du matériau à traiter. Deux baguettes en silicone-verre ont été placées de chaque côté des faces transversales de l'échantillon, pour prévenir le transfert de chaleur aux parois du guide, mais aussi dans le but d'obtenir un moule totalement rempli, donc une meilleure répartition du champ électrique dans l'applicateur.

2.3.2. Evolution de la température en fonction de la longueur z du composite

La figure 3-9 présente l'allure typique de l'évolution de la température au sein du matériau composite en cinq points longitudinaux situés à $z_1 = 20$ mm, $z_2 = 110$ mm, $z_3 = 250$ mm, $z_4 = 390$ mm, $z_5 = 480$ mm sur une éprouvette de 500 mm de longueur et 5 mm d'épaisseur pour une puissance appliquée de 750 W.

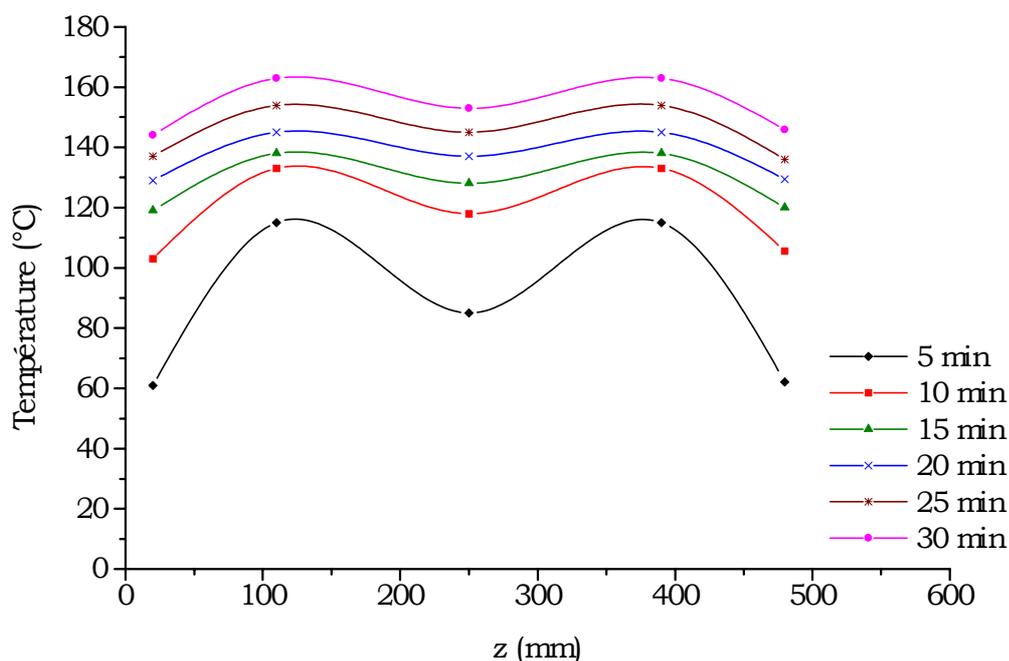


Figure 3 - 9 : Variation de la température le long d'une éprouvette de longueur 500 mm et d'épaisseur 5 mm pour différents temps de traitement.

Ces profils longitudinaux de température montrent une bonne symétrie par rapport au point central ($z=250$) quel que soit le temps. Cette symétrie met en évidence que les extrémités du matériau composite sont bien soumises au même phénomène thermique. De plus, pour des temps faibles, on note un écart de température important entre les points du milieu et les points de l'extrémité du composite. En revanche plus le temps augmente plus cet écart de température diminue et on constate une convergence des températures de chaque point vers une même valeur. Ces résultats confirment ceux obtenus lors du suivi de la température en fonction du temps, c'est-à-dire que c'est bien le centre du matériau composite qui possède une température plutôt faible au départ, tandis que les extrémités, bien que soumises à la plus forte énergie appliquée au début (de par l'application des micro-ondes) voient leur température diminuer du fait des transferts thermiques. Puis au cours du temps on tend vers une homogénéité de la température en tout point.

3. MODELISATION THERMIQUE DU PROCEDE

La modélisation thermique a pour objectif :

- de vérifier, comprendre et analyser les gradients de température et les réactions chimiques observés expérimentalement
- de mettre en évidence les paramètres thermophysiques pertinents contribuant à l'uniformité du traitement
- d'extrapoler le comportement thermique à d'autres matériaux composites en faisant varier les paramètres d'épaisseur ou de longueur du composite

La modélisation s'est faite en deux temps, d'abord dans un espace bidimensionnel, puis dans un espace tridimensionnel, et ce par deux méthodes différentes. Tout d'abord, une première modélisation par la méthode des différences finies a été entreprise afin d'avoir une idée globale de la distribution spatiale de la température ainsi que des transferts de chaleur intervenant au cours du procédé. Cette approche a prouvé son utilité dans notre démarche dans la mesure où elle permettait d'accéder à des informations de base intéressantes, sans pour autant nécessiter de gros moyens de calcul ou de logiciel particulier, mais bien sûr nous nous rendons compte rapidement des limites d'une telle méthode. Parmi les résultats obtenus par la méthode des différences finies, seuls ceux de la modélisation 3D sont présentés ici. Une fois ces grandeurs évaluées, nous avons par la suite mené une modélisation par la méthode des éléments finis afin de confirmer les résultats obtenus par la méthode des différences finies et surtout approfondir l'analyse de ces résultats.

3.1. Mise en équation

L'échauffement d'un corps soumis à un champ micro-ondes est régi par les lois des sources et transferts de chaleur. Dans cette étude, deux types de sources de chaleur internes sont à prendre en compte :

- la puissance micro-ondes dissipée en chaleur $Q_{\mu o}$
- la puissance dégagée par l'exothermicité de la réaction de réticulation Q_{chim} .

La mise en œuvre d'un composite à matrice époxydique et fibres de verre unidirectionnelles fondée sur l'hystérésis diélectrique met en jeu plusieurs phénomènes couplés qui sont la thermique, la propagation électromagnétique et la réaction chimique. Ainsi modéliser les phénomènes thermiques au sein du matériau en cours de transformation revient à résoudre l'équation de la chaleur, les équations de la cinétique chimique et l'équation du champ électrique.

Quelle que soit la méthode de résolution, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(k_n \overline{\text{grad}} T) - Q_{\mu o} - Q_{\text{chim}} = 0 \quad (3.1)$$

où ρ est la masse volumique [kg/m^3], C_p est la chaleur spécifique [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], k_n la conductivité thermique [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] suivant la direction n , $Q_{\mu o}$ (W/m^3) représente les sources internes d'origine électromagnétique et Q_{chim} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$) les sources internes d'origine chimique.

Le terme $\rho C_p (\partial T / \partial t)$ est la variation de l'énergie totale du volume de contrôle au cours du temps.

Le terme $\text{div}(k_n \overline{\text{grad}} T) = k_n \left(\frac{\partial^2 T}{\partial n^2} \right)$ correspond au flux net conduit dans le volume de contrôle dans la direction de l'axe n .

L'objectif est de modéliser numériquement les phénomènes thermiques qui représentent la transformation du matériau composite lors de son élaboration sous micro-ondes. Cela nécessite donc de résoudre l'équation de la chaleur ci-dessus. Pour ce faire, nous avons eu recours à deux méthodes dont la première méthode est celle des différences finies, qui fait l'objet de ce paragraphe et la seconde est celle des éléments finis qui sera développée au paragraphe suivant.

3.2. Modélisation thermique par la méthode des différences finies

La méthode des différences finies^[III-1, III-2] permet par l'intermédiaire de la discrétisation de l'équation de la chaleur, la transformation d'un problème continu en un problème discret contenant un système d'équations algébriques, dans le but

d'obtenir une solution exacte de l'équation d'origine discrétisée. Cette méthode fait partie des méthodes d'approximation d'équation, contrairement à la méthode des éléments finis, qui fait partie des méthodes d'approximation de solution.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une modélisation 2D du problème dont les résultats ne seront pas présentés car les températures obtenues étaient beaucoup trop élevées. Bien que les résultats n'aient pas été satisfaisants, cette étude a trouvé sa place dans la mesure où elle nous a permis de définir les paramètres de pas de temps et d'espace conduisant à un temps de calcul correct avec une assez bonne précision.

La modélisation portera uniquement sur le matériau composite dont la dimension est 300*60*5 mm.

3.2.1. Equation de la chaleur

L'équation de la chaleur dans ce cas, s'écrit de la façon suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - Q_{\mu_0} - Q_{chim} = 0 \quad (3.2)$$

avec :

- $Q_{\mu_0} = Q_0 \exp(-2\alpha z)$

où Q_0 est la puissance volumique absorbée par le composite, α est le facteur d'atténuation de l'onde électromagnétique, ρ est la masse volumique du matériau composite.

La puissance volumique absorbée par le composite Q_0 , dont la courbe donnée figure 3-10 a été obtenue expérimentalement, a été intégrée dans le modèle par fonction linéaire par intervalles.

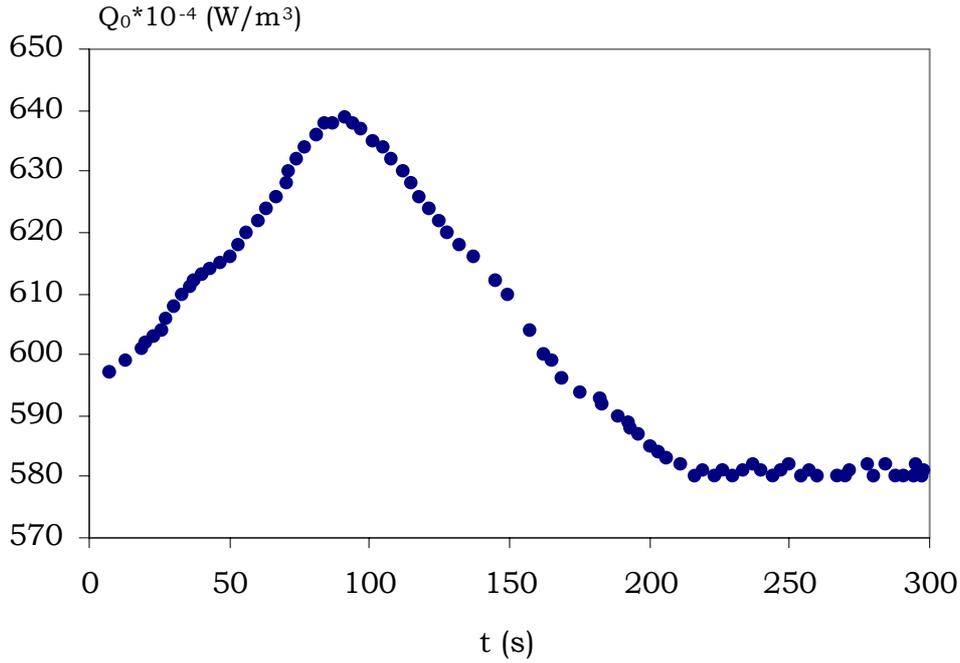


Figure 3 - 10 : Evolution de la puissance volumique absorbée au cours du temps.

3.2.1.1. Conditions initiales, conditions aux limites et modèle

Le composite est supposé en échange direct avec le milieu ambiant, ce qui bien sûr n'est pas exact puisque le composite est situé dans un moule, qui se trouve lui-même dans l'applicateur micro-ondes.

Une condition initiale ainsi que trois conditions aux limites sont nécessaires à la résolution de l'équation de la chaleur.

- Condition initiale :

$$\text{pour } t > 0 \text{ et } x > 0, y > 0, z > 0 : T_0 = T_{\text{amb}} = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Conditions aux limites :

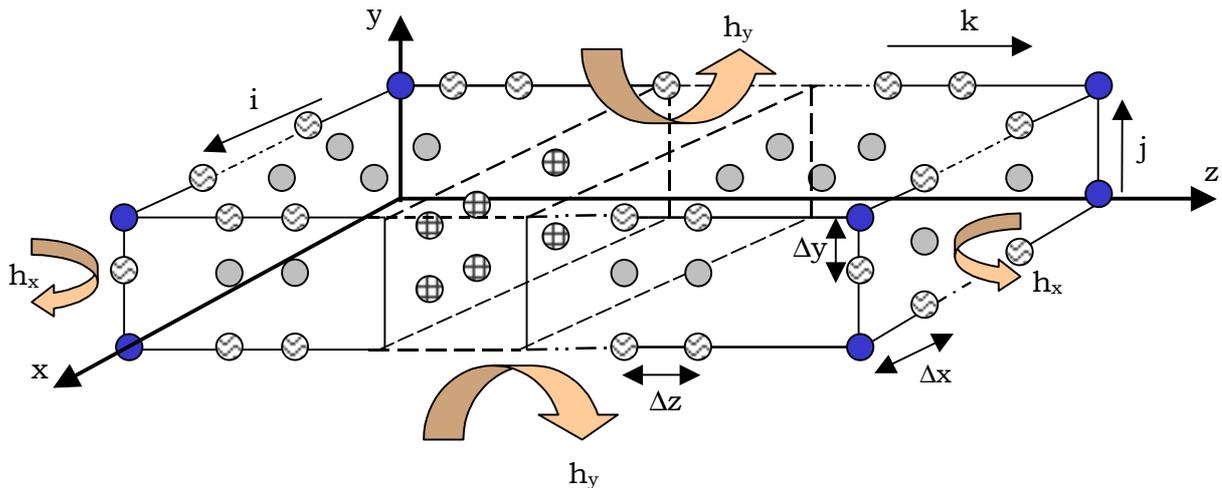
$$t > 0, x = 0 \text{ et } x = 1, y > 0, z > 0 : -k_x \frac{\partial T}{\partial x} = h_x (T - T_{\text{amb}}) \quad (3.3)$$

$$t > 0, x > 0, y = 0 \text{ et } y = e, z > 0 : -k_y \frac{\partial T}{\partial y} = h_y (T - T_{\text{amb}}) \quad (3.4)$$

$$t > 0, x > 0, y > 0, z = 0 \text{ et } z = L : -k_z \frac{\partial T}{\partial z} = h_z (T - T_{\text{amb}}) \quad (3.5)$$

où T_{amb} : est la température ambiante exprimée en ($^{\circ}C$), et h_x , h_y , h_z les coefficients de convection.

Pour pouvoir appliquer cette méthode en 3D, il nous faut diviser le matériau composite représenté figure 3-11 en un nombre fini de volumes élémentaires :
 $dV = dx*dy*dz$. (3.6)



Légende :

- nœud coin
 - nœud face
 - ⊗ nœud côté
 - ⊕ nœud interne
- } Points du matériau composite

Figure 3 - 11 : Discretisation du modèle de matériau composite utilisé dans la méthode des différences finies.

Les indices i , j , k permettent de positionner chaque point situé au sein d'un volume élémentaire. Par la suite nous verrons que l'indice n sera utilisé pour le temps.

Les valeurs des pas de temps et d'espace : $\Delta x = 0.005$ m, $\Delta y = 0.0005$ m, $\Delta z = 0.015$ m, $\Delta t = 1$ s, sont issues d'un compromis entre la précision des résultats et un temps de calcul du programme convenable (maximum 20 min avec le logiciel Microsoft Excel).

3.2.1.2. Discrétisation des équations

Il existe deux types de schémas pour la méthode des différences finies :

- le schéma implicite pour lequel les expressions se programment de la façon suivante :

$$T_j^n = f(T_j^{n+1})$$

- le schéma explicite pour lequel les expressions se programment de la façon suivante :

$$T_j^{n+1} = f(T_j^n)$$

Le choix entre les deux méthodes résulte d'un compromis entre la rapidité et la précision. La résolution d'un schéma explicite est à la fois simple et directe, alors que celle d'un schéma implicite est plus performante puisque les erreurs d'arrondis des calculs ne s'amplifient pas. De plus, la programmation directe du schéma implicite, n'est bien évidemment, pas possible. Si l'on souhaite utiliser ce schéma, il faudra obligatoirement passer par la construction d'une matrice qu'il faut inverser pour obtenir les solutions numériques.

3.2.1.2.1. Les dérivées centrées

La méthode des différences finies dans le domaine temporel utilise souvent un schéma de dérivées centrées de deuxième ordre, qui se trouve être plus avantageux qu'un schéma au premier ordre.

Avant de calculer les différentes dérivées numériquement, il faut écrire la formulation discrétisée suivante :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_{i+1,j,k} - T_{i-1,j,k}}{2\Delta x} \quad (3.7)$$

$$\frac{dT}{dy} = \frac{T_{i,j+1,k} - T_{i,j-1,k}}{2\Delta y} \quad (3.8)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{T_{i,j,k+1} - T_{i,j,k-1}}{2\Delta z} \quad (3.9)$$

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{T_{i+1,j,k} - 2T_{i,j,k} + T_{i-1,j,k}}{\Delta x^2} \quad (3.10)$$

$$\frac{d^2T}{dy^2} = \frac{T_{i,j+1,k} - 2T_{i,j,k} + T_{i,j-1,k}}{\Delta y^2} \quad (3.11)$$

$$\frac{d^2T}{dz^2} = \frac{T_{i,j,k+1} - 2T_{i,j,k} + T_{i,j,k-1}}{\Delta z^2} \quad (3.12)$$

La méthode des différences finies va consister à discrétiser directement l'équation de la chaleur. La procédure de la discrétisation s'effectue grâce aux approximations des dérivées centrées. Dans le cas d'une configuration tridimensionnelle, discrétiser l'équation de la chaleur revient à associer les différentes discrétisations suivant les trois directions de l'espace x , y , z .

Pour résoudre ce problème thermique tridimensionnel non stationnaire, nous avons décidé de discrétiser les équations du problème suivant un schéma temporel d'Euler explicite, c'est-à-dire que les températures au temps $t+1$ sont calculées à partir de celles trouvées au temps t , et selon un schéma spatial du second ordre. Ce choix du schéma explicite repose sur la volonté de minimiser le temps des calculs.

Un bilan d'énergie est effectué en chacun des points constituant le modèle de la figure 3-11. Le bilan d'énergie sera différent selon la position du point dans le modèle, par exemple suivant qu'il est un nœud interne, de côté, de face, ou de coin. Pour minimiser le nombre d'équations bilan discrétisées, nous userons de la symétrie du modèle suivant l'axe des x et z , et émettrons l'hypothèse également suivant l'axe y . De cette façon nous avons réduit le nombre de bilans à écrire sur les nœuds de côté et de face.

3.2.1.2.2. Equations des bilans

Soient l , la largeur du composite, L , sa longueur et e , son épaisseur. En écrivant la formulation discrétisée par différences centrées, nous obtenons les

équations des différents bilans utilisées dans le modèle et qui sont données ci-dessous.

Bilan sur un nœud de face :

Le bilan pour ces points s'effectue en trois étapes, car ces points subissent la convection suivant des directions différentes de l'espace. en prenant en compte la symétrie, nous établirons les trois bilans suivants :

- bilan A : nœuds tels que : $i = 1-1, j \in [3, e-2], k \in [3, L-2]$
- bilan B : nœuds tels que : $i \in [3, 1-2], j = e-1, k \in [3, L-2]$
- bilan C : nœuds tels que : $i \in [3, 1-2], j \in [3, e-2], k = L-1$

Bilan A :

$$T_{1-1,j,k}^{n+1} = T_{1-1,j,k}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{1-2,j,k}^n - T_{1-1,j,k}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{1-1,j+1,k}^n - 2T_{1-1,j,k}^n + T_{1-1,j-1,k}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{1-1,j,k+1}^n - 2T_{1-1,j,k}^n + T_{1-1,j,k-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_x (T_{1-1,j,k}^n - T_{amb})}{\Delta x} + Q \right]$$

pour $j \in [3, e-2], k \in [3, L-2]$ (3.13)

Bilan B :

$$T_{i,j-1,k}^{n+1} = T_{i,j-1,k}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{i+1,j-1,k}^n - 2T_{i,j-1,k}^n + T_{i-1,j-1,k}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{i,j-2,k}^n + T_{i,j-1,k}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{i,j-1,k+1}^n - 2T_{i,j-1,k}^n + T_{i,j-1,k-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_y (T_{i,j-1,k}^n - T_{amb})}{\Delta y} + Q \right]$$

pour $i \in [3, 1-2], k \in [3, L-2]$ (3.14)

Bilan C :

$$T_{i,j,k-1}^{n+1} = T_{i,j,k-1}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{i+1,j,k-1}^n - 2T_{i,j,k-1}^n + T_{i-1,j,k-1}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{i,j+1,k-1}^n - 2T_{i,j,k-1}^n + T_{i,j-1,k-1}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{i,j,k-2}^n - T_{i,j,k-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_z (T_{i,j,k-1}^n - T_{amb})}{\Delta z} + Q \right]$$

pour $i \in [3, 1-2], j \in [3, e-2]$ (3.15)

Bilan sur un nœud de côté :

Pour les mêmes raisons que celles citées lors du bilan des nœuds de face, ces nœuds vont être soumis aux trois bilans comme suit :

- bilan I : nœuds tels que : $i = 1-1, j = e-1, k \in [3, L-2]$
- bilan II : nœuds tels que : $i \in [3, 1-2], j = e-1, k = k-1$
- bilan III : nœuds tels que : $i = 1-1, j \in [3, L-2], k = L-1$

Bilan I :

$$T_{i-1,j-1,k}^{n+1} = T_{i-1,j-1,k}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{i-2,j-1,k}^n - T_{i-1,j-1,k}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{i-1,j-2,k}^n + T_{i-1,j-1,k}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{i-1,j-1,k+1}^n - 2T_{i-1,j-1,k}^n + T_{i-1,j-1,k-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_x (T_{i-1,j-1,k}^n - T_{amb})}{\Delta y} - \frac{h_y (T_{i-1,j-1,k}^n - T_{amb})}{\Delta y} + Q \right]$$

pour $k \in [3, L-2]$ (3.16)

Bilan II :

$$T_{i,j-1,k-1}^{n+1} = T_{i,j-1,k-1}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{i+1,e-1,L-1}^n - 2T_{i,e-1,L-1}^n + T_{i-1,e-1,L-1}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{i,e-2,L-1}^n - T_{i,e-1,L-1}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{i,e-1,L-2}^n - T_{i,e-1,L-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_y (T_{i,e-1,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta y} - \frac{h_z (T_{i,j-1,k-1}^n - T_{amb})}{\Delta z} + Q \right]$$

pour $i \in [3, 1-2]$ (3.17)

Bilan III :

$$T_{l-1,j,L-1}^{n+1} = T_{l-1,j,L-1}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{l-2,j,L-1}^n - T_{l-1,j,L-1}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{l-1,j+1,L-1}^n - 2T_{l-1,j,L-1}^n + T_{l-1,j-1,L-1}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{l-1,j,L-2}^n - T_{l-1,j,L-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_x (T_{l-1,j,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta x} - \frac{h_z (T_{l-1,j,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta z} + Q \right]$$

pour $j \in [3, e-2]$ (3.18)

Bilan sur un nœud interne :

$$T_{i,j,k}^{n+1} = T_{i,j,k}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{i+1,j,k}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i-1,j,k}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{i,j+1,k}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j-1,k}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{i,j,k+1}^n - 2T_{i,j,k}^n + T_{i,j,k-1}^n}{\Delta z^2} \right) + Q \right]$$

pour $i \in [3, l-2], j \in [3, e-2], k \in [3, L-2]$ (3.19)

Bilan sur un nœud de coin :

$$T_{l-1,e-1,L-1}^{n+1} = T_{l-1,e-1,L-1}^n + \frac{\Delta t}{\rho C_p} \left[k_x \left(\frac{T_{l-2,e-1,L-1}^n - T_{l-1,e-1,L-1}^n}{\Delta x^2} \right) + k_y \left(\frac{T_{l-1,e-2,L-1}^n + T_{l-1,e-1,L-1}^n}{\Delta y^2} \right) + k_z \left(\frac{T_{l-1,e-1,L-2}^n - T_{l-1,e-1,L-1}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{h_x (T_{l-1,e-1,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta x} - \frac{h_y (T_{l-1,e-1,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta y} - \frac{h_z (T_{l-1,e-1,L-1}^n - T_{amb})}{\Delta z} + Q \right]$$

(3.20)

3.2.2. Résultats de la modélisation et comparaison modélisation/expérience

Seul le cas des deux sources micro-ondes alternées toutes les cinq secondes a été modélisé (figure 3-12). Les courbes des résultats expérimentaux, utilisées pour toute comparaison modèle/expérience par la suite, sont les courbes déjà présentées précédemment (figures 3-5 et 3-6 et 3-8).

3.2.2.1. Comparaison des températures longitudinales

L'allure générale de la courbe obtenue par la modélisation (figure 3-13) est identique à celle de la courbe obtenue expérimentalement (figure 3-12). Les températures représentées sont celles des points z1, z2 et z3 situés dans le sens longitudinal du composite.

On constate que la différence de température entre les points issus de la modélisation au bout de 15 min est inférieure à la différence de température entre les points expérimentaux.

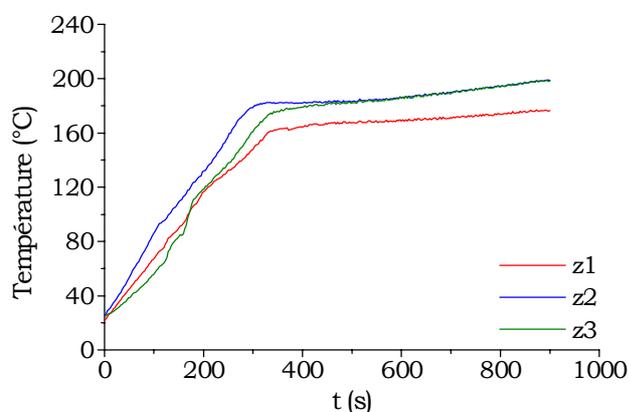


Figure 3 - 12 : Résultats expérimentaux de la température longitudinale pour deux sources alternées.

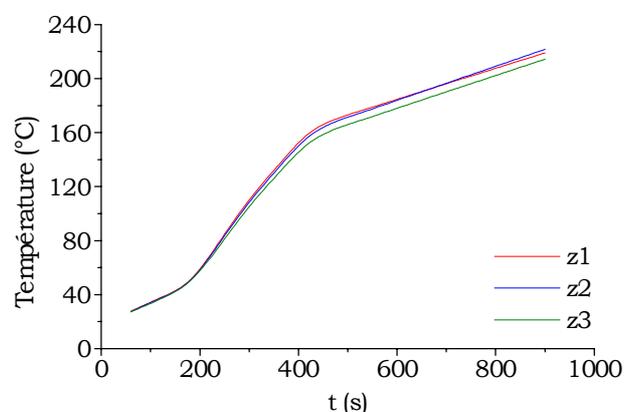


Figure 3 - 13 : Résultats modélisation de la température longitudinale pour deux sources alternées.

Les températures du modèle restent encore trop élevées par rapport à l'expérience. De plus, on note sur la courbe expérimentale, que le point z1 (point le plus à l'extrémité du composite) possède la température la plus basse, alors que ce n'est pas le cas d'après le modèle numérique. Ces différences de température proviennent vraisemblablement du fait que les transferts de chaleur aussi bien dans le moule que dans les biseaux ne sont pas pris en compte correctement.

3.2.2.2. Comparaison des températures transversales

L'évolution de la température issue de la modélisation pour quatre points transversaux est montrée figure 3-15.

Pour une meilleure comparaison, seuls les points de même coordonnées z que les points expérimentaux seront retenus.

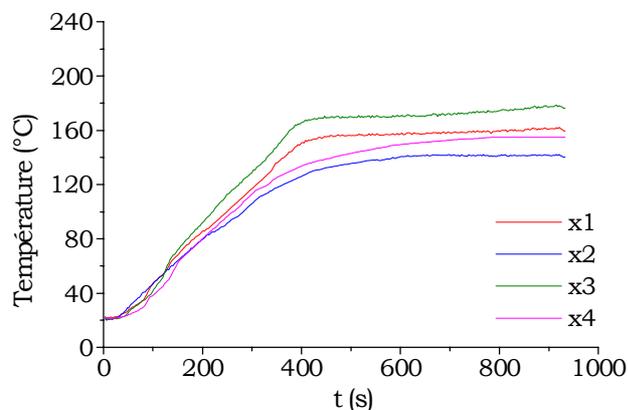


Figure 3 - 14 : Résultats expérimentaux de la température transversale pour deux sources alternées.

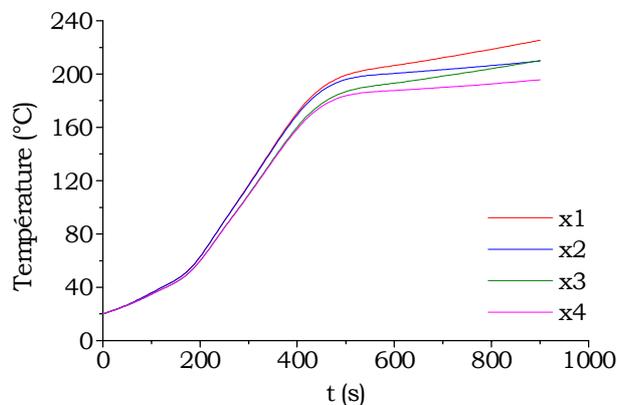


Figure 3 - 15 : Résultats modélisation de la température transversale pour deux sources alternées.

Bien que les températures de la modélisation soient toujours plus élevées que les températures expérimentales et que la différence de température de deux points de même coordonnée z soit plus faible d'après le modèle qu'en expérience, les gradients de température transversaux du modèle sont bien en accord avec l'expérience, ce qui est satisfaisant. En effet, on retrouve bien le fait que la température en $x1$ est supérieure à la température en $x2$, de même que la température en $x3$ est supérieure à la température en $x4$, signe d'un phénomène de transfert de chaleur sur les bords.

3.3. Modélisation thermique par la méthode des éléments finis

La modélisation préalable par différences finies, qui prenait en compte un terme source micro-ondes fonction de la puissance absorbée, a souligné la nécessité d'intégrer dans la modélisation l'évolution réelle du champ électrique au sein de l'applicateur pour obtenir des résultats proches des résultats expérimentaux. La résolution des équations de propagation du chapitre 1 permet d'accéder à la distribution spatiale du champ électrique. Or le champ électrique est fonction de l'atténuation de l'onde α , qui elle-même dépend du facteur de pertes diélectriques

$\epsilon''(T)$. Cette constatation nous a amené à considérer la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température dans chacune des modélisations réalisées.

L'objectif final est le calcul numérique du champ de température $T(x, y, z, t)$. Pour ce faire, nous appliquons la méthode des éléments finis^[III-2, III-3, III-4, III-5] au problème thermique posé par l'équation (3-1).

Pour résoudre ce problème thermique nous avons procédé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'équation de la chaleur a été résolue en 2D (y, z) en négligeant le terme source chimique, soit en considérant uniquement le terme source micro-ondes. Nous sommes donc dans le cas d'une transformation sans réaction chimique exothermique, comme c'est le cas dans la mise en œuvre de matériaux thermoplastiques par exemple.

Puis le terme source chimique est pris en compte dans un second modèle 2D, en intégrant les équations de la cinétique chimique de la matrice du matériau composite.

Enfin, un modèle 3D ne prenant pas en compte la source chimique sera développé pour mettre en évidence les transferts thermiques suivant l'axe x où le champ électrique est constant.

3.3.1. Calcul par le code éléments finis ANSYS 5.6

La méthode des éléments finis est une résolution approchée de la reformulation intégrale exacte de l'équation d'origine, c'est pourquoi elle est considérée comme faisant partie des méthodes d'approximation de solution.

La méthode consiste à décrire le champ de température par des fonctions d'interpolation sur chaque élément. Pour développer les équations à résoudre, on utilise une formulation variationnelle après avoir choisi un champ de température virtuelle T^* thermiquement admissible sur le domaine d'étude. Ce champ de température virtuelle doit être choisi de manière à satisfaire les conditions thermiques aux limites du domaine étudié.

La présente étude a été réalisée à l'aide du code de calcul par éléments finis ANSYS version 5.6 sous environnement Windows 98.

La démarche de la méthode des éléments finis consiste à travailler par étapes bien définies et toutes indispensables à la résolution du problème conduisant à l'obtention de résultats cohérents. Ces étapes peuvent être classées selon les quatre catégories suivantes :

- L'analyse physique nécessaire avant toute modélisation
- La résolution du problème par la machine
- La comparaison du modèle avec l'expérience
- La validation du modèle

L'organigramme suivant détaille ces quatre étapes :

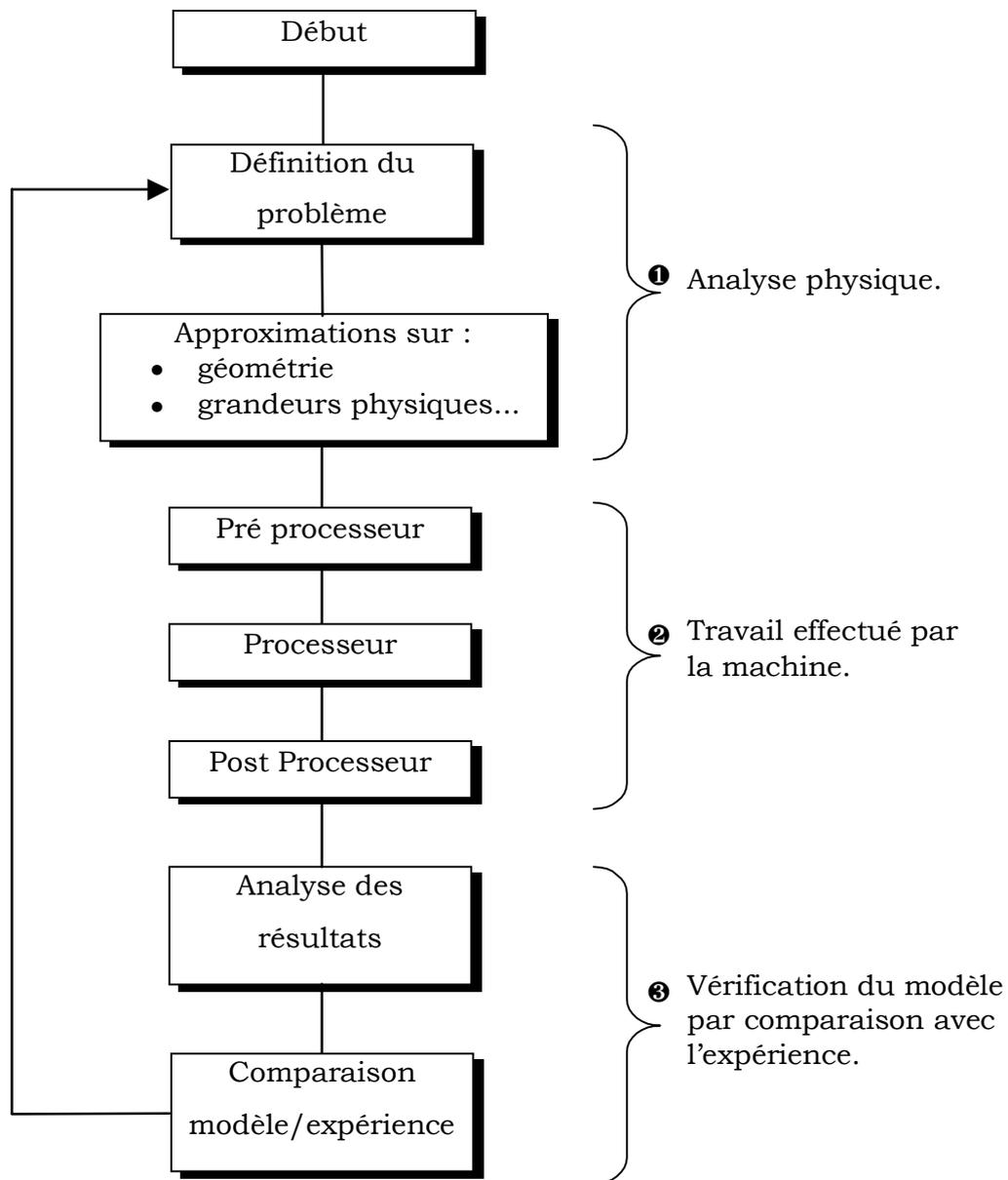


Figure 3 - 16 : Etapes d'une modélisation par éléments finis.

3.3.1.1. Préprocesseur

Le préprocesseur permet de définir le modèle ainsi que les tâches citées ci-dessous :

- la définition de la géométrie,
- la définition du maillage,
- le choix de l'élément fini,
- l'intégration des constantes et des propriétés physiques,
- le choix des conditions aux limites et/ou conditions initiales,
- la définition des chargements et/ou sollicitations.

3.3.1.2. Processeur

Le processeur est le cœur du code de calcul éléments finis. Les principales tâches effectuées par le processeur sont listées ci-dessous :

- le calcul des matrices élémentaires (matrices des conductivités dans cette analyse) pour chaque élément du modèle,
- l'assemblage des matrices élémentaires sur le modèle entier,
- la prise en compte des conditions limites et/ou conditions initiales,
- la résolution.

3.3.1.3. Postprocesseur

On utilise le postprocesseur, une fois le calcul terminé pour traiter les résultats obtenus en les mettant sous forme de graphes ou autres... ANSYS possède deux types de post processeur : Post 1 et Post 26.

Post 1 permet un affichage graphique des résultats à un temps donné sous forme de lignes de contour continues ou de bandes, à travers le modèle entier ou les éléments sélectionnés, pour des variables telles que la température, les gradients thermiques... Il peut aussi présenter les résultats sous forme de vecteurs dont les flèches indiquent la variation de l'amplitude et de la direction.

Post 26, en revanche, permet de tracer les résultats en fonction du temps dans une analyse transitoire, ou encore de tracer un résultat en fonction d'un autre dans le cas d'une analyse non linéaire.

Dans ce travail, nous avons utilisé les deux postprocesseurs, d'une part afin de connaître la distribution spatiale de la température au sein du matériau (Post 1), d'autre part, afin de retracer l'histoire thermique subie par le matériau composite au cours de sa transformation.

3.3.2. Modélisation 2D sans la source chimique

3.3.2.1. Equation de la chaleur

Pour montrer par la suite l'influence de la source de chaleur d'origine chimique liée à l'exothermie de la réaction sur la répartition de la température obtenue, nous avons dans un premier temps négligé celle-ci.

Dans ce cas, l'équation de la chaleur dans le plan (0, y, z) s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - Q_{\mu o} = 0 \quad (3.21)$$

L'apport d'énergie des micro-ondes $Q_{\mu o}$ est fonction du champ électromagnétique engendré par les ondes et s'exprime par les relations suivantes :

$$Q_{\mu o} = \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot |\vec{E}|^2 = \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot E_x(y)^2 \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot z) \quad (3.22)$$

dans le cas d'un fonctionnement avec une seule source micro-ondes, avec

$$f = 2.45 \text{ GHz et } \epsilon_0 = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ F/m la permittivité du vide,}$$

$$Q_{\mu o} = \frac{\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot E_x(y)^2 \cdot [\exp(-2 \cdot \alpha \cdot z) + \exp[-2 \cdot \alpha \cdot (L - z)]]}{2} \quad (3.23)$$

dans le cas d'un fonctionnement avec deux sources micro-ondes.

avec \bar{E} , le champ électrique (dont l'allure est donnée figure 3-17 pour $\alpha = 0.596 \text{ m}^{-1}$) et ϵ'' , la capacité diélectrique d'absorption ou facteur de pertes diélectriques. La caractéristique diélectrique d'absorption dépend de chaque matériau diélectrique composant le moule. Pour les diélectriques silicone/verre et silicone/mica des valeurs de caractéristiques d'absorption constantes ont été prises en compte dans le modèle. En revanche pour le matériau composite, l'évolution du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température de ce dernier a été intégrée dans le modèle.

3.3.2.2. Conditions initiales et conditions aux limites

- Condition initiale :

Pour $t = 0$: $T_{\text{moule}} = T_{\text{ambiante}} = 20 \text{ °C}$

- Conditions aux limites thermiques :

$$-k_y \frac{\partial T}{\partial y} = h_2(T - T_{\text{amb}})$$

$$-k_z \frac{\partial T}{\partial z} = h_1(T - T_{\text{amb}}) \text{ en } z = 0 \text{ et } z = 300 \text{ mm.}$$

avec h_1 et h_2 définis comme le montre la figure 3-19.

Soit h_1 le coefficient d'échange des interfaces verticales avec l'air ambiant, à l'intérieur de l'applicateur. Soit h_2 le coefficient de convection de la surface extérieure du couvercle du moule avec son environnement. Les conditions aux deux interfaces verticales d'entrée et de sortie du moule étant identiques, la valeur du coefficient d'échange utilisée dans le modèle est : $h_1 = 9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°K}^{-1}$. La valeur du coefficient de convection prise en compte dans la modélisation est identique aux deux interfaces horizontales et est égale à : $h_2 = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°K}^{-1}$. Les valeurs de ces deux coefficients d'échange sont issues de la littérature^[III-6]. Nous pourrions par la suite étudier la sensibilité du modèle à ces paramètres.

- Conditions aux limites du champ électrique :

Les conditions portant sur le champ électrique proviennent essentiellement des résultats issus du calcul analytique effectué sur Maple. Ces conditions sont rappelées brièvement ci-dessous, mais le détail des calculs se trouve dans le chapitre 1.

- ❖ $\vec{E} = \vec{0}$ aux parois de l'applicateur
- ❖ continuité du champ électrique aux interfaces des matériaux : composite à réticuler/ diélectrique silicone-mica/ diélectrique silicone-verre.

La distribution spatiale du champ électrique au sein de l'applicateur est donnée figure 3-17. Cette courbe résulte d'une simulation du champ électrique effectuée sur le logiciel de calcul formel MapleV, comme détaillé au chapitre I.

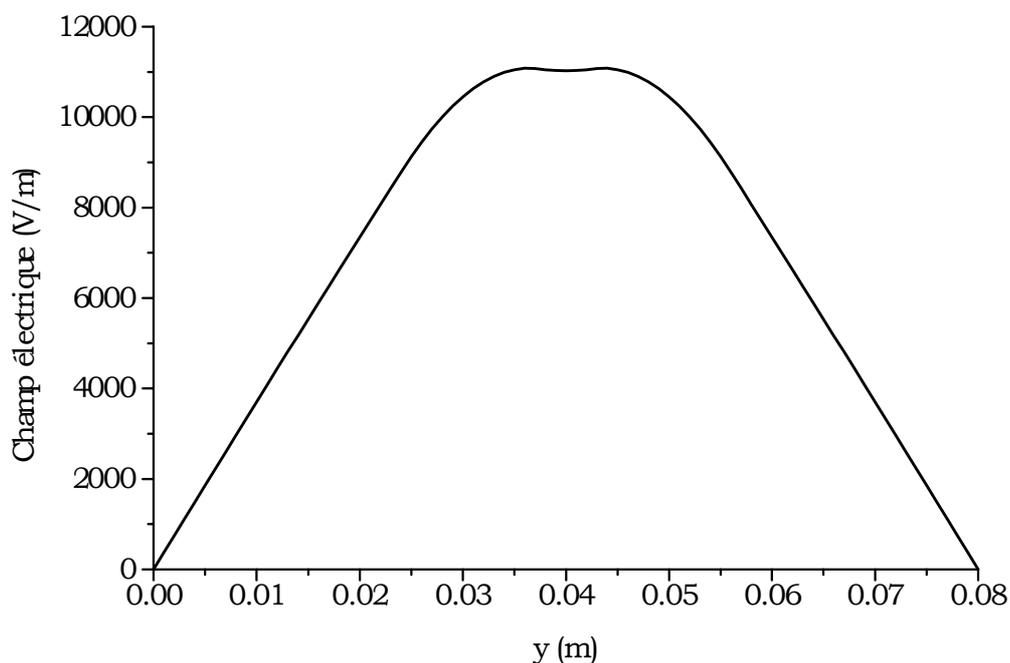


Figure 3 - 17 : Distribution du champ électrique suivant y .

Le terme source micro-ondes est fonction de la température. Donc, pour tenir compte de cette dépendance, nous avons intégré la variation du coefficient d'absorption $\epsilon''(T)$ en fonction de la température au cours de la transformation du

matériau. Cette courbe est représentée au chapitre 2 mais, par simplification, une évolution linéarisée par intervalles de $\varepsilon''(T)$ a été prise en compte dans le modèle (figure 3-18).

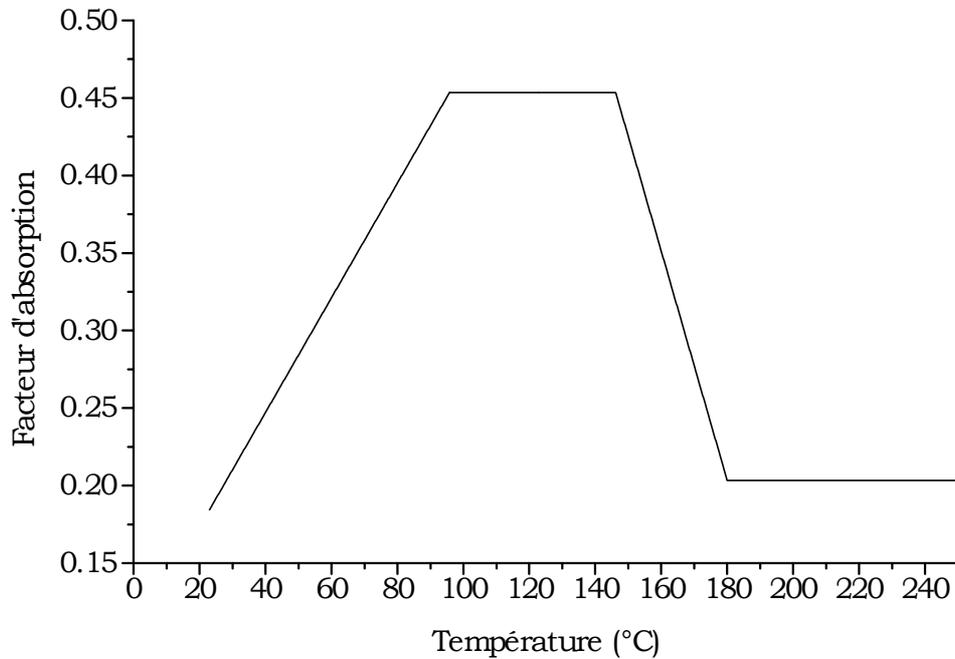


Figure 3 - 18 : Evolution du facteur d'absorption en fonction de la température.

Enfin, comme nous l'avons vu précédemment, une contrainte de pression est appliquée à l'ensemble applicateur/moule au cours du procédé, permettant une consolidation du matériau composite élaboré. Ainsi c'est le moule qui va transmettre cette contrainte de pression à l'éprouvette. De ce fait, les contacts à chaque interface sont considérés comme parfaits dans le modèle.

3.3.2.3. Modèle

La modélisation porte sur un objet en matériau composite de forme parallélépipédique situé au milieu d'un applicateur où le champ électrique est maximum. Les parois de l'applicateur sont composées de deux plaques métalliques. L'éprouvette est entourée sur chaque face de deux couches de matériaux diélectriques (silicone/mica et silicone/verre) ayant des propriétés diélectriques proches de celles du composite, comme nous l'avons vu au chapitre 1. C'est donc

l'ensemble composite, moule diélectrique et applicateur qui sera modélisé en 2D dans le plan (0, y z). En effet, étant donné que le champ électrique est indépendant de la variable x, nous avons dans un premier temps supposé les gradients thermiques suivant l'axe x négligeables.

Compte tenu de la symétrie suivant y, la moitié de l'ensemble composite à élaborer/moule diélectrique seulement a été modélisée.

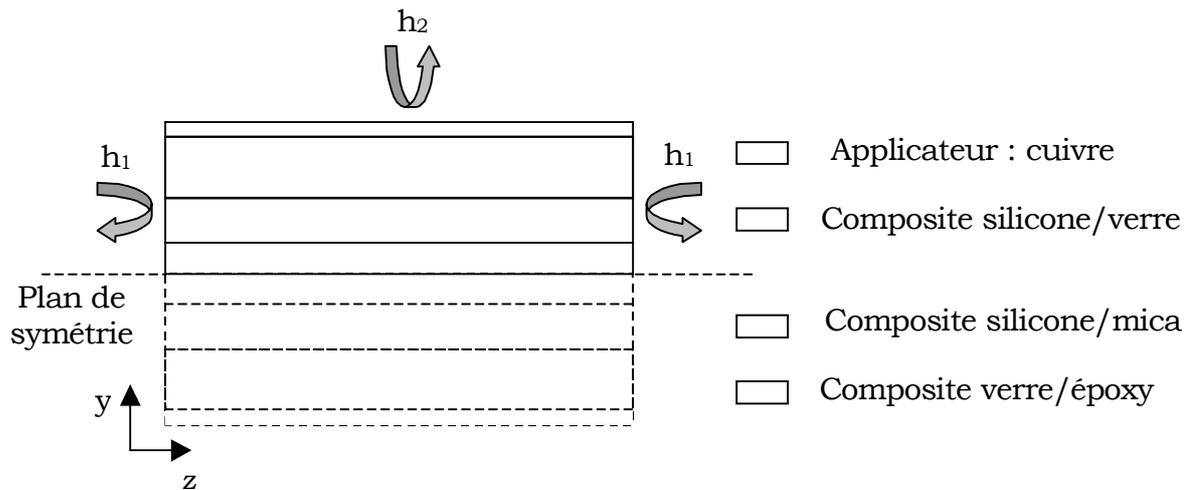


Figure 3 - 19 : Géométrie du modèle et conditions aux limites.

La longueur suivant z de chaque couche de matériau diélectrique est de 300 mm, et les épaisseurs suivant y de ces matériaux sont données tableau 3-5.

	Composite	Mica	Silirite	Cuivre	Aluminium
Epaisseur (mm)	2.5	13.5	24	3	5

Tableau 3 - 5 : Epaisseurs des différents matériaux constituant le moule au sein de l'applicateur.

3.3.2.3.1. Maillage

La construction du modèle sur ANSYS 5.6 débute par la définition de points clés à partir des dimensions de l'objet à modéliser. Dans notre cas, nous avons trouvé judicieux de placer des points aux mêmes endroits que la position

expérimentale des différentes sondes de température, pour pouvoir comparer les résultats en fin de simulation numérique.

La seconde étape consiste à relier tous les points entre eux de façon à créer des lignes, qui seront elles-mêmes regroupées, dans l'étape suivante, pour créer des surfaces. Et enfin le pré-processeur peut réaliser un maillage de chacune d'entre elles.

L'objectif est de savoir comment mailler le domaine pour avoir des résultats satisfaisants, sachant qu'un maillage trop fin donne une bonne précision du résultat mais avec un temps de calcul long, alors qu'un maillage grossier fait perdre en précision mais réduit le temps de calcul.

Une première analyse utilisant un maillage « raisonnable » a été réalisée. Ensuite, une seconde analyse avec deux fois plus d'éléments dans les régions jugées critiques a été faite. Enfin les deux solutions ont été comparées. Si les deux maillages donnent des résultats semblables, alors le maillage peut être considéré adéquat. Si les deux maillages produisent substantiellement des valeurs différentes, alors un maillage plus fin doit être envisagé, par la suite le maillage doit être affiné jusqu'à l'obtention de résultats voisins.

Plusieurs essais ont donc été effectués au départ, faisant varier le nombre d'éléments sur chacun des axes y et z, tout en relevant les températures aux sondes z1, z2 et z3 ainsi que le temps du calcul nécessaire pour obtenir le résultat. En comparant les températures obtenues avec les températures expérimentales, cette démarche nous a permis de sélectionner le nombre d'éléments constituant un maillage optimum, c'est-à-dire celui capable de fournir des résultats précis avec un temps de calcul raisonnable. La figure 3-20 montre le maillage final retenu.

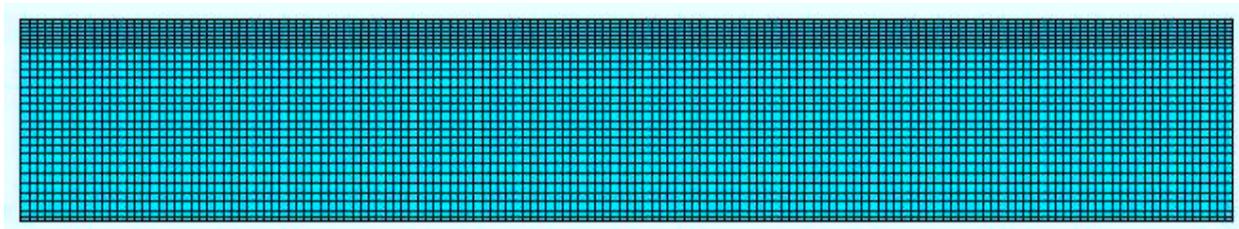


Figure 3 - 20 : Maillage 2D de l'ensemble matériau composite, moule diélectrique et applicateur.

3.3.2.3.2. Propriétés physiques des matériaux

Les valeurs des constantes physiques utilisées dans le modèle sont recensées dans le tableau 3-6 ci-dessous.

matériau	k (W.m ⁻¹ .°K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	C _p (J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹)
Alliage d'aluminium	169	2790	881
Alliage de cuivre	26	8666	343
Silirite	k _y = 0.3 k _z = 0.5	1780	1021
Mica	k _y = 0.3 k _z = 0.5	1780	1021
Composite	k _y = 0.3 k _z = 0.7	1900	1500

Tableau 3 - 6 : Propriétés physiques des matériaux.

3.3.2.3.3. Choix de l'élément fini

Le choix de l'élément fini est primordial puisqu'il va conditionner tout le calcul numérique réalisé par la machine. Il en existe différents types, chacun devant être utilisé dans les conditions prévues à leur effet par le code de calcul. Dans le cas d'une étude thermique 2D, les éléments (figure 3-21) susceptibles d'être utilisés sont :

- PLANE 55
- PLANE 77

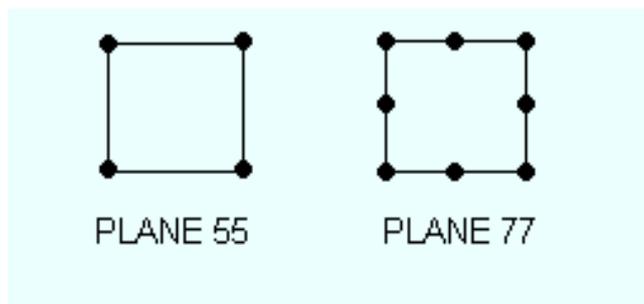


Figure 3 - 21: Eléments de thermique en 2D.

Le premier est un élément quadrilatère à 4 nœuds et possédant quatre degrés de liberté (ddl), soit une température à chaque nœud. Le code de calcul utilise une interpolation linéaire entre chaque nœud pour calculer le ddl. Il est approprié pour des géométries simples (ce qui est notre cas) et il ne nécessite pas un long temps de calcul.

Le second est aussi un élément quadrilatère mais à 8 nœuds. Cet élément offre une meilleure précision des résultats puisque qu'il effectue une interpolation quadratique entre deux nœuds de la même ligne. L'inconvénient à utiliser cet élément est le temps de calcul qu'il va nécessiter, temps de calcul bien plus élevé que son homologue. Il serait peut-être judicieux de l'utiliser dans le cas d'une prédiction ou une vérification.

Le maillage final n'étant pas excessif sur le nombre d'éléments (6900) nous avons donc choisi pour mener cette étude 2D : l'élément PLANE 55, car il permet un bon compromis entre la précision du résultat et le temps de calcul.

3.3.2.4. Résultats de la modélisation

La thermographie obtenue des résultats de la modélisation est présentée figure 3-22.

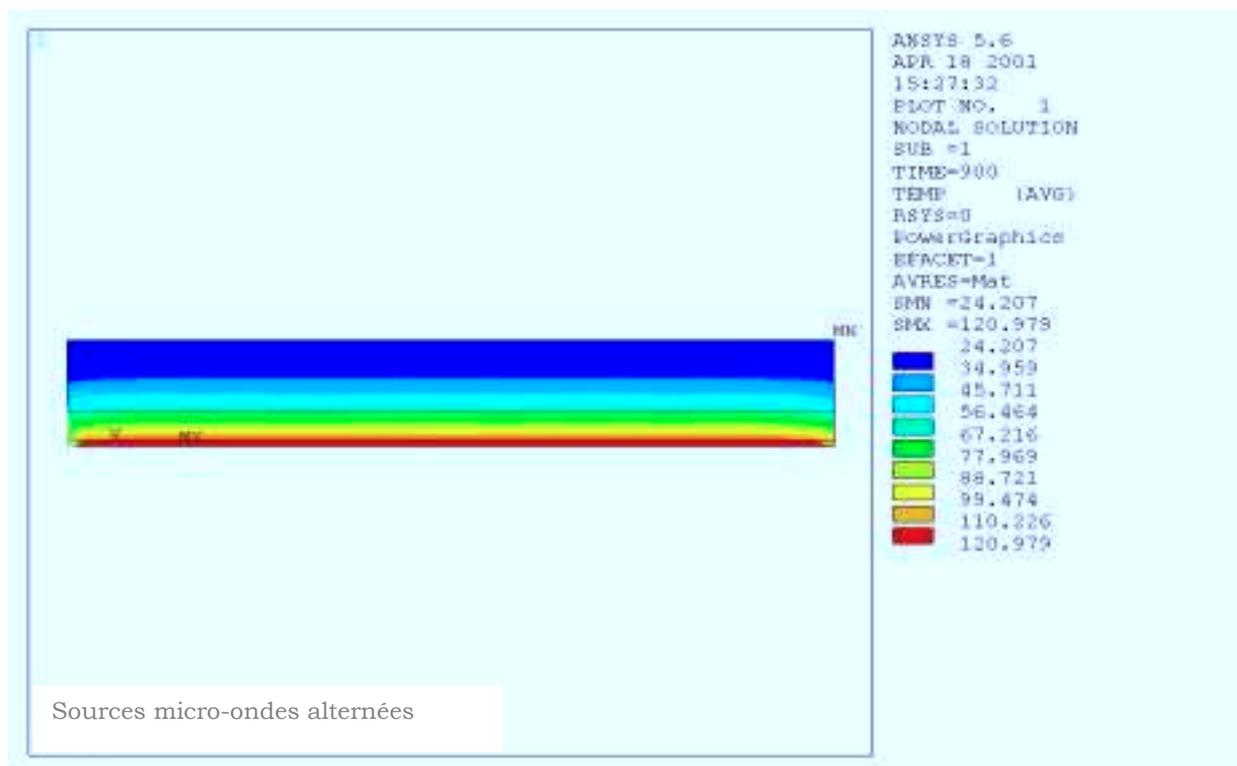


Figure 3 - 22 : Résultat modélisation thermique 2D avec deux sources micro-ondes.

3.3.2.5. Comparaison modélisation/expérience

Les courbes des résultats expérimentaux utilisées par la suite pour toute comparaison modélisation/expérience sont les courbes déjà présentées, figure 3-5 dans le cas d'une source micro-ondes et figure 3-6 pour deux sources micro-ondes.

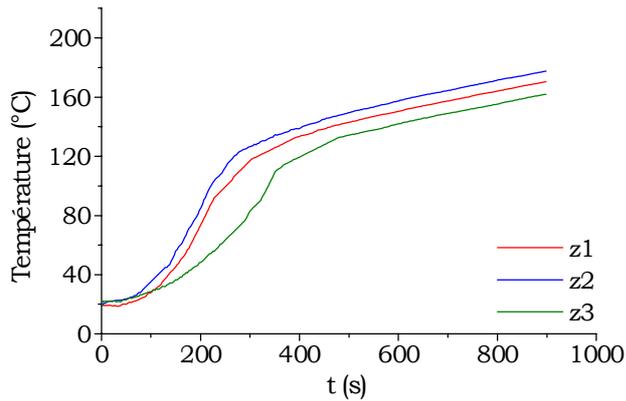


Figure 3 - 23 : Résultats expérimentaux de la température longitudinale pour une source.

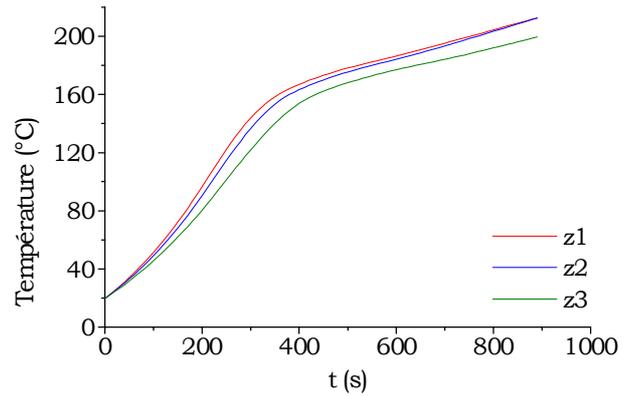


Figure 3 - 24 : Résultats modélisation de la température longitudinale pour une source.

On remarque que les températures longitudinales obtenues par modélisation avec un seule source micro-ondes sont bien sûr moins homogènes que celles obtenues avec deux sources alternées.

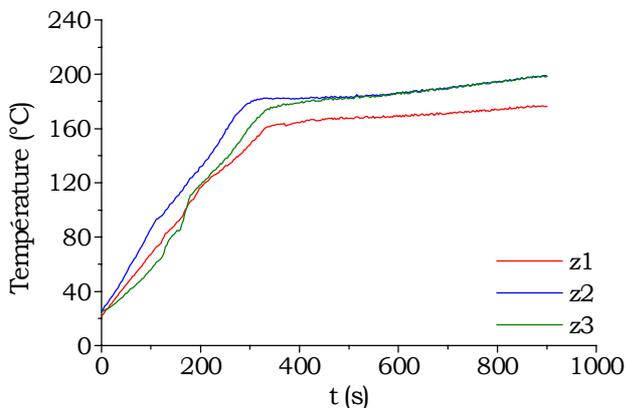


Figure 3 - 25 : Résultats expérimentaux de la température longitudinale pour deux sources alternées.

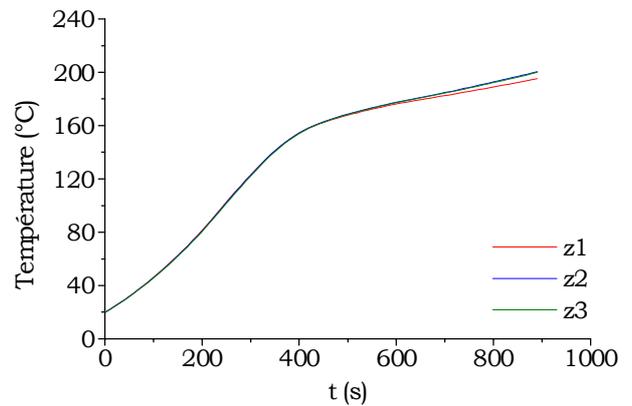


Figure 3 - 26 : Résultats modélisation de la température longitudinale pour deux sources alternées.

En comparant des résultats de l'expérience à ceux du modèle on retrouve la même allure de profil de température. En fait l'évolution de la température se fait bien en deux temps. Tout d'abord la température croît de façon linéaire pendant les 300 premières secondes. Puis au lieu d'avoir une température constante comme le montre le résultat expérimental, du fait de l'augmentation des transferts thermiques et de la décroissance de la caractéristique d'absorption et des sources de chaleur d'origine chimique, on a une légère augmentation de la température.

Cette augmentation de la température en fin de traitement provient de la non prise en compte des transferts thermiques dans le modèle.

Cependant, on note que le changement de pente est moins important entre la partie linéaire et la seconde partie de la courbe de température obtenue par la modélisation. La raison de cette différence est que la réaction de réticulation de la résine n'a pas été prise en compte dans ce modèle 2D. La prise en compte de la réaction chimique sera effectuée dans le modèle 2D suivant.

Autrement, les températures atteintes au bout de 15 min de traitement sont bien de l'ordre de 200°C, ce qui permet de valider l'existence du mode de propagation recherché.

3.3.3. Modélisation 2D avec la source chimique

La modélisation porte toujours sur un objet en composite de longueur 0.3 m. La valeur de l'énergie apportée par la réaction chimique dépend du terme mathématique $\frac{dx}{dt}$, aussi il y a deux possibilités d'intégrer dans la modélisation thermique les résultats obtenus sur MAPLEV :

- l'intégration en temps telle que : $\frac{dH}{dt} = \rho \cdot \Delta H_T \cdot \frac{dx}{dt}$
- ou l'intégration en température suivant : $\frac{dH}{dt} = \rho \cdot \Delta H_T \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$

En effet, les calculs sur ANSYS sont effectués par une boucle en temps mais dans un module numérique de thermique, c'est-à-dire que le seul degré de liberté du programme est la valeur de la température à l'instant donné (imposé de plus par le choix de l'élément fini).

La modélisation tient compte de deux cas de simulation, c'est-à-dire avec une ou deux sources micro-ondes. Les points de référence pour les résultats en température sont toujours z1, z2 et z3 comme définis précédemment figure 3-4.

3.3.3.1. Équation de la chaleur :

L'équation de la chaleur est identique à celle de l'équation (3.21) avec en plus le terme source chimique :

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} - k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - Q_{\mu o} - Q_{chim} = 0 \quad (3.24)$$

Le terme $Q_{\mu o}$ est donné par les équations (3.22) dans le cas d'une source micro-ondes et (3.23) dans le cas de deux sources micro-ondes.

3.3.3.2. Résultats de la source chimique intégrée en température

Seule l'intégration de la source chimique en température a été retenue et dans ce cas, l'équation de la chaleur se trouve modifiée par le terme Q_{chim} qui devient cette fois :

$$Q_{chim} = \rho \cdot \Delta H_T \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.25)$$

3.3.3.2.1. Évolution de la température en fonction du temps

La figure 3-27 présente un exemple de l'évolution temporelle de la température du point z2 lors de l'utilisation d'une source micro-ondes avec ou sans source chimique.

Une grande différence a été observée sur l'évolution de la température des trois points z1, z2 et z3 intégrant la source chimique, obtenue suivant un fonctionnement avec une ou deux sources micro-ondes. Cela indique une relativement bonne prise en compte du terme de la source chimique dans le modèle. En effet, on note parfois une zone de stagnation des températures, qui peut s'expliquer par l'augmentation des transferts thermiques pour amener le système à l'équilibre thermique.

De plus, pour une source micro-ondes, on remarque que l'augmentation des températures est progressive suivant la longueur, ce qui est physiquement correct ; les micro-ondes atteignent en premier le point z_1 , puis z_2 et enfin z_3 . Et en fin de simulation, c'est le point z_2 qui est le plus chaud; le point z_1 , placé près du bord, échange de l'énergie avec le milieu extérieur et z_3 conserve son retard en température.

Pour deux sources micro-ondes, l'augmentation de la température est presque simultanée pour les points z_1 et z_2 tandis qu'un léger décalage subsiste pour le point z_3 . En fin de simulation, z_2 est toujours le point le plus chaud ; pendant que z_1 et z_3 tendent vers la même valeur de température. Le champ de température au sein du composite est donc uniforme, ce qui est le but recherché. Il est à retenir que l'effet principal de la source chimique, dans la simulation, est une augmentation brutale de la température à partir d'une valeur de 120°C, suivi d'une légère baisse de la température et enfin d'une augmentation modérée de la température au cours du temps.

Une difficulté dans la programmation de la source chimique est à noter du fait du rapport du gradient de température par la dérivée en temps $\frac{dT}{dt}$. En effet pour assurer une homogénéité de la formule, il est nécessaire d'appliquer ce facteur. Il est donc essentiel d'utiliser de petits pas de temps dans la boucle du calcul et ainsi permettre au programme de déterminer le temps de début de réaction, car les sauts de température sont relativement importants, de l'ordre de 2 à 8°C. Mais l'emploi de pas de temps faible induit une augmentation du temps global de la simulation.

Pour montrer l'influence de la source chimique sur la distribution finale de la température, nous avons représenté ci-dessous un exemple, illustrant à titre de comparaison les résultats pour le point z_2 , dans le cas d'une simulation avec ou sans le terme énergétique de la source chimique.

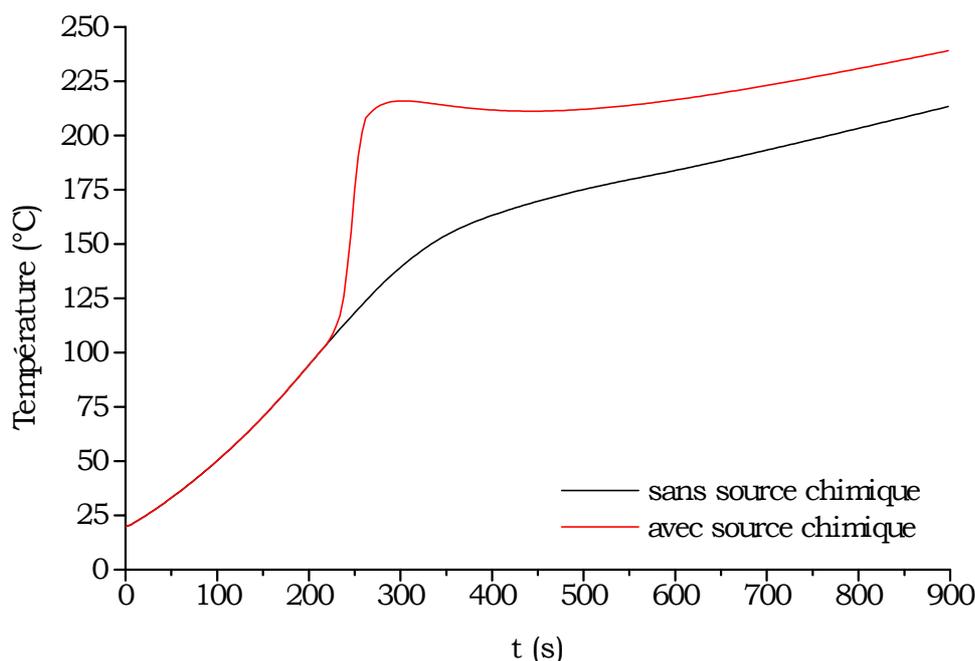


Figure 3 - 27 : Evolution de la température du point z2, avec ou sans source chimique et pour une source micro-ondes.

Jusqu'au temps $t = 238$ s, les deux courbes sont confondues et la température croît presque linéairement du fait du passage des micro-ondes dans l'éprouvette. Au delà du temps $t = 238$ s, une augmentation brutale de la température est nettement visible; elle est la conséquence de la réaction exothermique de réticulation au sein du matériau composite résine époxyde/fibres de verre. La durée de cette réaction est courte (de l'ordre d'une demi-minute du temps $t = 238$ s au temps $t = 270$ s) et la température croît très rapidement. Ensuite, à partir du temps $t = 270$ s, ce sont les phénomènes de transfert de chaleur qui prennent une importance particulière par la présence d'un palier stationnaire de non-équilibre de la température. Enfin au temps $t = 500$ s, il y a reprise de l'augmentation de la température due au passage des micro-ondes.

3.3.3.2.2. Évolution longitudinale de la température

Pour une source micro-ondes, la courbe admet deux minima à ses extrémités. Les phénomènes de transfert de chaleur y sont les plus élevés, et ont leur valeurs maximales se situent vers $z = 30$ mm. Etant donnée l'allure de la

répartition de la température, le traitement du matériau ne sera pas uniforme. Il est nécessaire de procéder à l'aide de deux sources micro-ondes, car pour deux sources micro-ondes, la courbe (figure3-28) admet deux minima à ses extrémités, mais à partir de la longueur $z = 24$ mm jusqu'à $z = 280$ mm, le gradient de température est faible ; le traitement est donc plus uniforme.

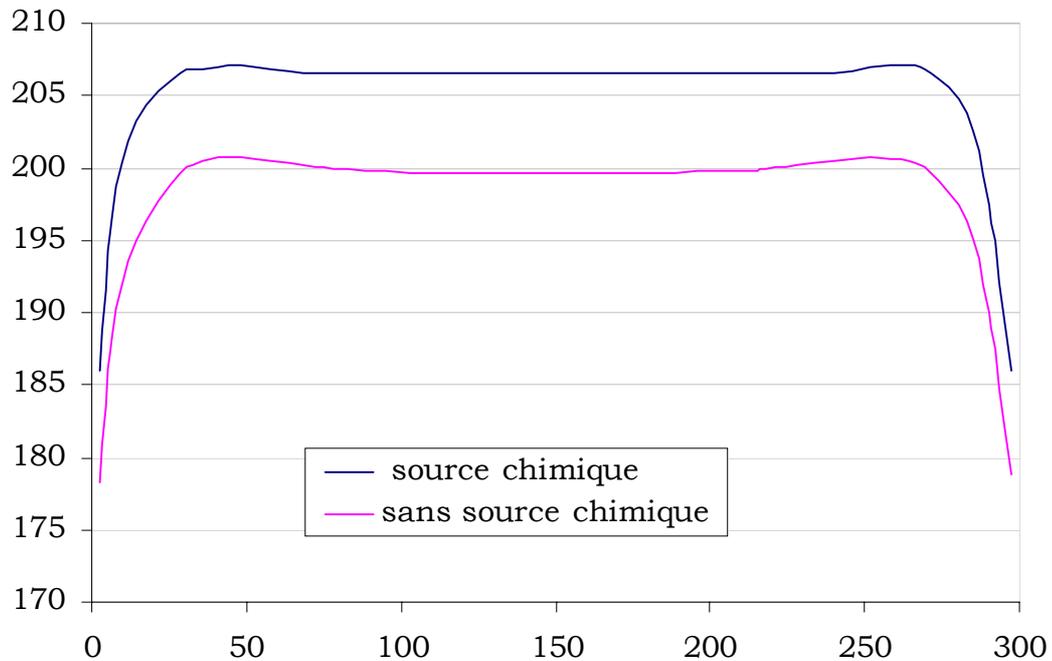


Figure 3 - 28 : Evolution longitudinale de la température pour deux sources micro-ondes.

Pour mettre en évidence l'influence de la source de chaleur d'origine chimique sur le profil de température, nous avons comparé la courbe de température obtenue suivant la longueur de l'éprouvette du matériau composite pour deux cas : avec ou sans la source chimique. Les résultats montrent que les températures obtenues sont plus élevées lorsque la source chimique est prise en compte, que ce soit pour une alimentation à une source ou deux sources micro-ondes.

3.3.4. Modélisation 3D

La modélisation 3D a pour but de mettre en évidence les transferts thermiques suivant la direction x , qui avaient été supposés négligeables jusqu'à présent dans les précédentes modélisations.

La modélisation s'effectue avec une ou deux sources micro-ondes afin de représenter les deux modes de fonctionnement. Le modèle établi se rapporte au cas où ε'' dépend de la température ($\varepsilon'' = \varepsilon''(T)$) et où la source chimique est nulle ($Q_{\text{chim}} = 0$)

3.3.4.1. Equation de la chaleur

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - Q_{\mu o} = 0 \quad (3.26)$$

avec le terme source de chaleur d'origine électromagnétique donné par les équations (3.22) et (3.23) dans le cas d'une source micro-ondes et deux sources micro-ondes respectivement. Les propriétés physiques des matériaux restent identiques à celles prises en compte dans la modélisation 2D.

3.3.4.2. Conditions initiales et conditions aux limites

- Condition initiale :

La température extérieure est constante durant tout le traitement thermique, $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$.

- Conditions aux limites thermiques

Sur le plan (O,x,y) , en $z = 0$ mm et en $z = 300$ mm, le coefficient d'échange est égal à $h_1 = 9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$

Sur le plan (O,y,z) , en $x = 0$ mm et en $x = 60$ mm, le coefficient de convection est $h_2 = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$

Sur le plan (O,x,z) , en $y = 48 \text{ mm}$, le coefficient de convection est également de $h_2 = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°K}^{-1}$

Condition de contact parfait à chaque interface des différents matériaux.

3.3.4.3. Modèle, maillage et choix de l'élément fini

En prenant en compte la symétrie suivant le plan $(0,x,z)$, nous avons pu modéliser la moitié de l'éprouvette, ce qui a permis de réduire le temps de calcul. Le modèle est toujours constitué des cinq mêmes matériaux (matériau composite verre/époxy, silicone/mica, silicone/verre, cuivre et aluminium) décrits dans la précédente modélisation 2D.

ANSYS propose plusieurs éléments cubiques pour mailler un modèle en trois dimensions avec une géométrie simple dans le cadre d'un problème de thermique. Parmi tous ces éléments, les deux éléments retenus sont :

- le SOLID70, élément à 8 nœuds,
- le SOLID90, élément à 20 nœuds.

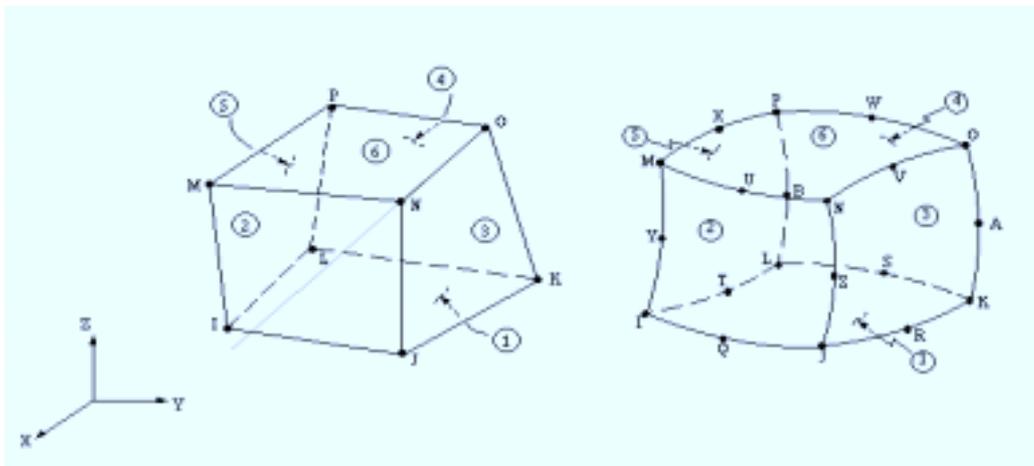


Figure 3 - 29 : Les éléments de thermique en 3D.

L'élément SOLID70 est un cube dont chacun des huit sommets correspond à un nœud sur lequel une puissance thermique peut être appliquée. L'élément SOLID90 est une version améliorée de l'élément SOLID70 dans la mesure où il

possède un nœud supplémentaire au milieu de chacune de ses arêtes. Chaque nœud correspond à un degré de liberté, donc à une température dans notre cas. Cette différence de géométrie va engendrer des temps de calculs différents.

En effet, une simulation avec l'élément SOLID70 pour un problème à géométrie simple comme le nôtre, nécessite environ une demi-heure de calcul, tandis que ce même problème résolu avec l'élément SOLID90 prend environ deux heures. Ce dernier élément est donc plus précis que le premier. Cependant il nécessite un temps de calcul beaucoup plus long.

L'objectif étant la mise en évidence des transferts thermiques suivant x , nous avons donc privilégié le temps de calcul sur la précision. C'est pourquoi nous avons choisi l'élément SOLID70 pour mailler le modèle, afin d'obtenir les premiers résultats tout en ayant des temps de simulation convenables.

L'ensemble du modèle constitué par les matériaux diélectriques, le matériau composite et l'applicateur métallique est maillé figure 3-30.

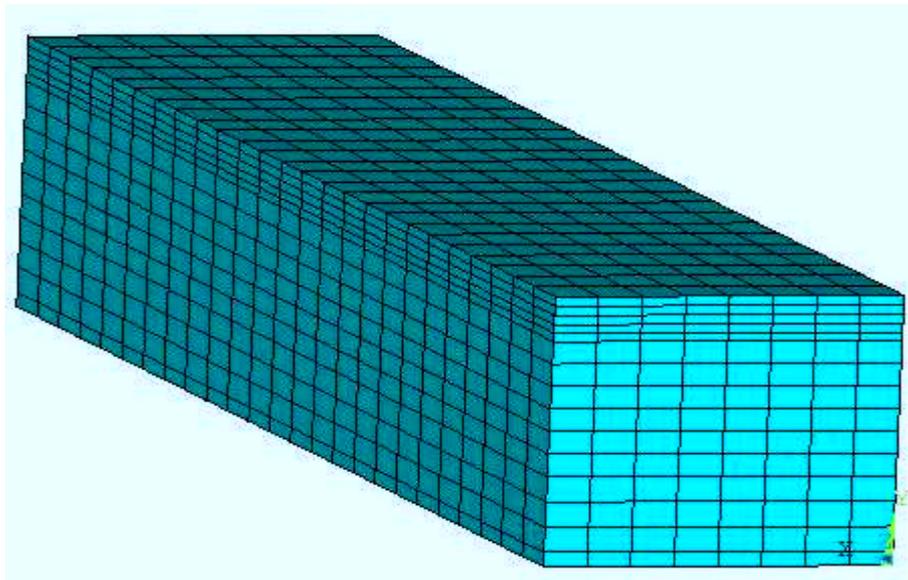
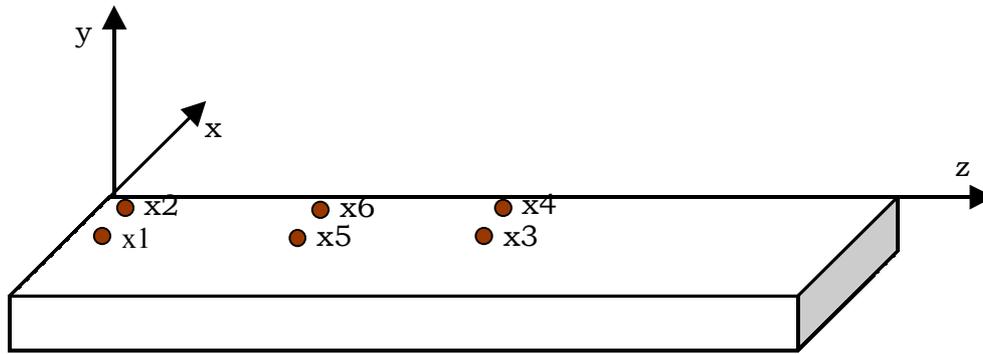


Figure 3 - 30 : Modèle 3D maillé.

3.3.4.4. Résultats

Nous avons choisi les points x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 et x_6 suivant comme points de contrôle de la température dans le modèle.



On remarque que les points x_1 , x_5 et x_3 choisis sont identiques aux points de référence du précédent modèle en deux dimensions dans le sens de la longueur du matériau composite (appelés z_1 , z_2 et z_3). De plus nous avons également choisi les coordonnées de ces points de manière à correspondre avec les points de mesures expérimentales transversales de la température, x_1 , x_2 , x_3 , x_4 (figure 3-7). De cette façon nous souhaitons examiner le transfert thermique sur les bords latéraux de l'éprouvette.

3.3.4.4.1. Évolution de la température en fonction du temps

Nous avons représenté l'évolution de la température en fonction du temps des points x_2 , x_4 et x_6 , dans le cas d'un chauffage par deux sources micro-ondes (figure 3-31). Une cassure apparaît sur la montée en température ; elle est la conséquence de la variation de la capacité diélectrique d'absorption ϵ'' . Les courbes atteignent en fin de simulation pour des valeurs de l'ordre de 200°C , ce qui est plus conforme aux résultats recherchés.

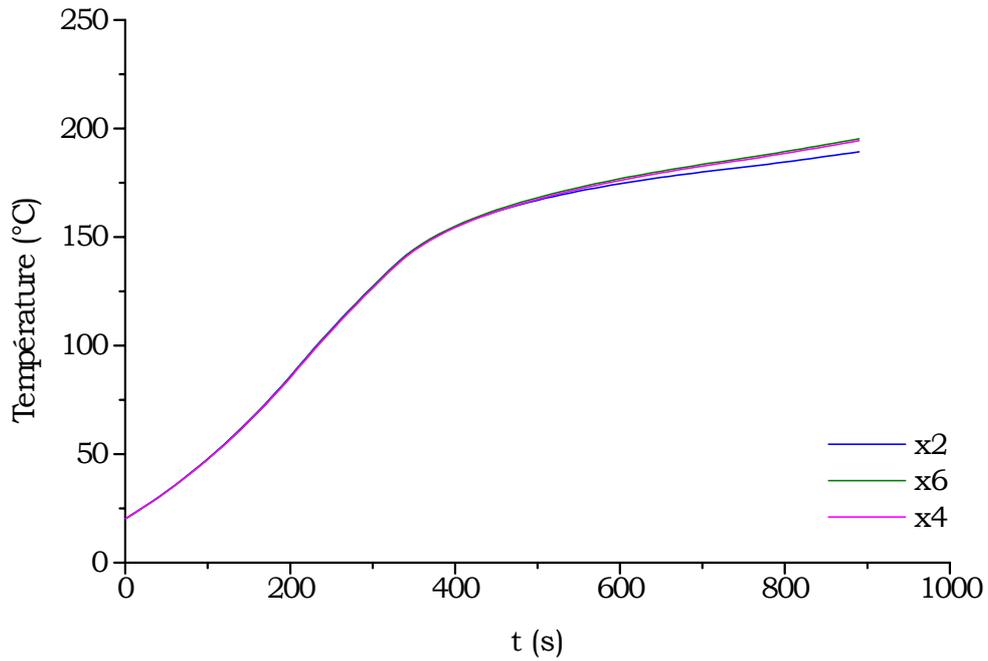


Figure 3 - 31 :Evolution temporelle des températures pour deux sources micro-ondes.

Dans le cas d'une alimentation par deux sources micro-ondes, on constate que les températures latérales obtenues suivant différentes positions en z, sont relativement proches pour $z = 66$, $z = 150$ et $z = 12$ mm (figure 3-32).

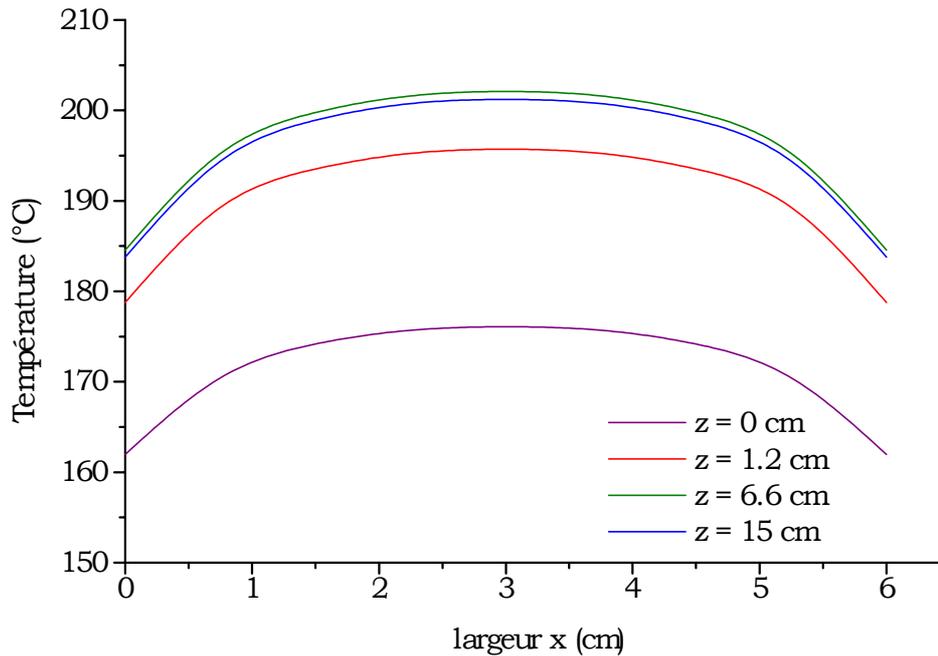


Figure 3 - 32 : Températures latérales pour différentes positions z dans le cas de deux sources micro-ondes.

Pour le mode de fonctionnement à une source micro-ondes, nous avons trouvé que la température la plus élevée est toujours celle située au quart du matériau composite ($x5$) et la température la plus faible est au centre du matériau composite ($x3$). En revanche pour le mode de fonctionnement à deux sources micro-ondes, la température la plus élevée se situe au quart du matériau tandis que la température la plus faible se situe en $z = 0$ cm c'est-à-dire à l'extrémité du matériau composite. Ce résultat résulte des transferts thermiques sur les bords de l'éprouvette et est en total accord avec les observations expérimentales effectuées avant la modélisation.

3.3.4.4.2. Evolution longitudinale de la température

La figure 3-33 présente la courbe de température issue de la modélisation pour les valeurs finales de température en fonction de z pour différentes positions en x (exprimées en centimètre).

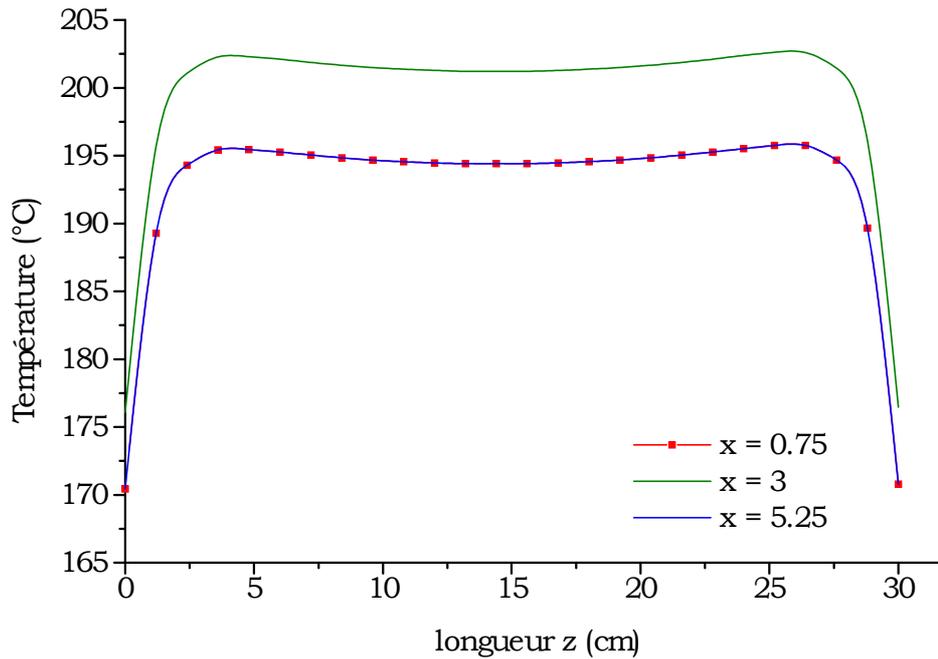


Figure 3 - 33 : Températures longitudinales pour différentes positions x obtenues dans le cas de deux sources micro-ondes.

La première remarque est la superposition des courbes pour $x = 0.75$ cm et $x = 5.25$ cm ce qui montre un effet symétrique de la convection sur les bords longitudinaux de l'éprouvette. L'allure de la courbe est du même type que celle observée dans le modèle à deux dimensions, présentée précédemment.

Les résultats obtenus montrent que, pour une source micro-ondes, les températures sont inférieures à $T = 200^{\circ}\text{C}$, et que le chauffage n'est pas uniforme, à l'inverse du cas à deux sources micro-ondes (dont les résultats sont montrés ci-dessus) où la distribution de la température est bien uniforme.

Il est donc nécessaire de prendre en compte les variations du terme ε'' , la capacité diélectrique d'absorption, en fonction de la température pour assurer un chauffage uniforme du matériau composite.

4. CONSEQUENCES DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DE LA TEMPERATURE SUR LA MAITRISE DE LA MISE EN FORME DU MATERIAU COMPOSITE

Cette partie a pour objectif de fournir une première approche de l'influence de la distribution spatiale de la température sur la contrainte de pression à appliquer au matériau à élaborer. La contrainte de pression joue un rôle important dans la mise en forme des pièces en composite dont la qualité, qui ne peut être obtenue que par une densification convenable des renforts et de la matrice réduisant ainsi la porosité dans le matériau, va dépendre de l'écoulement de la matière. Par conséquent, du fait de la réduction du temps de traitement, un nouveau protocole d'application de la contrainte de pression doit être envisagé si l'on souhaite obtenir une pièce saine mécaniquement en un court temps de traitement.

Cette nouvelle définition du protocole d'application de la contrainte de pression va passer par la connaissance préalable de la distribution de la pression au sein de l'éprouvette en composite époxy/fibres de verre unidirectionnelles qui va nous renseigner sur la manière dont la matière s'écoule au cours de sa mise en forme sous ce champ de température particulier issu de sources internes micro-ondes.

Une mesure expérimentale in situ de la pression a été conçue à cet effet, dans le but de reconstituer la répartition spatiale de la pression au cours du procédé. Cette mesure repose sur une technique nouvelle utilisant des fibres optiques.

4.1. Mesure expérimentale de la pression in situ au cours du procédé

De même que pour la mesure expérimentale de la température, le matériel de mesure de la pression au sein du matériau ne doit en aucun cas perturber la propagation des ondes électromagnétiques. C'est la raison pour laquelle nous avons de nouveau opté pour une méthode par les fibres optiques.

L'objectif de la mesure est de connaître la répartition de la pression au sein du matériau composite lors de sa réticulation.

La technique de mesure de la pression par fibre optique a été conçue par J. C. BOCQUET et ses collègues, de l'école Centrale de Paris, pour réaliser par exemple des systèmes d'ouverture ou fermeture de portes gérés par des capteurs de pression posés au sol. Ce dernier nous a fait bénéficier de son expérience dans ce domaine en nous prodiguant des conseils au tout début de notre projet.

La technique employée n'est qu'au stade d'expérimentation, mais nous présenterons les résultats des premières mesures. Les travaux de recherche concernant cette distribution spatiale de la pression au sein du matériau en cours de transformation, ainsi que l'optimisation du banc d'essai de mesure, se poursuivent.

4.1.1.1. Technique de mesure par les fibres optiques

Cette technique de mesure met en jeu trois éléments :

- des fibres optiques
- une source de lumière ILXLCP MPS8012 dont la longueur d'onde de la lumière utilisée est de 1 550 nm
- un puissance-mètre ILXLCP FPM8200 dont la gamme de puissance varie du pW au mW

Avant de décrire le principe de mesure de la pression, nous nous sommes intéressés aux fibres optiques ainsi qu'à leurs propriétés pour mieux comprendre leur fonctionnement^[III-7].

Les fibres optiques sont considérées comme des guides d'ondes « diélectriques » constitués d'un diélectrique intérieur délimité par une enveloppe composée par un autre diélectrique, où les ondes électromagnétiques se propagent. Ce sont généralement des cylindres de diélectrique dont la permittivité du milieu intérieur (ϵ_1) est supérieure à celle du milieu extérieur (ϵ_2) (figure 3-34).

La partie centrale de la fibre est appelée cœur tandis que la partie qui l'enveloppe est appelée gaine.

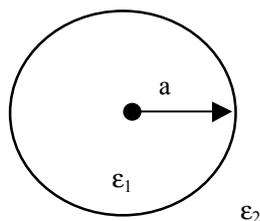


Figure 3 - 34 : Coupe transversale.

Il existe deux types de fibres optiques :

- Les fibres monomodes dont le diamètre est de quelques longueurs d'onde,
- Les fibres multimodes, dont le diamètre est de plusieurs dizaines de longueurs d'onde de l'onde électromagnétique.

4.1.1.1. Les fibres monomodes

Les fibres monomodes ne propagent que le mode fondamental HE_{11} . Ainsi l'onde électromagnétique n'a qu'un seul mode de propagation, ce qui induit qu'elle ne possède qu'une seule vitesse de phase et un parcours (par réflexions successives à l'intérieur du cœur de la fibre) unique et bien défini. De cette manière, il n'y a pas de distorsion de phase et les signaux sont transmis sans être déformés.

Ces fibres conviennent donc très bien pour la transmission de signaux analogiques ou numériques occupant une large bande de fréquence (1 GHz) et sur de très grandes distances (50 à 100 km). Cependant, du fait de leur dimension du cœur qui est de l'ordre de quelques longueurs d'ondes (4 à 8 μm), ces fibres sont très difficiles à réaliser et le raccordement de deux tronçons de fibres pose de sérieux problèmes de connectique, pouvant entraîner des pertes de puissance.

C'est la raison pour laquelle dans bien des applications pouvant accepter une certaine distorsion des signaux transmis, on préfère utiliser des fibres de plusieurs dizaines de microns, qui sont multimodes.

4.1.1.2. Les fibres multimodes

A l'inverse des fibres monomodes, les fibres multimodes propagent plusieurs modes qui ont des vitesses de phase différentes et des parcours différents, d'où la distorsion de phase (ou dispersion modale) pour le signal transmis.

Cet inconvénient est sensible dans les fibres à saut d'indice dans lesquelles les temps de parcours sont directement proportionnels aux longueurs des trajets puisque la propagation s'effectue dans un milieu à indice constant. Mais il peut être limité dans les fibres multimodes à gradient d'indice où l'indice du cœur diminue progressivement depuis l'axe de la fibre jusqu'à la périphérie du cœur où il a une valeur égale à celle de la gaine. Il en résulte que les parcours caractéristiques des divers modes sont incurvés de telle sorte que l'on ait :

- pour les modes dont le parcours est le plus long, les vitesses de phase augmentent au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans les zones dont l'indice diminue,
- pour les modes dont le parcours est le plus court, les vitesses de phases sont plus faibles puisqu'ils se situent dans des zones où l'indice reste relativement élevé.

Ainsi pour limiter la distorsion de phase, il faut déterminer convenablement la loi de variation de l'indice, qui permet d'obtenir des temps de parcours à peu près identiques pour les divers modes.

4.1.1.3. Conditions opératoires et principe de la mesure

Du fait de la valeur du diamètre (10 μm) des fibres de verre constituant le matériau composite utilisé, les fibres optiques employées pour ces mesures ont été choisies avec un diamètre 150 μm , de façon à bien se distinguer des fibres de verre par leur taille ce qui leur permettrait de bien absorber la contrainte de pression exercée. Des fibres optiques multimodes de type « à saut d'indice » ont été retenues pour cette technique.

La mesure d'une différence de pression par fibre optique nécessite l'emploi de fibres optiques, d'un générateur d'intensité lumineuse ainsi que d'un puissance-mètre. La fibre, entourée d'une gaine en Téflon, est reliée à l'une de ses extrémités à la source lumineuse et à l'autre au puissance-mètre. La contrainte de

pression est ensuite appliquée sur la fibre optique (figure 3-35). Pour éviter une cassure de la fibre, celle-ci sera entourée par des plaques de mousse lors de l'étalonnage. Le choix d'un matériau en mousse mou entourant la fibre, permet également de simuler le contact de la fibre avec le matériau composite dans sa phase fluide lors de l'étalonnage. Cependant, la fragilité de la fibre (entraînant parfois une cassure de celle-ci) au contact de la mousse, laisse présager des difficultés de mise en œuvre dans la situation opératoire réelle, c'est-à-dire lors de l'implantation de ce système de mesure à l'intérieur de l'applicateur.

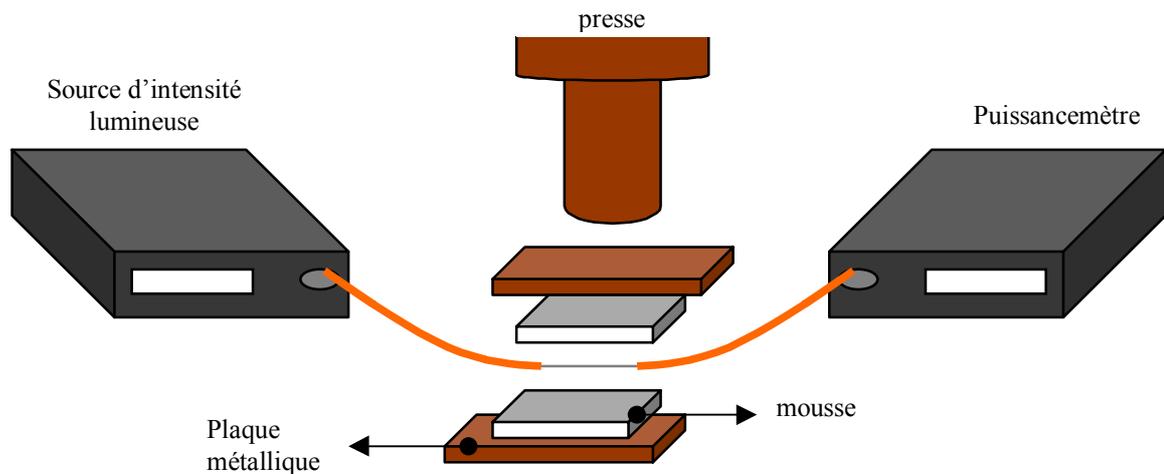


Figure 3 - 35 : Dispositif d'étalonnage de la pression.

La source émet une intensité lumineuse, transportée par le biais de la fibre, dont la valeur sera mesurée par le puissancemètre. Sous l'effet de la contrainte de pression, l'intensité lumineuse va subir une atténuation, qu'il nous faudra corrélérer avec la valeur de pression appliquée. L'étalonnage de la pression va donc se réaliser en deux temps. Tout d'abord la puissance de l'intensité lumineuse est mesurée sans que la pression ne soit appliquée, puis la puissance est mesurée une fois une certaine valeur pression appliquée. La différence de puissance est alors attribuée à la pression.

Pour que la déformation du signal lumineux traversant la fibre soit significative, nous avons dénudé la fibre de sa gaine afin que la pression s'applique directement sur la fibre à nu. La partie dénudée de la fibre est d'une longueur voisine de 2 cm afin d'avoir une mesure locale. L'opération de dénudation s'effectue à l'aide d'un fer à souder, permettant de faire fondre la gaine plastique sans couper la fibre.

Le choix de dénuder ou non la fibre est survenu après un test consistant à mesurer la puissance à la suite de l'application de la contrainte de pression sur une fibre non dénudée puis sur une fibre dénudée. La puissance mesurée pour une fibre non dénudée est l'ordre de 1 mW alors que pour une fibre dénudée elle varie de 600 à 950 μ W. Ces résultats mettent bien en évidence que la gaine engendre une forte perte de puissance lumineuse puisque les valeurs de puissance obtenues dans le cas d'une fibre non dénudée sont bien plus faibles que dans le cas d'une fibre dénudée. Si la puissance mesurée est faible, il sera difficile d'établir un étalonnage précis de la pression puisque la différence de puissance avant et après l'application de la pression sera faible. Par contre, si la valeur de la puissance est élevée, cela induira une différence de puissance, donc de pression significative. C'est la raison pour laquelle par la suite tous les essais seront réalisés avec une fibre dont la partie centrale est dénudée. Les premiers résultats ont été obtenus à l'aide d'une presse à main.

4.2. Premiers résultats expérimentaux

Les mesures in situ de la pression ont été effectuées aux mêmes emplacements que pour les points z2 (quart gauche) et z3 (centre) du matériau composite.

Les figures 3-36 et 3-37 présentent les évolutions de la pression de deux points du matériau composite. Les mesures effectuées expérimentalement ne fournissent pas directement la valeur de la pression au point donné, mais la transmission lumineuse. Nous savons que la transmission lumineuse est une fonction de l'inverse de la pression. En effet, plus la transmission lumineuse est faible, plus la contrainte appliquée à la fibre est forte, puisque la fibre est le siège de fuites d'énergie lumineuse.

Les valeurs de pression reportées sur ces courbes sont donc des valeurs relatives rapportées à la valeur finale constante de la pression, atteinte asymptotiquement.

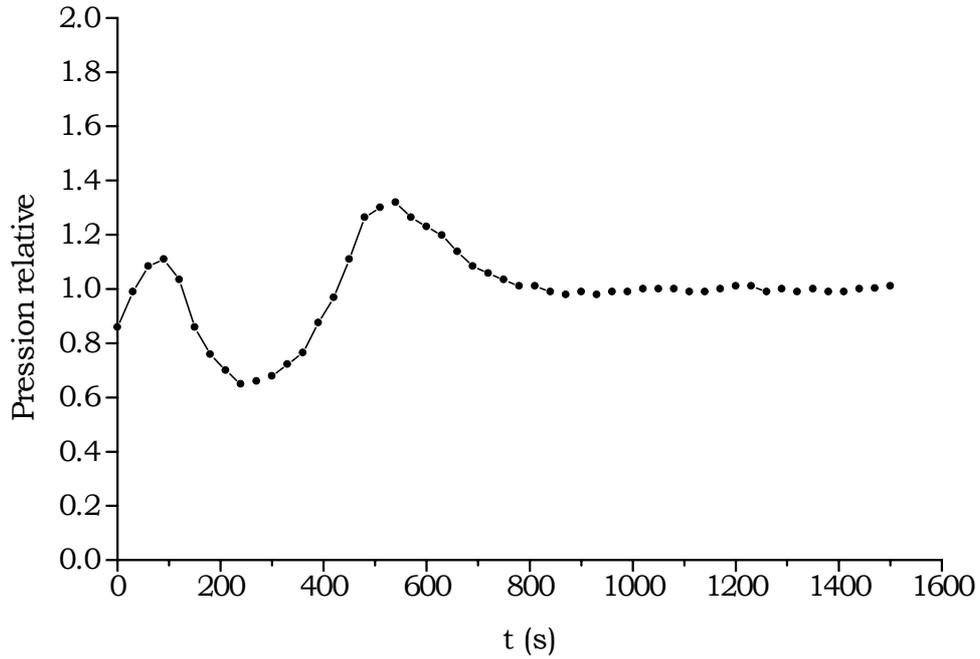


Figure 3 - 36 : Evolution de la pression au point z2 (situé au quart du composite).

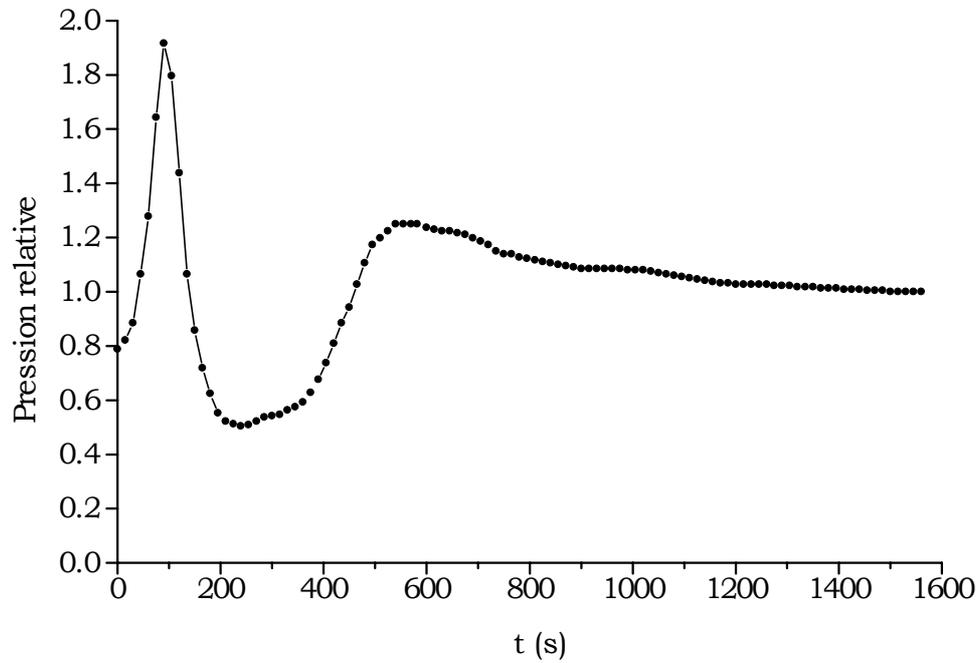


Figure 3 - 37 : Evolution de la pression au point z3 (situé au centre du composite).

L'analyse de ces courbes montre que la pression suit une évolution quasi-identique pour les deux points, caractérisée par des décroissances et des croissances de la pression pour des instants voisins.

On remarque une chute de pression significative pour z_2 et z_3 entre 3 et 4 minutes. Tous les points passent donc par une valeur minimale de la pression. Puis on constate une augmentation systématique de la pression pour chacun des points une fois ce minimum de pression atteint. Cette dernière observation nous a semblé étrange, et nous l'avons assimilée dans un premier temps à un artefact lié à la mesure. La répétition de ce phénomène dans les différentes mesures effectuées et lors d'autres essais nous a amené à réviser notre position sur l'origine d'un tel comportement. Pour apporter une réponse, nous avons corrélié l'évolution de la pression avec celle de la température au cours du procédé présentée précédemment (figure 3-6). Il faut rappeler que nous avons été toujours dans l'obligation de séparer les mesures expérimentales de la température de celles de la pression.

Le minimum de la pression observé précédemment autour de 4 minutes pour les points z_2 et z_3 correspond à une température de 120°C environ. Ainsi on peut supposer que la température à laquelle la matrice est totalement fluide se situe entre 80 et 120°C, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus lors de l'expérience « d'essorage » mentionné à la fin du chapitre I.

Enfin, on peut noter que la phase de stabilisation de la pression, caractérisée par un plateau où valeur de la pression est constante, correspond avec celle de la température. Le maximum de la valeur de la pression est atteint pendant le plateau. Par conséquent, l'évolution de la pression vers la valeur de la pression finale constante correspond à l'obtention d'un matériau rigide sous une distribution de pression uniforme correspondant à la pression appliquée.

Ainsi on peut conclure que, lorsque la température du milieu augmente du fait des sources internes de chaleur, la résine devient fluide offrant localement une résistance mécanique plus faible, ce qui entraîne une chute de la pression liée à une baisse d'impédance du système. Cependant, la température continuant à croître, le matériau devient alors un solide rigide, d'où l'augmentation de la pression, correspondant à la pression appliquée.

Cette analyse montre que la température et la pression sont donc deux paramètres fortement interdépendants.

4.3. Discussion

D'après la description de l'écoulement donnée à la fin du chapitre I, nous avons pour un matériau visqueux de longueur L_i constante (ou $L(t)$ variable au cours du temps) cette relation liant la vitesse d'écoulement suivant z au gradient de pression :

$$\frac{dz}{dt} = -K(T) \cdot \frac{dp}{dz} \quad (3.27)$$

avec $K(T)$ la constante de l'écoulement comme nous l'avons vu dans le chapitre I. De plus $K(T)$ est toujours une fonction croissante de la température.

La dérivée de $p(z)$ est proportionnelle à $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$. Pour connaître $p(z)$, il suffira de prendre la primitive de la fonction $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$.

4.3.1. Température uniforme en tout point du matériau

Rappelons que la vitesse d'écoulement est une fonction croissante de z comme le montre la figure 3-38, comme nous l'avons vu au chapitre I.

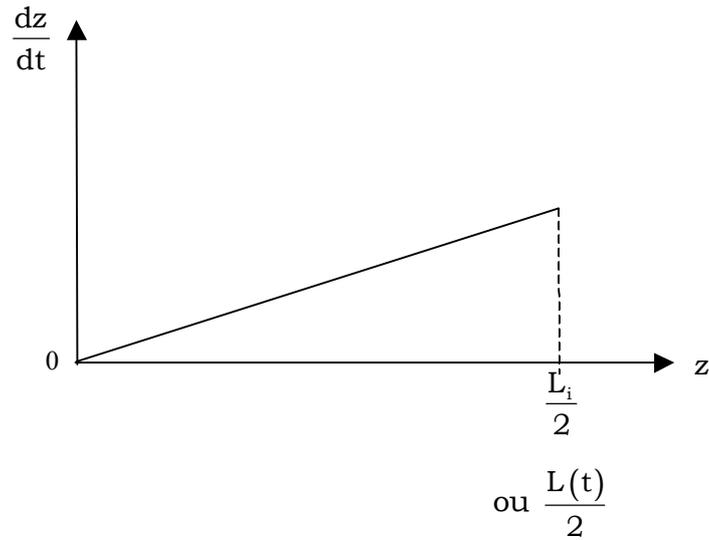


Figure 3 - 38 : Variation de la vitesse d'écoulement en fonction de z pour une température uniforme.

De plus $K(T)$ étant indépendant de la température (chauffage uniforme), le gradient de pression est représenté par la figure 3.39. Ce résultat est conforme aux conclusions du chapitre I (profil parabolique de la pression $p(z)$).

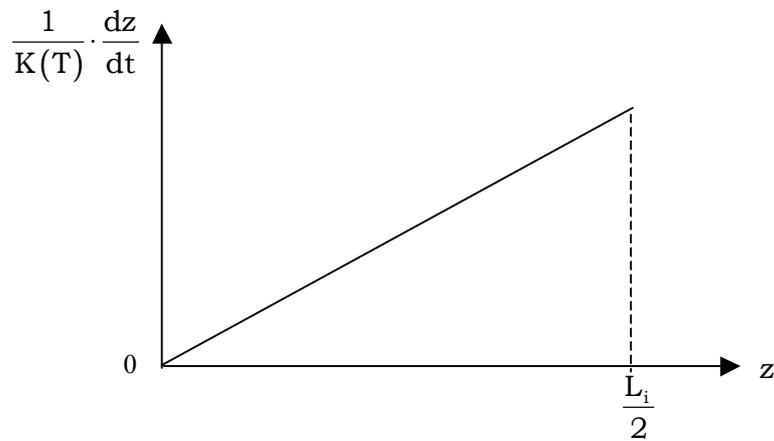


Figure 3 - 39 : Variation de $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ en fonction de z pour une température uniforme.

4.3.2. Température décroissante suivant z

Si la température est supposée décroissante suivant z, alors $K(T)$ aussi décroît suivant z. Par conséquent $\frac{1}{K(T)}$ est croissant suivant z et on a l'allure suivante, dans le cas le plus simple :

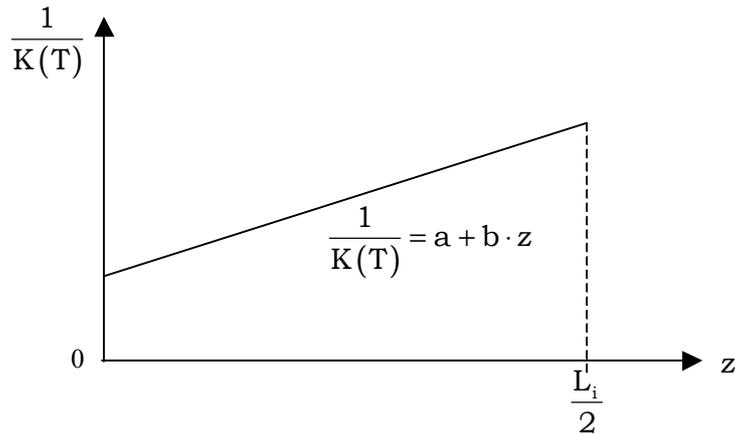


Figure 3 - 40 : Variation de $1/K(T)$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z.

Sachant que $\frac{dz}{dt}$ est fonction linéaire de z, alors la courbe représentative de

$\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ présente une courbure tournée vers les ordonnées positives :

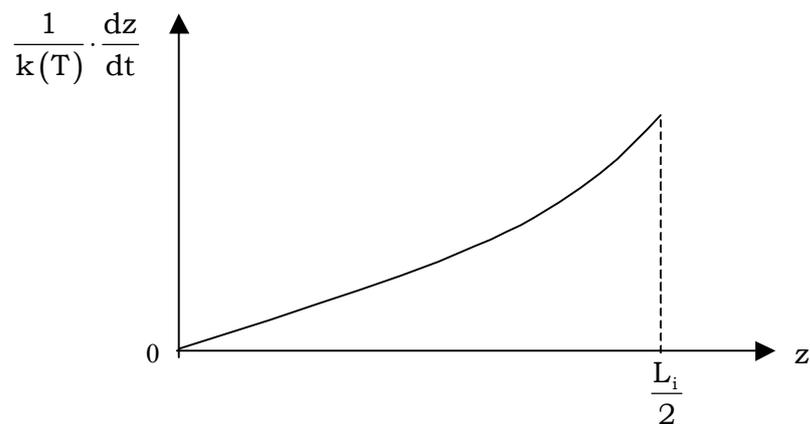


Figure 3 - 41 : Variation de $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z.

En intégrant l'équation (3.28) d'une côte z à $L_i/2$ (ou $L(t)/2$), comme suit :

$$p_{\text{atm}} - p(z) = \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \int_z^{L_i/2} (a + b \cdot z) \cdot z \cdot dz \quad (3.28)$$

on obtient :

$$p_{\text{atm}} - p(z) = \frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} \cdot \left[\frac{L_i^2}{4} \cdot \left(a + b \cdot \frac{L_i}{2} \right) - \left(a \cdot \frac{z^2}{2} + b \cdot \frac{z^3}{3} \right) \right] \quad (3.29)$$

sachant que $\frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{e(t)} \cdot \frac{de(t)}{dt} > 0$ est indépendant de z (voir chapitre I), on

déduit d'après l'équation (3.29) que la pression est un polynôme de degré supérieur à deux. D'où la courbe suivante de $p(z)$ d'après l'équation (3.29) :

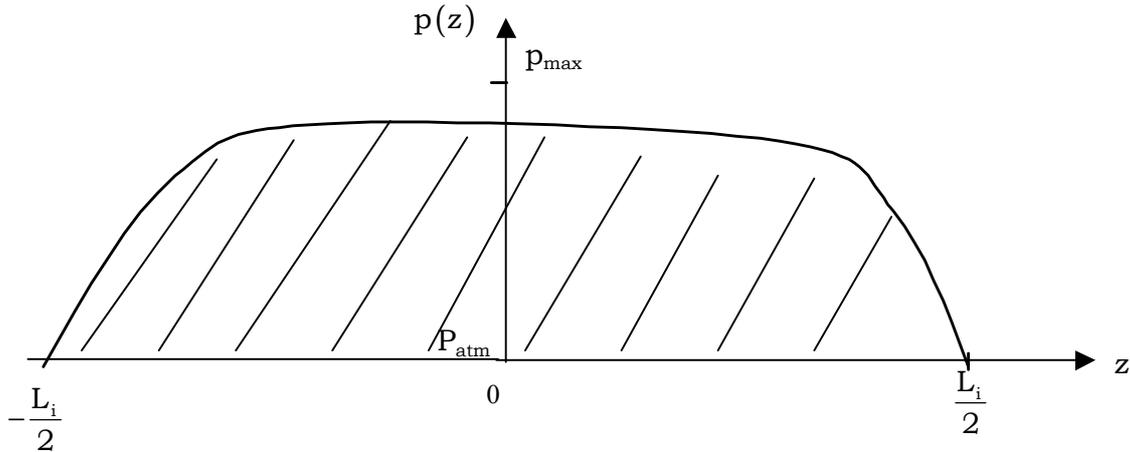


Figure 3 - 42 : Variation de $p(z)$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z .

La surface hachurée est constante et est égale à la force F telle que : $\int p(z) \cdot dz = F$.

4.3.3. Température croissante suivant z

Considérons maintenant le cas inverse du précédent où la température est croissante suivant z. Dans ce cas, $K(T)$ est croissante, donc $\frac{1}{K(T)}$ est décroissante suivant z et est de la forme suivante :

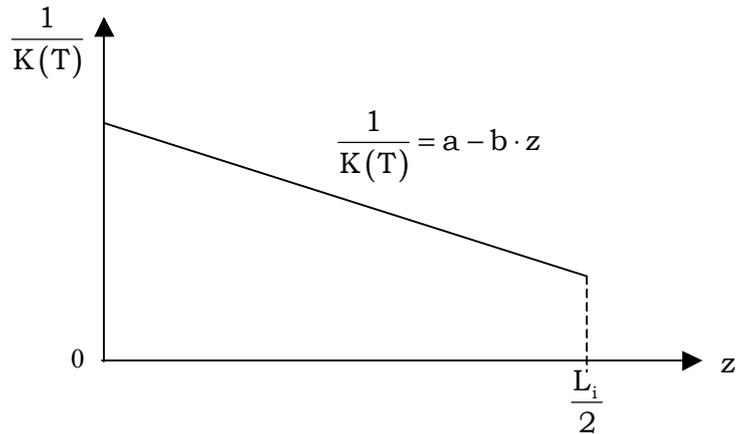


Figure 3 - 43 : Variation de $1/K(T)$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z .

Ainsi $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ évolue de la façon suivante :

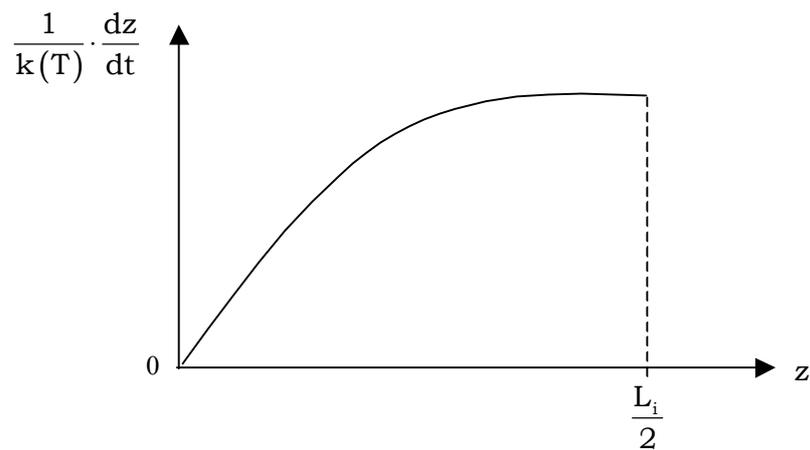


Figure 3 - 44 : Variation de $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z .

D'où la distribution de $p(z)$ donnée par la figure 3.44 :

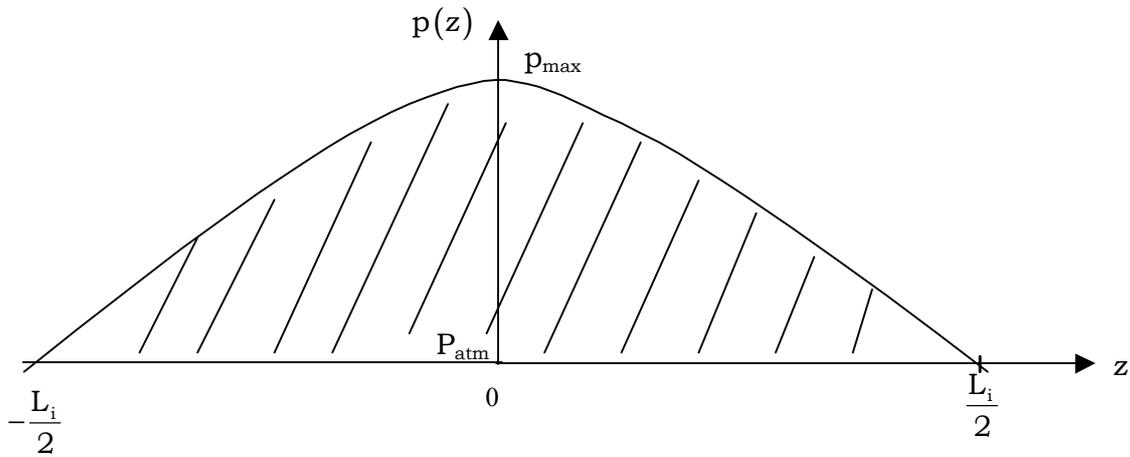


Figure 3 - 45 : Variation de $p(z)$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z .

$p(z)$ est alors un polynôme de puissance inférieure à deux.

4.3.4. Température non uniforme en tout point du matériau

On considère un seul exemple, celui pour lequel la température est croissante localement aux extrémités de la pièce et donc $K(T)$ également, ce qui implique que $\frac{1}{K(T)}$ est décroissante de fonction de z dans cette zone (figure 3-46).

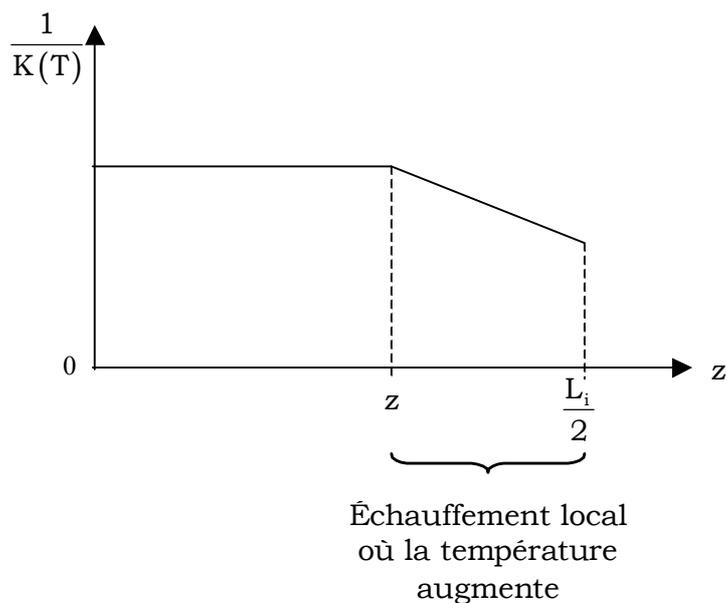


Figure 3 - 46 : Variation de $1/K(T)$ en fonction de z dans le cas où la température est décroissante suivant z , entre z et $L_i/2$.

La variation de $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ est la suivante :

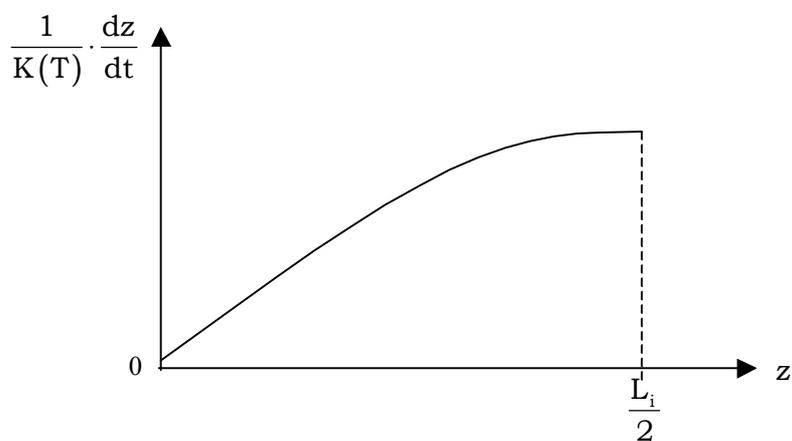


Figure 3 - 47 : Variation de $\frac{1}{K(T)} \cdot \frac{dz}{dt}$ en fonction de z dans le cas où la température est non uniforme suivant z , pour l'exemple choisi.

De ce fait, la distribution de la pression diffère de celle obtenue pour un chauffage uniforme (figure 3-39), et donc ne prend pas la forme d'un polynôme de degré deux.

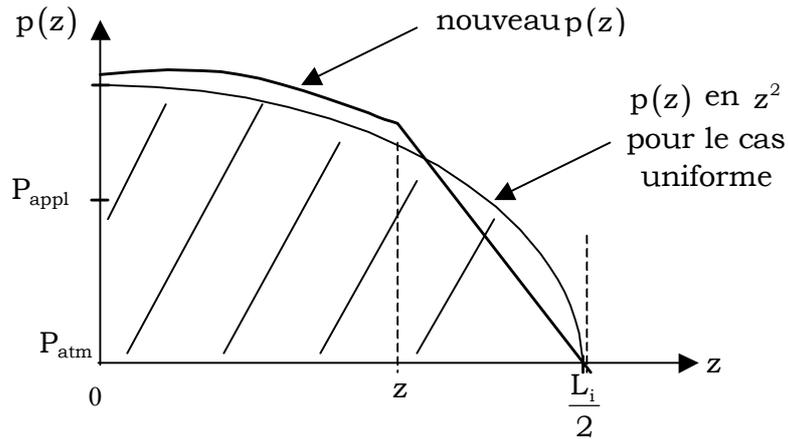


Figure 3 - 48 : Comparaison de $p(z)$ en fonction de z pour un chauffage uniforme ou non.

La figure 3-48 présente la distribution de la pression dans le cas d'une matière fluide. Lorsque la température augmente et que la résine flue sous l'action de la contrainte de pression, on a bien une diminution de la pression. Lorsque le matériau commencera à réticuler pour donner un solide rigide, on assistera à une augmentation de la pression vers la valeur de la pression appliquée.

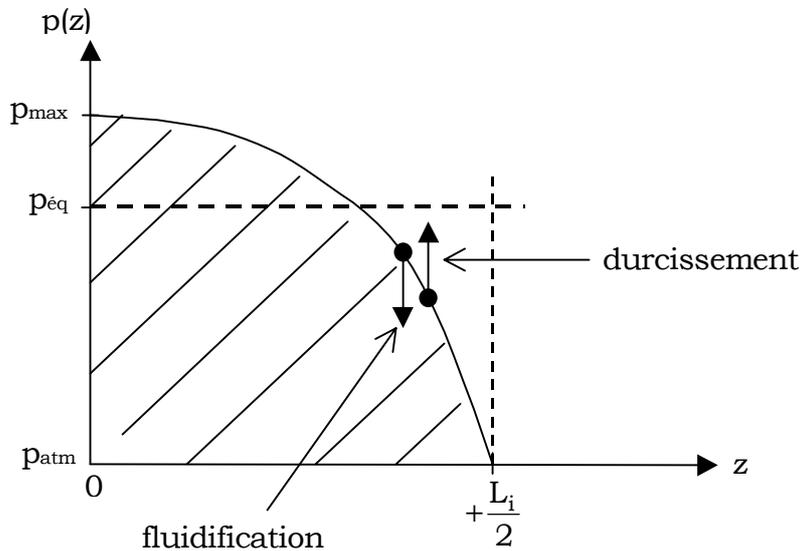


Figure 4 - 49 : Comportement de $p(z)$ en fonction de z pour un matériau fluide puis rigide.

La question est de savoir si un chauffage totalement uniforme permet d'avoir une bonne distribution de la pression, c'est-à-dire qui favorise l'écoulement de la

matière. En effet, si l'ensemble du matériau subit le même traitement thermique, alors ses propriétés mécaniques seront identiques en tout point.

5. CONCLUSION

Une analyse du matériel de mesure à employer est indispensable avant toute étude thermique afin de nous assurer que celui-ci est bien compatible avec le procédé d'élaboration fondé sur l'hystérésis diélectrique. Cette analyse conduit donc à l'élimination de certaines technologies de mesure. Elle montre ainsi la nécessité d'employer des sondes de température à fibres optiques car elles possèdent la particularité de ne pas perturber la propagation des ondes électromagnétiques puisqu'elles sont non interférentes.

Des tests préliminaires ont été effectués sur l'appareillage de mesure de température sélectionné afin de connaître l'incertitude de mesure sur chaque essai réalisé. Ces tests se révèlent nécessaires avant toute analyse thermique expérimentale, afin de nous confirmer que la température relevée est bien la température au sein du matériau étudié. Les résultats de ces tests révèlent une bonne fiabilité du matériel utilisé, mais si l'on ne prend pas certaines précautions supplémentaires sur le plan expérimental, les incertitudes sur la mesure peuvent croître, incertitudes principalement dues au positionnement de l'extrémité des sondes de température dans le plan médian des éprouvettes.

En somme, la fiabilité des mesures thermiques repose à la fois sur la précision de l'appareillage de mesure utilisé et sur la prise en compte des conditions opératoires.

Avant de passer à l'étude thermique expérimentale, nous nous sommes intéressés aux paramètres susceptibles d'influer sur la distribution de température finale au sein du matériau composite. Ces paramètres que l'on peut qualifier de pertinents pour le procédé vont nous permettre de l'optimiser, car en faisant varier ces paramètres nous nous approchons des conditions conduisant à une distribution uniforme du champ de température.

De plus, la mesure de la puissance absorbée par le matériau au cours du temps peut renseigner sur la transformation subie par ce dernier au cours du temps. Ces renseignements sont utiles surtout pour l'étude des phénomènes rhéologiques.

L'étude thermique expérimentale met en évidence que l'anisotropie des transferts thermiques due aux fibres de verre et aux échanges avec l'extérieur, ainsi que la forte exothermicité de la réaction de réticulation du matériau contribuent à l'apparition de profils thermiques complexes.

Les profils thermiques obtenus résultent :

- de la sommation de deux distributions de sources de chaleur alternées, atténuées exponentiellement,
- de transferts de chaleur intenses aux deux extrémités de l'éprouvette,
- de transferts de chaleur latéraux le long de l'éprouvette ; les transferts de chaleur inférieur et supérieur ont une contribution moindre à l'évolution de la température.

La modélisation par la méthode des différences finies en 2D, bien que présentant une distribution spatiale de la température non satisfaisante, a permis d'optimiser les paramètres du modèle tels que les pas de temps ou d'espace, qui sont nécessaires afin d'établir un bon compromis entre la précision du calcul et le temps d'exécution de celui-ci. Les résultats de la modélisation du champ de température en 3D, en revanche, ont permis la mise en évidence des transferts thermiques aux limites de l'objet à traiter en accord avec le résultat expérimental, même s'ils révèlent des températures plus fortes qu'en expérience. Les différences résiduelles sont justifiées par les difficultés mentionnées précédemment.

Les deux modélisations 2D par éléments finis que nous avons réalisées ont été effectuées en intégrant la distribution spatiale du champ électrique dans l'applicateur, donc en insérant le terme source micro-ondes réel associé à une loi de comportement linéaire simplifiée de $\epsilon''(T)$ au cours de l'élaboration, pour le premier modèle, puis en intégrant en plus une loi cinétique simulant l'exothermicité de la réaction de réticulation de la matrice pour le second modèle. Les résultats montrent que la source de chaleur d'origine chimique joue un rôle non négligeable dans le profil de température final. La modélisation numérique est complémentaire aux mesures expérimentales et montre qu'une distribution spatiale uniforme de la température au sein du matériau composite résulte d'une distribution spatiale uniforme des sources internes de chaleur et de faibles transferts thermiques aux limites de l'objet à élaborer.

La confrontation des relevés temporels de la température aux résultats de la modélisation conduit à des écarts inférieurs à 10°C. Elle permet donc de valider l'existence du mode de propagation recherché.

La modélisation 3D par éléments finis a permis de mettre en évidence les transferts thermiques suivant la largeur du matériau composite. Les valeurs de température obtenues sont plus faibles du fait de la prise en compte de ces transferts.

La mesure de la pression in situ au cours du procédé d'élaboration de matériaux composites est une technique nouvelle au Laboratoire, qui nécessite trois principaux éléments : des fibres optiques, une source de lumière et un puissancemètre pour mesurer la transmission lumineuse. La mise en œuvre expérimentale de cette technique est une opération délicate du fait de la fragilité des fibres qui ne doivent pas se déplacer au sein du moule lors de l'application de la contrainte de pression couplée à l'écoulement de la matière fluide ou se casser au cours de la mesure. Des précautions particulières doivent être prises pour avoir des résultats satisfaisants.

Les premiers résultats obtenus par cette technique en cours de développement montrent une variation de la pression en trois étapes au cours du temps. Dans un premier temps, la pression augmente du fait de l'application de la contrainte de pression. Puis l'on assiste à une chute de la pression liée au fluage de la résine qui devient fluide. Enfin, la pression croît de nouveau pour tendre vers la valeur de la pression appliquée car le matériau devient rigide. Cette dernière phase de croissance de la pression, que nous pensions être le fait d'un artefact expérimental, est corroborée par les résultats des calculs formels réalisés au chapitre I.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1-1] PILLOT C., « Les principaux matériaux composites : applications – techniques de mise en œuvre. », **gfp**, vol. 7 , 385
- [1-2] GAY D., « Matériaux composites », Hermès, Paris (1989).
- [1-3] Cours d'électrothermie , « Traitements thermiques par micro-ondes et radiofréquences », vol. 3 , CEE et Centre français de l'électricité (2001).
- [1-4] LEE W. I., SPRINGER G. S., « Microwave curing of composites », **J. Comp. Mater.**, vol. 18 , 387 (1984).
- [1-5] WILLIAMS N. H., « Curing epoxy resin impregnated pipe at 2450 MHz », **Journal of Microwave Power**, vol. 2 , 123 (1967).
- [1-6] GOURDENNE A., LE VAN Q., « Intimate study of the microwave curing », **American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, Polymer Preprints**, vol. 22, 125 (1981).
- [1-7] GOURDENNE A., MASSARANI A. H., MONCHAUX P., AUSSUDRE S., THOUREL L., « Crosslinking of thermosetting resins by microwave heating: Quantitative approach », **American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, Polymer Preprints**, vol. 20 , 471(1974).
- [1-8] GOURDENNE A., MONCHAUX P., LE VAN Q., AUSSUDRE S, THOUREL L., AUDO N., NEDELEC J., « Utilisation du chauffage diélectrique micro-ondes pour la préparation de composites époxy-verre et époxy-graphite : Aspects théoriques et pratiques », **in Proceedings of the Third International Congress of Composite Materials**, vol. 2 , p 1514 – 1420, Paris, France (1980).
- [1-9] JEAN A. O., ROUSSY G., **Brev. Fr.**, n° 2 316 761, 04.07.77 .
- [1-10] BECHERET C., **Brev. Eur.**, n° 0 347 299, 12.06.89 .
- [1-11] KIM W., **U. S. Pat.**, n° 4 777 707, 16.10.84 .
- [1-12] YAMAMOTO K., **Brev. Jap.**, n° 60-135230, 18.07.85 .
- [1-13] HARRINGTON R. F., « Time-Harmonic Electromagnetic Fields », MacGraw Hill Book Company (1961).
- [1-14] CALMELS A., « Appicateurs industriels à ondes progressives : des concepts à la maîtrise énergétique », **thèse** (1999).
- [1-15] RENAUDIN H. , « Simulation numérique du couplage électro-thermique en propagation guidée », **Thèse**.
- [1-16] OUTIFA L., JULLIEN H., MORE C., DELMOTTE M., « Build-up and optimization of a homogeneous microwave curing process for epoxy/glass composites », **Indus. Engin. Science**, vol. 34 , 688 (1995).
- [1-17] OUTIFA L., DELMOTTE M., JULLIEN H., MORE C., « A homogeneous microwave curing process for epoxy/glass fibre composites », **Polym. Mater. Sci. Eng.**, vol. 72 , 341 (1995).

-
- [I-18]STUERGA D., RENAUDIN H., « Simulation numérique de la propagation guidée en milieu dissipatif », 9^{ème} Journées Nationales Micro-ondes, Paris, Proc.5A1. (12-14 mai 1995).
- [I-19]EL-SHANDWILY M. E., EL-DINARY S. M., IEEE Trans. Microwave Theory & Tech., MTT-23 (11) , 877 (1975).
- [I-20]EBERHARDT N., IRE Trans. Microwave Theory & Tech., MTT-15 , 282 (1967).
- [I-21]CHAMBERS L. G., British J. Appl. Phys., 39 (1953).
- [I-22]VARTANIAN P. H., AYRES W. P., HELGESSON A. L., IRE Trans. Microwave Theory & Tech., MTT-6 , 215 (1958).
- [I-23]OUTIFA L., « Contribution au génie de l'élaboration par micro-ondes de matériaux composites à matrice polymère de dimensions supérieures à la longueur d'onde. », **Thèse** (1992).
- [I-24]METAXAS R. C., MEREDITH R. J., « Industrial microwave heating», London (1983).
- [I-25]JORDAN C., GALY J., PASCAULT J. P., MORE C., DELMOTTE M., JULLIEN H., « Comparison of microwave thermal cure of an epoxy/amine matrix », **Polym. Engin., Science**, vol. 35 , 233 (1995).
- [I-26]SERIER A., PASCAULT J. P., MY L. T., « Reaction in aminosilane-epoxy prepolymer systems. I. Kinetics of epoxy amine reactions », **J. Polym. Sci. : Part A : Polymer Chemistry**, vol. 29 , 209 (1991).
- [I-27]VERCHERE D., SAUTEREAU H., PASCAULT J. P., « Buildup of epoxy-cycloaliphatic amine networks. Kinetics, vitrification and gelation », **Macromolécules**, vol. 23 , 725 (1990).
- [I-28]GIRARD-REYDET E., RICCARDI C. C., SAUTEREAU H., PASCAULT J. P., « Epoxy-aromatic diamine kinetics. 1. Modeling and influence of the diamine structure », **Macromolécules**, vol.28 , 7599 (1995).
- [I-29]SABBRA A., LAM T. M., PASCAULT J. P., GRENIER-LOUSTALOT M. F., GRENIER P., « Characterization and behavior of epoxy based diaminodiphenylsulfone networks », **Polymer**, vol. 28 , 1030 (1987).
- [I-30]MIJOVIC J., CORSO W. V., NOCHOLAIS L., d'AMBROSIO G., « In situ real-time study of crosslinking kinetics in thermal and microwave fields », **Polym. Adv. Technol.**, vol.9 , 231 (1998).
- [I-31]MIJOVIC J., WIJAYA J., « Review of cure of polymers and composites by microwave energy », **Polym. Composites**, vol. 11, n°3 , 184 (1990).
- [I-32]SCHECHTER L., WYNSTRA J., KURKJY R. P., « Glycidyl ether reactions with amines », **Ind. Eng. Chem.**, vol. 48, n°1 , 94 (1956).
- [I-33]COLE K. C., « A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy-amine thermosetting resins. 1. Mathematical development », **Macromolécules**, vol. 24, n°11, 3093 (1991).

[I-34]RICCARDI C. C., WILLIAMS R. J. J., « A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 32 , 3445 (1986).

[I-35]WANG X., GILLHAM J. K., « Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions : effect on the isothermal time-to-vitrify », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 43 , 2267 (1991).

[I-36]HSIEH T. H., SU A. C., « Cure kinetics of an epoxy-novolac compound », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 41 , 1271 (1990).

[I-37]KAMAL M. R., SOUROUR S., « Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. », **Polym. Eng. Sci.**, vol. 13 , 59 (1973).

[I-38]DAVE R., « A unified approach to modeling resin flow during composite processing », **J. Compos. Mater.**, vol. 24 , 22 (1990).

[I-39]GUTOWSKY T.G., « Advanced composites manufacturing. », (1997).

[I-40]SKARTSIS L. B., KHOMAINI B., KARDOS J. L., « Resin flow through fiber beds during composite manufacturing processes : Part II – numerical and experimental studies of Newtonian flow through ideal and actual fiber beds. », **Polym. Eng. Sci.**, vol. 32 , 231 (1992).

[II-1]MARAND E., BAKER K. R., GRAYBEAL J. D., « Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy. », **Macromolecules**, vol. 25 , 2243 (1992).

[II-2]DENG Y., MARTIN G. C., « Analysis of the cure dependant dielectric relaxation behavior of an epoxy resin. », **J. Polym. Sci. : Part B : Polymer Physics**, vol. 32 , 2115 (1994).

[II-3]SMITH V. K., POLLARD J. F., WARD T. C., GRAYBEAL J. D., « Dielectric properties of polymers at microwave frequencies. », **Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry**, vol. 31 , 278 (1990).

[II-4]DELMOTTE M., JULLIEN H., OLLIVON M., « Variations of the dielectric properties of epoxy resins during microwave curing. », **Eur. Polym. J.**, vol. 27 , n°4/5, 371 (1991).

[II-5]MARAND E., BAKER K. R., GRAYBEAL J. D., « Dielectric properties at microwave frequencies of epoxy undergoing cure. », **Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry**, vol. 31 , n°2, 397 (1990).

[II-6]HEDREUL C., GALY J., DUPUY J., DELMOTTE M., MORE C., « Kinetics modeling of a modified epoxy-amine formulation cured by thermal and microwave energy. », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 64 , 179 (1997).

[II-7]LIVI A., LEVITA G., ROLLA P. A., « Dielectric behavior at microwave frequencies of an epoxy resin during crosslinking. », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 50 , 1583 (1993).

[II-8]« Transfert de l'énergie des micro-ondes dans les matériaux diélectriques. », **C. N. R. S Formation Thiais**, 25 au 29 avril (1988).

[II-9]M. OLLIVON, S. QUINQUENET, M. SERAS, M. DELMOTTE, C. MORE, « Microwave dielectric measurements during thermal analysis. », **Thermochimica Acta**, vol. 125 , 141 (1988).

[II-10]S. ASSUDRE, A. PRIOU, H. JULLIEN, M. DELMOTTE, F. M. THUILLIER, D. BOULONNAIS, J. SAILLEAU, **La recherche aérospatiale**, n°5, 1 (1988).

[II-11]URRO P., « Caractérisation et modélisation chimiques et diélectriques de la réticulation sous micro-ondes de matériaux composites résine époxydique/fibres de verre. Influence de la nature des constituants et de l'anisotropie du matériau. », **thèse** (1992).

[II-12]GALY J., « Mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde et un durcisseur cyanoguanidine. Caractérisation des réseaux obtenus. », **thèse** (1985).

[II-13]SCHNEIDER N. S., SPROUSE J. P., HAGNAUER G. L., GILLHAM J. K., **Polym. Eng Sci**, vol. 19, n° 4 (1979).

[II-14]MIJOVIC J., CORSO W. V., NICHOLAIS L., d'AMBROSIO G., « In situ real-time study of crosslinking kinetics in thermal and microwave fields. », **Polym. Adv. Technol.**, vol. 9 , 231 (1998).

[II-15]WASSERMAN S., JOHARI G. P., « Relaxation in thermosets. XXV Calorimetric studies of the curing kinetics of pure and rubber-containing epoxy bases thermosets. », **J. Appl. Sci.**, vol. 48 , 905 (1993).

[II-16]WANG Q., HE P., CHEN T., HUANG B., « Cure processing modeling and cure cycle simulation of epoxy-terminated poly(phenylene ether ketone). I. DSC characterization of curing reaction. », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 66 , 789 (1997).

[I-17]SOUROUR S., KAMAL M. R., « Differential scanning calorimetry of epoxy-amine cure : isothermal cure kinetics. », **Thermochim. Acta**, vol. 14 , 41 (1976).

[II-18]M. E. RYAN, M. R. KAMAL, « Thermo-rheological analysis of thermosetting resins and molding compounds. », **Proceedings of the VIIth International Congress on Rheology**, GOTHENBURG SWEDEN, 290 (August 23 – August 27, 1976).

[II-19]M. E. RYAN, **Polym. Eng. Sci.**, vol. 24 , 698 (1984).

[II-20]BARTON J. M, « Monitoring the curing reaction of an aromatic amine/epoxide resin system by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Determination and significance of the activation energy », **Makromol. Chem.**, vol. 171 , 247 (1973).

[II-21]ELOUNDOU J. P, « Gélification de systèmes époxy – amine : Etudes cinétiques, rhéologiques et diélectrique », **Thèse INSA** (1996).

[II-22]HORIE K., HIURA H., SAWADA M., MITA I., KAMBE H., « Calorimetric investigation of polymerization reactions. III – Curing reaction of epoxides with amines », **J. Polym. Sci.**, vol. 8 , 1357 (1970).

[II-23]RICCARDI C.C, ADABBO H.E, WILLIAMS R.J.J, « Curing reaction of epoxy resins with diamines », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 29 , 2481 (1984).

[II-24]MORONI A., MIJOVIC J., PEARCE E.M, FOUN C. C, « Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 32 , 3761 (1986).

[II-25]FEVE M., « Network formation in an epoxy resin : a kinetics, viscosimetric and viscoelastic study », **Makromol. Chem.**, Macromol. symp., vol. 30 , 95 (1989).

[II-26]PANAGIOTIS I. KARKANAS, IVANA K.PARTRIDGE, « Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. II. Network formation and chemoviscosity modeling », **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 77 , 2178 (2000).

[II-27]COUARRAZE G., GROSSIORD J. L., « Initiation à la rhéologie. », Technique & Documentation, Lavoisier, Paris (1983).

[II-28]PERSOZ B., « Introduction à l'étude de la rhéologie. », Edition Dunod, Paris (1960).

[II-29]BLANLOT R., « Modélisation de la mise en forme de tissus préimprégnés non polymérisés. Application au drapage. », **thèse** (1995).

[II-30]BAKER D. R., « Gel permeation chromatography », **The GPC book : a series of application notes on Gel Permeation Chromatography**, Hewlett Packard (1980).

[III-1]SAINSAULIEU L., « Calcul scientifique », Dunod, Paris (2000).

[III-2]EUVRARD D., « Résolution numérique des équations aux dérivées partielles : de la physique, de la mécanique et des sciences de l'ingénieur », Masson, Paris (1990).

[III-3]BARANGER J., « Analyse numérique », Hermann, Paris (1991).

[III-4]GEORGE P. L., « Génération automatique de maillages : applications aux méthodes d'éléments finis », Masson, Paris (1990).

[III-5]GAY D., GAMBELI J., « Une approche simple du calcul des structures par la méthode des éléments finis », Hermès, Paris (1989).

[III-6]GIBLIN R., « Transmission de la chaleur par convection naturelle », **Eyrolles**, Paris (1974).

[III-7]ASCH G., « Les capteurs en instrumentation industrielle », **Dunod**, Paris (1982).

ANNEXES

ANNEXE 1

METHODE DES PETITES PERTURBATIONS D'UNE CAVITE RESONNANTE

1. Principe de la mesure

Cette méthode permet la mesure de la permittivité ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' simultanément par deux mesures distinctes. Le principe consiste à placer une faible quantité de matériau dans une cavité résonante rectangulaire monomode du type TE_{013} (figure 1). Puis la fréquence de résonance de la cavité est mesurée ainsi que sa surtension par l'application d'une puissance de l'ordre du watt, parallèlement à un balayage de fréquence sur une bande de 14 MHz autour de 2 450 MHz.

Ce balayage en fréquence permet d'obtenir séparément les valeurs de la permittivité ϵ' et du facteur d'absorption ϵ'' grâce aux formules suivantes :

$$\epsilon' = 1 + K_C \cdot \frac{V_C}{V_M} \cdot \frac{F_C - F_M}{F_C} \quad (1.1)$$

$$\epsilon'' = K'_C \cdot \frac{V_C}{2 \cdot V_M} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_M}} - \frac{1}{\sqrt{\tau_C}} \right) \quad (1.2)$$

où V_C et V_M sont respectivement les volumes de la cavité et du matériau échantillon avec V_M (0.25 à 0.5 cm³) \ll V_C (1 000 cm³), F_C et F_M les fréquences de résonance respectives de la cavité vide et de la cavité avec l'échantillon. De même τ_C et τ_M sont les transmissions respectives de la cavité vide et de la cavité avec l'échantillon.

Les constantes K_C et K'_C sont déterminées par étalonnage avec un produit dont les caractéristiques diélectriques sont connues à une température donnée. Généralement il est judicieux d'utiliser un étalon de caractéristiques diélectriques proches de celles du produit à caractériser.

Le chauffage est réalisé par un système d'air chaud et un thermomètre à fluorescence équipé de sondes optiques, pouvant atteindre une température de 300°C, permet la mesure de la température au sein du matériau. L'asservissement en température du matériau est réalisé en imposant la température du flux d'air circulant autour de l'échantillon.

2. Le banc d'essai

2.1. Position de l'échantillon dans la cavité

Pour éviter de créer un champ dépolarisant risquant de perturber la mesure, l'échantillon est placé dans un tube cylindrique, avec un remplissage homogène, traversant toute la cavité et dont l'axe doit être parallèle à la direction du champ électrique \vec{E} . Car l'effet du champ dépolarisant est proportionnel à la différence de permittivité entre le produit et l'étalon. C'est la raison pour laquelle l'échantillon est placé au centre de la cavité, comme le montre la figure 1-1.

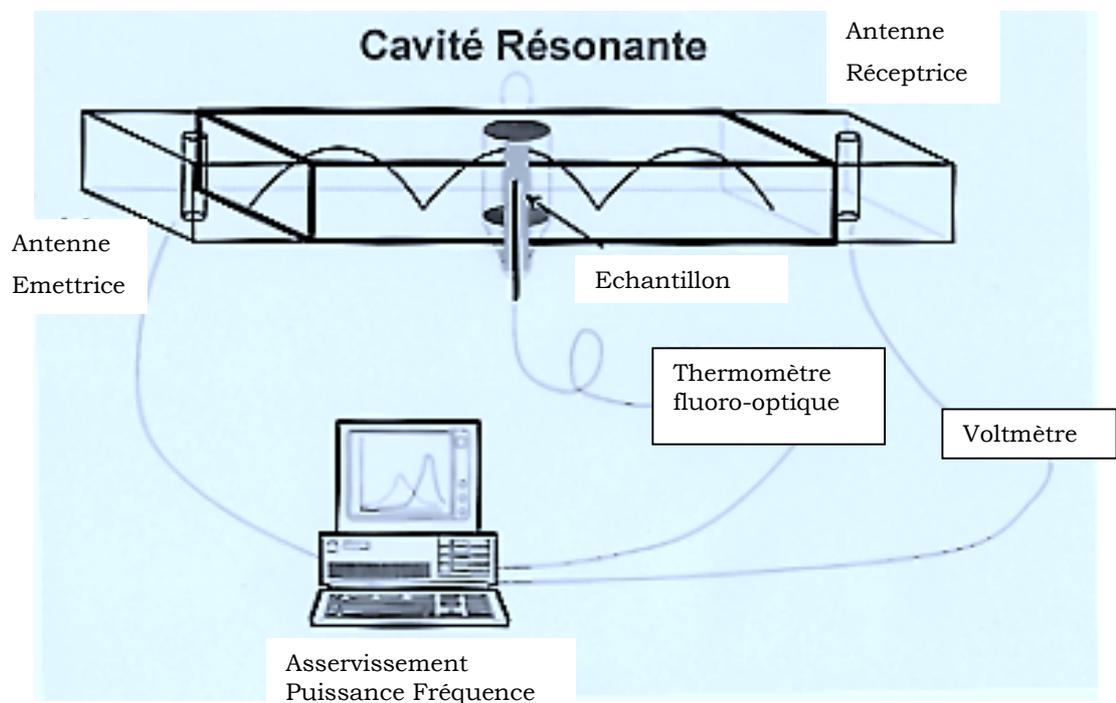


Figure 1 - 1 : Système de mesure diélectrique. Cavité résonante.

2.2. Protocole expérimental

L'étalon utilisé dans toutes les mesures effectuées est le décanol-1, de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$. Le choix s'est effectué pour le décanol car il possède des constantes diélectriques de valeurs proches de celles des résines époxy (à 25°C : $\epsilon' = 2.67$ et $\epsilon'' = 0.4135$), mais surtout il a la particularité de ne pas trop s'évaporer lors du chauffage, permettant ainsi de garder un volume d'étalon constant au cours de la mesure.

L'échantillon est placé dans un porte - échantillon en Téflon (PTFE) de forme cylindrique et de dimension maximale 10 mm de diamètre, 10 mm de hauteur, engendrant ainsi une meilleure surface d'échange thermique entre le matériau et le flux d'air, et en limitant le gradient thermique au sein du matériau par une réduction du diamètre de l'échantillon. Le porte - échantillon est lui-même supporté par un tube de quartz, de diamètre 2 mm, dans lequel le thermomètre à fibre optique est inséré (figure 1-2).

De plus, comme que la forme de l'échantillon a une influence sur la perturbation de la cavité induite, des volumes similaires d'échantillon et d'étalon ont été employés. Le choix du matériau du porte - échantillon, en Téflon, provient de sa faible valeur de coefficient d'absorption (3.10^{-4}) qui de plus est indépendante de la température, mais aussi du fait qu'il présente une bonne résistance thermique pour la gamme de température concernée.

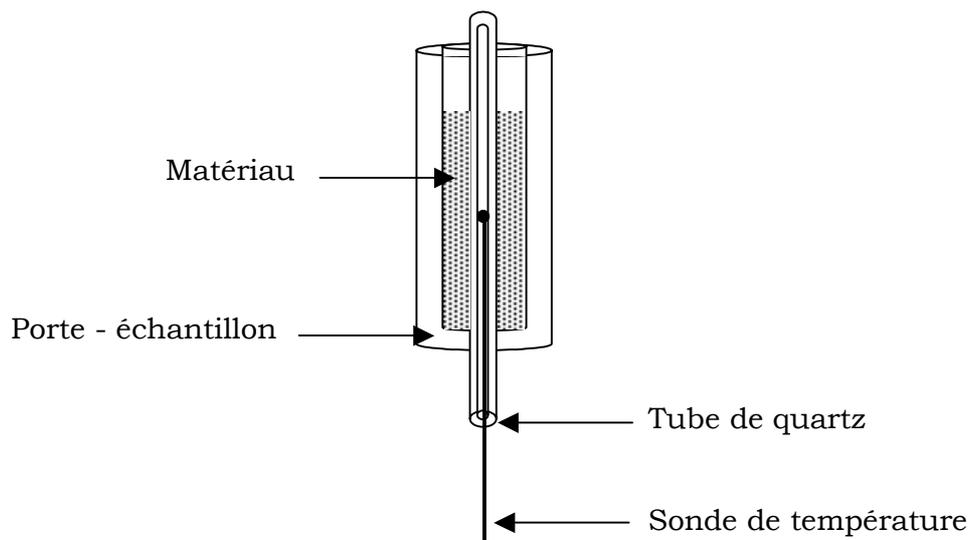


Figure 1 - 2 : Représentation du porte - échantillon.

Les cycles thermiques utilisés pour tous les essais sont identiques à celui employé pour le mélange DGEBA/DDA. Pour une meilleure confrontation des mesures obtenues, la même masse de matériau a été utilisée pour caractériser les différents échantillons essorés. Les quantités de produit utilisées pour chaque essai sont de l'ordre du décigramme.

ANNEXE 2

ETUDE CINÉTIQUE PAR CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE

1. Choix du mode opératoire

Deux points de vue subsistent sur la méthodologie à adopter pour réaliser une étude cinétique par DSC sur un mélange époxy/amine.

En effet, certains auteurs [II-20, II-21] procèdent avec des capsules à couvercle percé, tandis que d'autres [II-22, II-23, II-24, II-25] scellent hermétiquement l'échantillon.

Eloundou et al.[II-21] ont testé les deux méthodes en mode dynamique de température sur un système époxy-amine (différent du nôtre) pour différentes masses et ont obtenu des valeurs de température maximum du pic exothermique (T_{peak}) identiques, de même que des valeurs de chaleur de réaction (ΔH) homogènes dans le cas du couvercle percé.

Par contre dans le cas des capsules à couvercle non percé, leurs valeurs de T_{peak} obtenues sont systématiquement plus faibles que dans le cas percé et ce d'autant plus que la masse de l'échantillon est faible.

L'explication, selon ces auteurs, provient de l'air enfermé dans la capsule au moment où celle-ci est scellée, faisant démarrer la réaction plus tôt d'où une température T_{peak} plus basse. Cet effet d'accélération est d'autant prononcé que le volume d'air contenu dans la capsule fermée est grand, donc que la masse de l'échantillon est faible, tandis qu'avec un couvercle percé la réaction se fait sous balayage d'argon.

Ceci nous a amenés à nous interroger sur l'influence du couvercle percé ou non sur les mesures effectuées pour notre système de résine.

Les essais ont été réalisés en mode dynamique en DSC pour trois masses 5, 10 et 15 mg de résine M10 (formulation industrielle mélangée à un catalyseur) à une vitesse de 10°C/min. Pour chaque masse, les essais ont été menés d'une part avec des capsules à couvercle percé et d'autre part avec des capsules à couvercle non percé. Dans chaque cas et pour chacune des masses, les valeurs de T_{peak} ($\pm 1^\circ\text{C}$) et de ΔH ont été mesurées. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-1.

Capsule	Masse échantillon m (mg)	Température du pic T_{peak} (°C)	Chaleur de réaction ΔH (J/g)
Couvercle percé	5	153	312
	10	154.5	315
	15	157	319
Couvercle non percé	5	153	298
	10	154	300
	15	156	297

Tableau 2 - 1 : Résultats DSC obtenus en mode dynamique avec des capsules à couvercle percé et non percé.

Ces résultats montrent une bonne reproductibilité des thermogrammes comme on peut le constater dans le cas des capsules à couvercle non percé (Figure 2-1). En effet, les maxima des courbes exothermes de réaction : T_{peak} possèdent des valeurs du même ordre de grandeur et ce, quelle que soit la masse de l'échantillon. Il en est de même pour les chaleurs de réaction obtenues, qui sont légèrement plus élevées en capsule percée, mais on peut dire que pour chacun des deux cas, les valeurs sont quasi-identiques aux incertitudes près.

Pour la suite, toutes nos mesures ont donc été réalisées dans des capsules à couvercle percé pour éviter que le matériau, très réactif, n'altère le dispositif expérimental, donc la validité des mesures de chaleur de réaction.

De plus, il faut noter que les mesures de la masse de l'échantillon avant et après l'essai donne à chaque fois une perte de masse inférieure à 1.5 %, ce qui rentre dans les incertitudes sur la pesée.

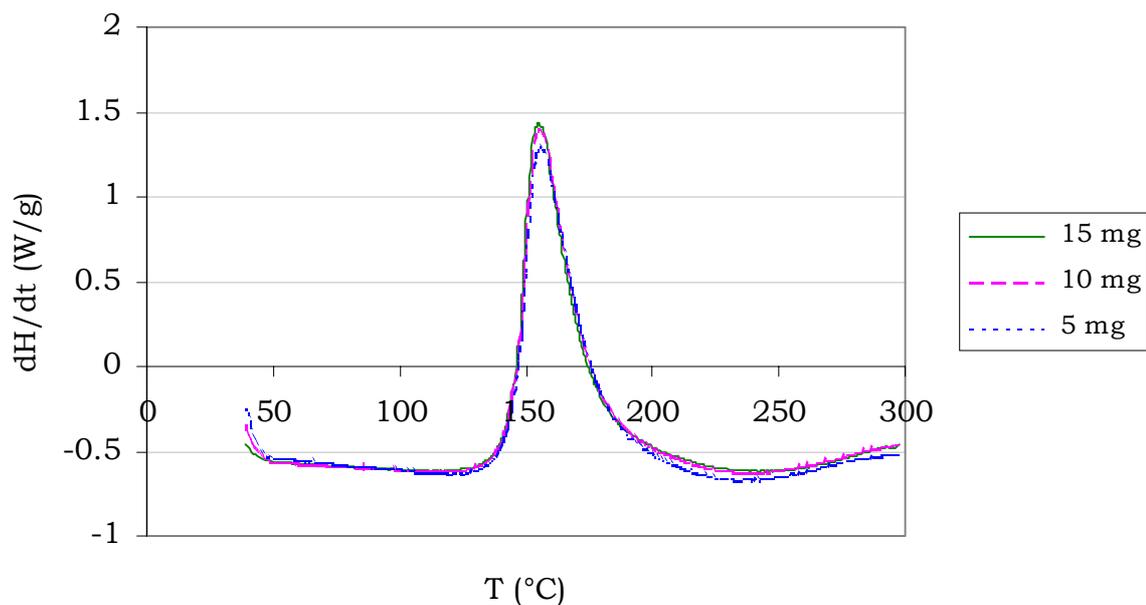


Figure 2 - 1 : Flux de chaleur en fonction de la température obtenu par DSC en mode dynamique (10°C/min) pour trois masses avec capsules à couvercle non percé.

2. Balayage en mode dynamique de température

2.1. Effets de la vitesse de chauffage

Pour vérifier si le mécanisme de réaction change avec la vitesse employée, les balayages DSC en dynamique ont été effectués sur la résine M10 pour des vitesses de chauffage de 5, 10 et 15°C/min. Les thermogrammes obtenus sont représentés figure 2-2.

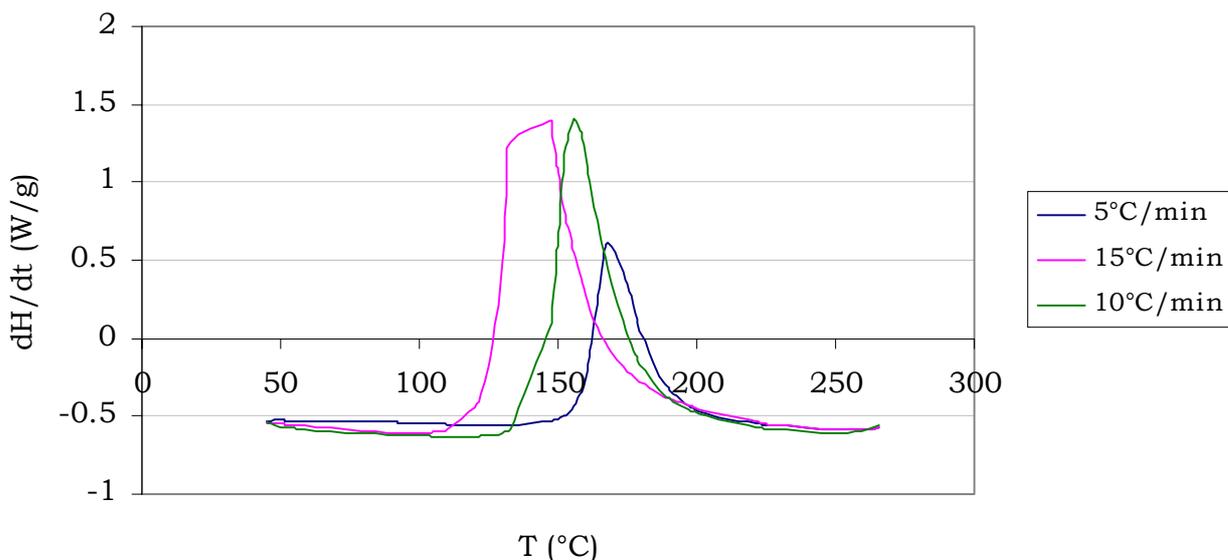


Figure 2 - 2 : Variation du flux de chaleur en fonction de la température durant une cuisson dynamique de la résine M10 pour différentes vitesses.

Ce thermogramme montre bien qu'une cinétique à basse vitesse de chauffage a pour conséquence une chute du début de réaction vers les faibles températures.

Les valeurs du sommet des pics exothermes ont été relevées et consignées dans le Tableau 2-2, de même que les valeurs de chaleur de réaction totale.

Vitesse (°C/min)	T_{peak} (°C)	ΔH_T (J/g)
5	164	307
10	155	301
15	141	299

Tableau 2 - 2 : Température maximum du pic exotherme, chaleur totale de réaction en fonction des vitesses de montée en température.

Ces résultats montrent que la chaleur de réaction totale reste quasiment constante sur cette gamme de vitesses de chauffage, ce qui peut suggérer que le mécanisme de réaction reste le même pour les trois vitesses de chauffage choisies alors que des différences dans le réseau tridimensionnel formé durant la cuisson fournissent la preuve du contraire [II-26]. En effet, plus la vitesse de chauffage est élevée moins la réaction de pontage intermoléculaire aura le temps de se faire donc

le matériau risque de se solidifier sans avoir atteint le taux de réticulation maximum.

C'est pourquoi, pour permettre une réticulation correcte de notre système, dans la suite des expériences réalisées, nous avons choisi d'utiliser une vitesse de 10°C/min pour chaque essai en dynamique.

2.2 Mesure de l'enthalpie de réaction

Les mesures ont été effectuées avec un balayage en dynamique à vitesse de chauffage constante pour déterminer d'une part, la chaleur de réaction totale dégagée durant la cuisson de la résine M10, d'autre part, les chaleurs de réaction résiduelles dégagées durant la cuisson dynamique de toutes les résines extraites aux diverses températures, puisque ces dernières ont déjà subi une histoire thermique en étuve.

Des échantillons de 10 mg ont été déposés dans le creuset en aluminium et placés dans le four de l'appareil à température ambiante. Après un équilibre isotherme d'une minute, l'évolution des chaleurs de réaction est suivie de la température ambiante à 300°C pour une vitesse de 10°C/min.

L'intégration de l'aire totale sous le pic des thermogrammes obtenus, dont un exemple est donné Figure 2-3, donnera deux paramètres physiques qui sont :

- la chaleur de réaction dégagée pendant la réaction : ΔH_T , pour la résine M10 uniquement, et en supposant que la réaction de cuisson se soit déroulée de manière complète en fin de balayage
- les chaleurs de réaction résiduelles dégagées lors de la réaction : ΔH_{res} , pour les matériaux essorés et chaque température d'essorage correspondante.

Le degré de conversion : x , correspondant est donné par la relation suivante :

$$x = \frac{\Delta H_T - \Delta H_{res}}{\Delta H_T} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_T} \quad (2.1)$$

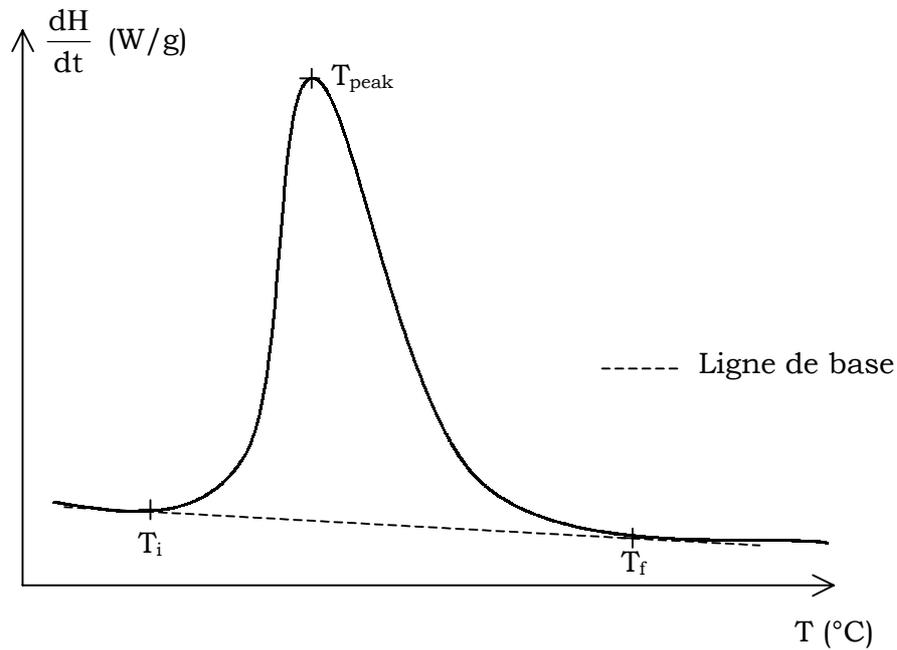


Figure 2 - 3 : Thermogramme DSC – exotherme de réaction.

2.3. Mesure de la température de transition vitreuse (T_g)

Nous avons vu qu'un premier passage de la température ambiante à 300°C fournissait la chaleur de réaction totale pour la résine M10 et la chaleur de réaction résiduelle pour chaque matériau essoré. Un deuxième passage va donner la température de transition vitreuse T_g du produit complètement réticulé suivant le schéma de la Figure 2-4. Pour ce deuxième passage, la vitesse de montée en température est toujours égale à 10°C/min pour chaque essai. Nous prendrons T_{g2} comme température de transition vitreuse.

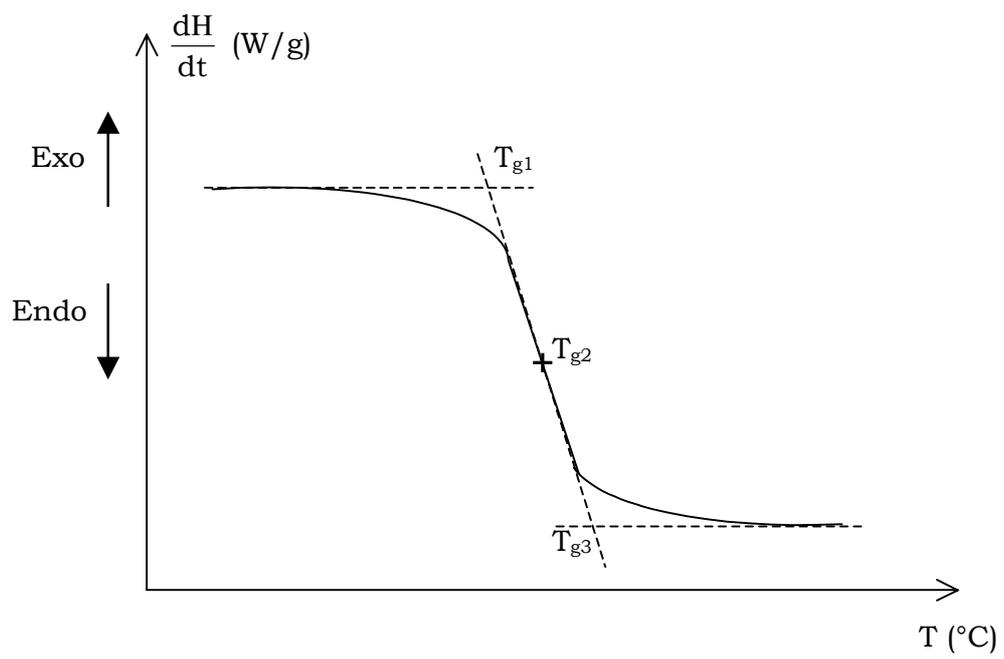


Figure 2 - 4 : Détermination de la transition vitreuse obtenue par DSC.

ANNEXE 3

MESURES DE VISCOSITE A L'AIDE D'UN RHEOMETRE A PLATEAUX

1. Conditions expérimentales

Le choix d'utilisation de la technique expérimentale repose sur le domaine de fréquence étudié. La fréquence d'utilisation étant de 1.6 Hz, une rhéométrie en torsion à plateaux parallèles est plus adaptée dans ce cas.

L'appareil utilisé est un rhéomètre mécanique dynamique Rheometrics Scientific à plateaux parallèles, permettant d'évaluer les propriétés viscoélastiques telles que la viscosité de cisaillement, la force normale, le module de cisaillement, la viscosité complexe, et le module de perte. Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux mesures de viscosité dynamiques. Pour ce faire, l'appareil peut fonctionner soit en mode de déformation contrôlée soit en mode de contrainte contrôlée. Les mesures ont été réalisées avec un contrôle de la contrainte appliquée telle que la déformation correspondante soit de l'ordre de 10 %.

La géométrie de l'appareil est telle que le diamètre des plateaux utilisés est de 50 mm, avec le plateau inférieur fixe et le plateau supérieur mobile soumis à un mouvement oscillant à une fréquence fixée. Toutes les expériences, ont été effectuées en mode dynamique à une vitesse de 10°C/min, sans jamais dépasser la température limite de 120°C, température de début de réticulation du système.

Le mode opératoire est le suivant :

- préchauffage des plateaux à la température d'extraction de l'échantillon de résine
- suivi de la mise en place de la résine sur le plateau inférieur
- abaissement en douceur du plateau supérieur jusqu'à obtention d'un écart fixe de 0.5 mm entre les deux plateaux
- attente de 2 à 3 min pour laisser l'équilibre thermique s'établir
- début des mesures de la réponse en viscosité du matériau à intervalles de temps fixes

Lorsque les mesures sont terminées, les valeurs sont stockées dans la machine pour une analyse ultérieure.

Un chauffage à l'aide d'un four fonctionnant en convection forcée, permet d'assurer le contrôle précis de la température de l'échantillon. Et afin d'éviter toute perte de chaleur, un système d'isolation est utilisé, renfermant l'échantillon.

Les difficultés rencontrées sur les conditions opératoires liées à l'utilisation d'une résine thermodurcissable nous ont seulement permis d'atteindre la variation relative par rapport au temps de la viscosité.

2. Principe de la mesure

La figure 3-1 montre la position de l'échantillon entre les deux plateaux parallèles du rhéomètre : de même axe Oz, de rayon R et distants de L. Sous l'effet d'une sollicitation sinusoïdale forcée subie par le plateau supérieur, le matériau se décompose en couches circulaires, parallèlement aux plateaux. La déformation engendre un couple qui est transmis, par le biais du plateau inférieur fixe, à un capteur qui mesure le couple ainsi que l'angle de déphasage entre le couple et la déformation, lié au caractère visqueux du matériau.

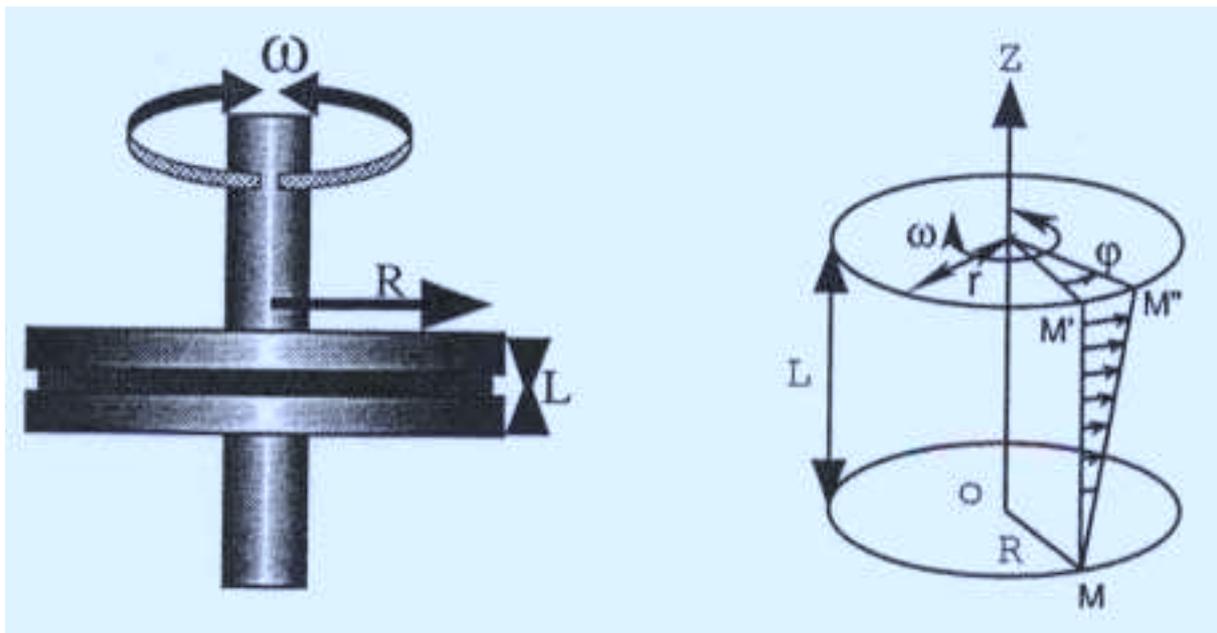


Figure 3 - 5 : Écoulement de torsion entre plateaux parallèles.

La contrainte et la déformation de cisaillement ne dépendent pas de la hauteur z de la couche considérée pour un matériau dont le comportement est dit linéaire [II-27], c'est-à-dire lorsque la déformation à un instant donné est la somme des déformations que chaque contrainte antérieure ou actuelle produirait si elle était seule à agir [II-28]. En revanche, ils dépendent de la distance r à l'axe de rotation par la relation suivante :

$$\tau(r,t) = \frac{2 \cdot r}{\pi \cdot R^4} \cdot M(t) \text{ et } \tau(t) = \frac{2 \cdot M(t)}{\pi \cdot R^3} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon(r,t) = \frac{r \cdot \varphi(t)}{L} \text{ et } \varepsilon(t) = \frac{R \cdot \varphi(t)}{L} \quad (3.2)$$

où $\tau(t)$ est la contrainte de cisaillement mesurée, $M(t)$ est le couple appliqué pour assurer la déformation tangentielle $\varphi(t)$, R est le rayon des plateaux parallèles.

$\tau(t)$ est indépendante de la distance L entre les plateaux, de même pour la vitesse de déformation tangentielle $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$.

Une comparaison du signal de déformation imposée et du couple transmis par l'échantillon viscoélastique est permise par un système de traitement. Enfin, un ordinateur permet d'identifier en fonction du temps :

- Les viscosités dynamiques complexes : η' , η'' , η^*
- Les modules complexes de cisaillement : G' , G'' , G^*
- La tangente de l'angle de perte : $\tan \delta$

tout en prenant en compte la résistance purement élastique de l'installation (plateau, cellule de mesure...)[II-29].

ANNEXE 4

CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL

La chromatographie par perméation de gel (GPC) est certainement la méthode la plus employée. À l'instar de la viscosité, la GPC est avant tout sensible au rayon de giration de la molécule. Le principe de la GPC est fondé sur la séparation de macromolécules par leur élution (transport d'un solvant d'une macromolécule à travers le milieu) à travers une colonne remplie d'un matériau poreux. L'échantillon, qui est injecté dans cette colonne puis élué sous un flux de phase mobile, y séjourne pendant un laps de temps qui dépend du volume des pores qui lui ont été accessibles dans le milieu poreux. Cette phase mobile a, quant à elle, accès à tous les pores du milieu poreux. Nous verrons que la taille des pores a une influence sur l'efficacité de séparation de la population de macromolécules par la colonne.

1. Principe de la séparation

La séparation repose sur la taille des constituants du mélange et le mécanisme de séparation peut être considéré comme une diffusion de molécules dans un milieu poreux [II-30]. De très grandes molécules peuvent être analysées en GPC. D'ailleurs par cette méthode, ce sont les grosses molécules qui éluent à travers la colonne en premier suivies par les plus petites.

En effet, considérons un mélange qui contient des molécules de trois tailles différentes : grosses, moyennes et petites. Lorsque les constituants du mélange sont transportés à travers le milieu poreux par la phase mobile, les grosses molécules ne peuvent pas diffuser dans les pores (elles sont gardées dans le solvant qui s'écoule à travers le milieu poreux) tandis que les molécules de taille intermédiaire diffusent jusqu'à un certain taux d'occupation du milieu poreux (elles s'infiltrent partiellement), enfin les petites molécules peuvent diffuser jusqu'au bout tout le long des pores (elles s'infiltrent totalement). Ainsi l'ordre d'élution à travers la colonne est le suivant :

1. les molécules de grande taille

2. les molécules de taille moyenne
3. les molécules de petite taille

Le volume de liquide entre les particules de la colonne est appelé le volume interstitiel ou volume de vide, V_0 , et le volume des pores est V_P , conduisant ainsi à un volume total de la colonne V_T , satisfaisant l'équation suivante :

$$V_T = V_0 + V_P \quad (4.1)$$

2. Sélection de la colonne

La colonne employée en GPC est souvent un matériau rigide ou semi-rigide totalement poreux dont la taille des pores est connue.

La sélection de cette colonne implique de choisir celle qui possède des tailles de pores qui permettront une infiltration sélective des constituants d'intérêt. Typiquement, une colonne couvrant une assez large gamme de masses moléculaires est utilisée initialement pour déterminer approximativement le domaine dans lequel se situe la taille de l'échantillon inconnu. La colonne appropriée peut ensuite être sélectionnée.

Les milieux poreux généralement utilisés pour le remplissage de la colonne sont de deux sortes :

- gels poreux
- silice microporeuse

3. Rôle de la phase mobile

Un changement de phase mobile en GPC peut causer une légère variation de la rétention liée à un changement du volume hydrodynamique de l'échantillon suivant les différentes phases mobiles employées. De même qu'elle peut entraîner une variation de la taille des pores du gel utilisé dans la colonne, due au gonflement ou retrait du gel. Cependant ces variations de rétention restent faibles comparées

aux variations observées dans d'autres types de chromatographie liquide. Ainsi en GPC, la phase mobile sert uniquement à diluer l'échantillon et à le transporter dans la colonne. Souvent les phases mobiles utilisées en GPC sont typiquement des solvants volatils (par exemple le tétrahydrofurane : THF), par conséquent, il est facile d'évaporer le solvant restant dans l'échantillon recueilli.

Même si la GPC n'est pas une méthode absolue de mesure des masses molaires et même si elle requiert un étalonnage préalable par des échantillons de masse molaire connue, elle est utile, car elle donne accès à une information capitale, à savoir la distribution des masses molaires dans un échantillon.

La GPC peut donc être employée pour déterminer des masses moléculaires ou pour aider à l'identification qualitative de mélanges complexes. C'est cette dernière utilisation qui nous intéresse dans cette étude afin de comparer les chromatogrammes de nos échantillons obtenus après essorage aux chromatogrammes de la matrice d'origine pour éventuellement déceler la différence qui subsiste dans leur composition.

4. Protocole expérimental

La résine est solubilisée dans le THF, qui se trouve être un bon solvant des époxydes, puis injectée après 30 min d'attente. La dilution obtenue est de 5 mg/ml dont 50 microlitres sont injectés dans les colonnes. A la sortie de ces dernières, la solution pénètre directement dans un spectromètre UV puis dans un réfractomètre différentiel, le tout étant relié en série par des tubes inox capillaires.

Le réfractomètre différentiel est utilisé pour mesurer la différence d'indice de réfraction entre le THF (dont l'indice est de 1.405) et la solution de polymère injectée. Plus la différence d'indice est élevée, plus la sensibilité l'est aussi.

En ce qui concerne le spectromètre UV, le polymère doit contenir des groupements chromophores, lui permettant d'absorber le rayonnement UV, à une longueur d'onde donnée (de valeur 254 nm dans notre cas). Ainsi les molécules comportant des groupes aromatiques (groupes cycliques formés à partir du benzène et ses dérivés) ou des doubles liaisons conjuguées sont bien détectées, contrairement aux molécules ayant des structures aliphatiques ou

cycloaliphatiques. C'est pourquoi le durcisseur DDA est très mal détecté à cette longueur d'onde.

Ces deux détecteurs peuvent donc être considérés comme complémentaires dans le cadre de cette étude de caractérisation des différents mélanges DGEBA/DDA aux diverses températures.