

Titre: Caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère.
Title: [Caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère.](#)

Auteur: Audrey Favre
Author: [Audrey Favre](#)

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Favre, A. (2013). Caractérisation de l'effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère. [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1099/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1099/>
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/1099/>

Directeurs de recherche: Martin Lévesque, & Edu Ruiz
Advisors: [Martin Lévesque](#), [Edu Ruiz](#)

Programme: Génie mécanique
Program: [Génie mécanique](#)

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT EN MILIEU AQUEUX SUR LES
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE COMPOSITES À MATRICE ÉLASTOMÈRE

AUDREY FAVRE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT EN MILIEU AQUEUX SUR LES
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE COMPOSITES À MATRICE ÉLASTOMÈRE

présenté par : FAVRE Audrey

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme ROSS Annie, Ph.D., présidente

M. RUIZ Eduardo Antonio Julian, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LÉVESQUE Martin, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. VADEAN Aurélian, Doct., membre

DÉDICACE

À ma famille,

«Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.

Les sciences n'ont pas de fin. »

Erwin Chargaff

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je souhaite remercier les professeurs Edu Ruiz et Martin Lévesque pour la confiance qu'ils m'ont témoignée, leurs encouragements et qui, par leur regard critique sur mon travail, ont grandement contribué à ma constante amélioration.

Je remercie également Édith Roland Fotsing pour sa patience et son implication qui ont facilité l'avancement de mon projet.

Des remerciements à Isabelle Nowlan pour son soutien et ses recommandations données au cours des essais mécaniques.

Merci au professeur François Trochu de m'avoir encouragée à réaliser ma maîtrise recherche au sein de la Chaire de Recherche sur les Composites à Haute Performance (CCHP). Un grand merci à Philippe Causse, pour ses conseils qui m'ont permis de débuter ce projet.

Je souhaite également souligner le soutien des partenaires industriels Alstom et Hydro-Québec qui ont soumis le présent projet impliquant, de ce fait, ma maîtrise. Je remercie tout particulièrement Michel Sabourin, Stéphane Roy, Denis Thibault, Hélène Gauthier et Sébastien Beaulieu pour les échanges qui ont permis la confrontation d'idées. Ce fut un réel plaisir de collaborer avec eux.

Merci également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche en acceptant d'examiner ce travail et d'enrichir ce dernier via leurs commentaires.

Une pensée particulière est adressée au groupe du Laboratoire Mécanique Multi-Échelle (LM2) dirigé par les professeurs Martin Lévesque et Daniel Therriault, pour les réunions organisées qui m'ont permis d'acquérir des connaissances pertinentes pour mon projet.

Enfin, je remercie l'équipe du CCHP qui a égaillé mon quotidien et a facilité mon intégration au sein du groupe.

RÉSUMÉ

Présents depuis plusieurs années dans le domaine automobile, les matériaux composites à matrice élastomère ont récemment fait leur apparition dans le domaine aquatique, pour des barrages gonflables et d'autres applications innovantes. Ces matériaux composites sont généralement constitués d'une matrice caoutchouc et d'un renfort en fibres synthétiques. L'utilisation des élastomères en milieu aquatique n'est pas nouvelle, des recherches sur ces matériaux ont été réalisées depuis près d'un siècle. Cependant, la question de la durée de vie dans un milieu aquatique d'un composite à matrice élastomère reste à être étudiée. Ce mémoire présente une étude sur le vieillissement des matériaux composites à matrices élastomères menée dans le cadre d'un projet de recherche en collaboration avec Alstom et Hydro-Québec. En effet, le choix de tels matériaux nécessite de connaître leur comportement dans un environnement aqueux pendant plusieurs années. L'objectif de cette étude est donc d'identifier des composites à matrice élastomère potentiellement utilisables sous l'eau pendant de longues périodes. Différentes plaques composites à base de matrices d'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), silicone, EPDM/silicone et polychloroprène (Néoprène), renforcées par un tissu en fibres de verre E, ont été étudiées. La tenue sous l'eau de ces assemblages a été évaluée par le biais d'essais de vieillissements accélérés. Pour ce faire, les plaques composites ont été immergées dans un bain à 85 °C pour des durées variant de 14 à 365 jours. Ces matériaux ont aussi été vieillis pendant 1 an dans l'eau à température ambiante (21 °C) afin de servir de base comparative pour le vieillissement accéléré. Suite au vieillissement à 85 °C, les plaques composites ont été évaluées à travers une série d'essais mécaniques et physiques. L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'observer l'état d'adhésion à l'interface fibre-matrice. La mesure du taux d'absorption d'eau a permis de quantifier l'eau absorbée pendant l'immersion. Finalement, l'évolution des propriétés mécaniques en traction a donné lieu à la détermination du module d'élasticité (E) et la contrainte ultime (σ_u) de chaque matériau. Cette analyse expérimentale a permis d'identifier la qualité de l'interface fibre-matrice comme le facteur prépondérant contrôlant à la fois les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau sous l'eau. Aussi, il a été constaté que cette adhésion pouvait être améliorée en utilisant un agent de couplage adéquat. Les composites à matrice silicone avec renforts traités en sont un bon exemple. De plus, au cours du vieillissement accéléré, il a été mis en évidence que l'interface fibre matrice pouvait aussi être un lieu de fortes contraintes en raison du gonflement différentiel. Ce gonflement a pour

conséquence une chute prématuée des propriétés mécaniques.

Les résultats ont révélé des comportements très différents d'un composite à un autre. Le vieillissement accéléré a conduit à une chute importante des propriétés mécaniques pour les plaques composites EPDM/silicone et Néoprène après 14 jours seulement. À l'inverse, les plaques composites silicone ont montré une augmentation de 20 % de leurs propriétés mécaniques après 75 jours de vieillissement. Les plaques composites à matrice EPDM ont pour leur part, montré une diminution des propriétés mécaniques avec une importante variabilité entre les échantillons. Finalement, on peut conclure de ce travail que ce sont les plaques composites à matrice silicone avec renfort traité qui ont une meilleure durabilité sous l'eau.

Mots clés : Composite élastomère, vieillissement accéléré, immersion dans l'eau

ABSTRACT

Rubber composites are widely used in several engineering fields, such as automotive, and more recently for inflatable dams and other innovative underwater applications. These rubber materials are composed by an elastomeric matrix while the reinforcing phase is a synthetic fabric. Since these components are expected to operate several years in water environment, their durability must be guaranteed. The use of rubber materials immersed in water is not new, in fact, these materials have been studied for almost one century. However, the knowledge on reinforced rubber composites immersed several years in water is still limited. In this work, investigations on reinforced rubbers were carried out in the framework of a research project in partnership with Alstom and Hydro-Quebec. The objective of this study was to identify rubber composites that could be used under water for long periods. Various rubber composites with ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), silicone, EPDM/silicone and polychloroprene (Neoprene) matrices reinforced with E-glass fabric were studied. Thus, these materials were exposed to an accelerated ageing at 85 °C underwater for periods varying from 14 to 365 days. For comparison purposes, they were also immersed and aged one year at room temperature (21 °C). The impact of accelerated aging was estimated through three different characterization methods. Scanning electron microscopy (SEM) was first used to assess the quality of fiber-matrix interface. Then, water absorption tests were performed to quantify the rate of water absorption during immersion. Finally the evolution of the mechanical properties was followed by the determination of Young's modulus (E) and ultimate stress (σ_u) using a dedicated traction test. This analysis allowed to point out that the quality of the fiber-matrix interface was the main factor influencing the drop of the mechanical properties and their durability. Moreover, it was noticed that this interface could be improved by using appropriate coupling agent as confirmed by the silicone composite with treated fabric. It was also observed that fiber-matrix interface could be a place where high stresses were localized because of differential swelling leading to an important loss of mechanical properties.

The results revealed very different behaviors from one composite to another. The accelerated aging of EPDM/silicone and Neoprene composites led to a rapid diminution of mechanical properties in only 14 days. Conversely, silicone composites showed a 20 % increase of mechanical properties after 75 days of immersion. EPDM composites exhibited an important

variability from one sample to another. It can be concluded from this study that composites made from silicone matrix with treated E-glass result in a better durability underwater.

Keywords: composite elastomer, accelerated ageing, immersion in the water

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES SYMBOLES	XVI
LISTE DES ANNEXES	XVIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Optimisation d'une turbine hydraulique	3
1.1.1 Fonctionnement d'une turbine hydraulique	3
1.1.2 Cahier des charges de la membrane gonflable	4
1.2 Matériaux composites élastomères.....	5
1.2.1 Matrice élastomère	6
1.2.2 Renfort.....	9
1.2.3 Interface fibre-matrice dans un matériau composite	9
1.3 Vieillissement.....	10
1.3.1 Vieillissement des élastomères et des polymères.....	10
1.3.2 Vieillissement accéléré.....	11
1.3.3 Effet du vieillissement en immersion dans l'eau	11

1.4	Absorption d'eau	13
1.4.1	Suivi d'absorption d'eau	13
CHAPITRE 2 RATIONNELLE		15
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE		17
3.1	Matériaux	17
3.1.1	Matrices	17
3.1.2	Renforts	17
3.1.3	Forme des plaques composites	18
3.2	Plan d'expérience	19
3.3	Mise en place des bains de vieillissement	21
3.3.1	Bain de vieillissement accéléré	21
3.3.2	Bain de vieillissement à température ambiante	21
3.4	Essai de traction	23
3.5	Élaboration d'une procédure de collage des talons sur les éprouvettes	24
3.6	Test d'absorption d'eau (suivi gravimétrique)	25
3.7	Analyse au Microscope Électronique à Balayage (MEB)	25
CHAPITRE 4 ARTICLE: COMPARATIVE STUDY OF ELASTOMER-FIBER REINFORCED COMPOSITES SUBJECTED TO ACCELERATED AGING IN WATER		26
4.1	Abstract	26
4.2	Introduction	27
4.3	Experimental procedures	29
4.4	Results	34
4.4.1	Microstructural observations	34
4.4.2	Water absorption	36
4.4.3	Tensile properties	39

4.4.4	Microstructural observations after aging.....	42
4.5	Discussion	45
4.6	Conclusions	48
CHAPITRE 5	COMPLÉMENTS MÉTHODOLOGIQUES ET DE RÉSULTATS	50
5.1	Complément méthodologique	50
5.1.1	Courbe contrainte-déformation d'un composite à matrice élastomère	50
5.2	Compléments de résultats.....	51
5.2.1	Température de transition vitreuse (T_g)	51
5.2.2	Analyse visuelle des ruptures	51
5.2.3	Analyse visuelle des plaques composites vieillies	53
5.2.4	Conclusion du Chapitre 5	55
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	56
CHAPITRE 7	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	58
7.1	Conclusions	58
7.2	Recommandations	59
RÉFÉRENCES	60	
ANNEXES	67	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Liste des propriétés (à température ambiante) de différents élastomères [18, 19]. ...	8
Tableau 1-2 : Propriétés des principales fibres utilisées comme renforcement de membranes [20].	
.....	8
Tableau 3-1 : Désignation des plaques composites.....	20
Table 4-1: List of rubber composites studied in this work.....	29
Table 4-2 : Aging test conditions.	31
Tableau C-1a : Masses volumiques moyennes des composites obtenues à l'aide de l'ensemble de mesure de densité.	73
Tableau C-1b : Masses volumiques moyennes des matrices obtenues à l'aide de l'ensemble de mesure de densité.	73
Tableau C-2 : Fractions volumiques moyennes obtenues suite aux calculs.	74

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma présentant (a) une vue de coupe d'une centrale hydraulique (Hydro Manitoba [6]), (b) composants d'une turbine [7] et (c) géométrie et composants d'un aspirateur [7]	4
Figure 1-2 : Évolution typique des propriétés physiques et mécaniques en fonction du degré de vulcanisation des élastomères [12, 13].....	6
Figure 1-3 : Essai de traction uniaxiale représentant le caractère hyperélastique d'un élastomère silicone RTV 141 [14].....	7
Figure 1-4 : Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive.	10
Figure 1-5 : Taux d'absorption d'un silicone de type LSR pour une exposition dans l'eau à 70 °C [66].	14
Figure 3-1 : Exemple de renfort armure toile. Mise en évidence de l'espacement entre les torons.	17
Figure 3-2 : Schématisation de la mise en forme des éprouvettes. (a) Dessin 3D d'une plaque composite fabriquée. (b) La plaque est constituée de deux parties : la partie centrale avec le renfort et les bords sans renforts.	18
Figure 3-3 : Plaques composites fabriquées. (a) Néoprène, (b) EPDM, (c) EPDM/silicone et (d) silicone.	19
Figure 3-4 : Plan d'expérience du projet.	20
Figure 3-5 : Configuration du bain de vieillissement accéléré. (a) Bain thermostaté hermétiquement scellé avec un joint d'étanchéité. (b) Grilles de séparation pour l'organisation du bain. (c) Montage avec relais et pompe de remplissage automatique. (d) Organisation du bain de vieillissement avec les plaques composites à analyser.	22
Figure 3-6 : Bain de vieillissement à température ambiante.	22
Figure 3-7 : Photo du banc de traction (a) MTS INSIGHT équipé de mors de traction mécaniques et (b) mise en place de l'éprouvette dans les mors.....	24

Figure 4-1 : Design of sample panels. (a) 3D drawing of rubber composites. (b) Schematic view of composite plate for aging test with isolated edges. (c) Illustration of the 3 reinforced specimens obtained after the cut	30
Figure 4-2 : Aging bath showing water level control.....	31
Figure 4-3 : Schematic view of sample for water absorption test.....	32
Figure 4-4 : Geometry of tensile specimen with tabs.....	33
Figure 4-5 : SEM micrographs showing the fiber-matrix interface for unaged composite (1) EPDM/silicone (ES_R) and (2) Neoprene (N_R).....	35
Figure 4-6 : Water absorption after immersion in water at 85 °C for E_R and ES_R (a) and for N_R (b).....	37
Figure 4-7 : Water absorption after immersion in water at 85 °C for reinforced and unreinforced composites (a) EPDM (E_R and E_U). (b) EPDM/silicone (ES_R and ES_U). (c) Neoprene (N_R and N_U) and (d) silicone (S2_R and S_U).....	38
Figure 4-8 : Influence of aging in water at 85 °C on the Young's Modulus of (a) different rubber composites respectively EPDM, EPDM/silicone, Neoprene, silicone (S2_R), silicone with PTFE (S1_R) and silicone with treated reinforcement (S1_R _{treated}).....	40
Figure 4-9 : Influence of aging in water at 85 °C on the Young's Modulus of unreinforced rubbers.....	41
Figure 4-10 : Influence of aging in water at 85 °C on Failure stress of (a) different rubber composites, respectively EPDM, EPDM/silicone, Neoprene, silicone (S2_R) and silicone with PTFE (S1_R) and silicone with treated reinforcement (S1_R _{treated})	43
Figure 4-11 : SEM micrographs showing the fiber-matrix interface for (a) unaged rubber composites and (b) for aged samples after 293 days of immersion. (1) EPDM (E_R). (2) EPDM/silicone (ES_R). (3) Neoprene (N_R).....	44
Figure 5-1 : Exemple de courbe contrainte déformation obtenue pour un essai de traction d'un composite élastomère	50
Figure 5-2: Analyse visuelle des modes de ruptures des éprouvettes (a) EPDM/silicone : irrégularités de l'éprouvette dues aux diverses ruptures des fibres, (b) Néoprène : fibres	

groupées, création d'une zone large au centre et (c) EPDM : fibres groupées avec zone large au centre	52
Figure 5-3 : Analyse visuelle des faciès de rupture. (a) EPDM/silicone : rupture cohésive avec la présence du renfort sur des deux faces de la matrice, (b) Néoprène : rupture cohésive et (c) EPDM : rupture cohésive	52
Figure 5-4 : Analyse visuelle des plaques composites (a) Néoprène, (b) EPDM et (c) EPDM/silicone, sortis du bain après une longue période d'immersion.	54
Figure A-1 : Schéma de fabrication (a) et emporte-pièce conçu sur mesure pour la découpe des éprouvettes (b).....	67
Figure B-1 : Température de transition vitreuse de la matrice (a) EPDM et (b) Néoprène, obtenue par analyse DSC.....	70
Figure B-2 : Température de transition vitreuse de la matrice silicone obtenue par analyse DMA.	71

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DMA	Analyseur dynamique thermomécanique
DSC	Calorimètre différentiel à balayage
EPDM	Éthylène-propylène-diène monomère
GPa	Gigapascal
LSR	Liquid silicone rubber
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MPa	Mégapascal
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (Téflon®)
RTV	Room Temperature Vulcanizing silicone
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>

LISTE DES SYMBOLES

<i>A</i>	Surface de l'échantillon
<i>C</i>	Facteur de correction pour le matériel utilisé
<i>C_p</i>	Capacité calorifique
<i>E</i>	Module d'Young (module élastique)
<i>E'</i>	Module de conservation
ε	Déformation
<i>F</i>	Force de traction
<i>L</i>	Longueur initiale de l'éprouvette de traction
<i>M_A</i>	Masse composite dans l'air

m_f	Masse après immersion
m_i	Masse avant immersion
M_{MA}	Masse matrice dans l'air
M_{MW}	Masse de la matrice hexadécane
M_w	Masse composite dans l'hexadécane
ρ_{air}	Densité de l'air
ρ_c	Masse volumique composite
$\rho_{hexa@T_0}$	Densité de l'hexadécane à la température de mesure
ρ_M	Masse volumique matrice
ρ_f	Masse volumique fibres
σ_u	Contrainte ultime
T_a	Taux absorption
Tg	Température de transition vitreuse
V	Volume éprouvette de traction
v_c	Volume du composite
v_f	Taux volumique de fibres
v_M	Volume de la matrice
v_v	Volume de vide dans le composite

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A – SCHÉMA EMPORTE-PIÈCE	67
ANNEXE B – DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE (T_g) DES ÉLASTOMÈRES	68
ANNEXE C – DÉTERMINATION DU TAUX VOLUMIQUE DE FIBRES DANS LES PLAQUES COMPOSITES	72

INTRODUCTION

Problématique générale

L'hydroélectricité est la principale source d'électricité au Canada. Elle y représente plus de 60 % de la production électrique [1] et 97 % de l'électricité renouvelable. L'ensemble des installations produit annuellement 355 TWh, ce qui positionne le Canada au 3e rang mondial [2]. Le Canada produit ce type d'électricité depuis 125 ans et la durée de vie des installations est en moyenne de 50 à 60 ans. En effectuant des maintenances régulièrement, il est possible de prolonger la durée de vie des centrales. Cependant après un certain temps, l'entretien ne suffit plus et il faut faire une remise à neuf, sachant qu'il est parfois plus économique de moderniser une centrale que d'en construire une nouvelle [3]. Généralement, dans les projets de réfection, seules les roues et les directrices sont remplacées car la modification de l'aspirateur (tuyau de sortie) demande un investissement important. L'objectif général des rénovations est de minimiser les modifications en génie civil et les délais d'intervention. En considérant le coût de l'énergie, une amélioration d'à peine 0,1 % du rendement permet de réaliser d'importantes économies. Ainsi, de nombreuses études sont menées pour tenter d'apporter des améliorations. Le cas de la Centrale hydraulique Chute-à-La-Savanne (Québec) a montré qu'une modification de la roue ainsi que des directrices a permis une amélioration de 6 % du rendement et une augmentation de 15 % de la puissance [4]. De telles modifications sont fréquentes, mais elles demandent de réaliser de nombreuses simulations numériques. Les changements apportés à l'aspirateur sont assez rares étant donné les coûts et la difficulté d'analyse par calculs. Le cas de la rivière de Daugava en Lettonie montre bien l'importance de l'ensemble roue - aspirateur au sein de la turbine. En changeant 3 roues de types Kaplan ainsi que les aspirateurs associés, la puissance de la turbine a pu être augmentée de 25 %. Cependant, l'ensemble de ces améliorations ne permet pas de moduler le fonctionnement de la turbine puisque la section de l'aspirateur reste fixe. Ainsi, suite aux avancées technologiques, il a pu être démontré numériquement par Alstom que l'ajout d'un élément modulable (membrane gonflable) sur les parois de l'aspirateur permettrait d'augmenter le rendement de la turbine. En effet, en ajustant la membrane gonflable, il serait alors possible de varier la section de l'aspirateur en fonction du flux d'eau et d'augmenter l'efficacité de la turbine tout en conservant les vieilles installations [5].

Objectifs

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est d'identifier des composites élastomères utilisables pour la conception d'une membrane gonflable immergée. Pour ce faire, différentes plaques composites ont été conçues à partir de matériaux répondant au cahier des charges. Elles ont ensuite subi des traitements de vieillissement dont l'impact a été évalué par le biais d'essais mécaniques et physiques.

Contexte du mémoire

Le consortium CReFaRRE (Consortium de Recherche en Fabrication et Réparation des Roues d'eau) composé, entre autres de l'École de Technologie Supérieure, l'École Polytechnique de Montréal, Hydro-Québec et d'Alstom Énergie & Transport Canada Inc., vise à apporter des solutions innovatrices pour la fabrication et réparation de turbines hydrauliques. Le projet présenté ici consiste à développer une membrane gonflable composite permettant de changer le point de fonctionnement de la turbine afin d'utiliser efficacement le potentiel hydraulique. Ce projet étant de grande envergure, ce mémoire ne couvre qu'une première partie de la recherche, à savoir l'identification des matériaux utilisables pour l'élaboration de la membrane immergée. Les résultats obtenus seront par la suite intégrés dans une démarche de conception.

Organisation du mémoire

Ce mémoire est divisé en sept chapitres. Le Chapitre 1 présente une revue de littérature englobant les divers aspects traités dans le cadre de ce projet. La rationnelle est présentée au Chapitre 2. Le Chapitre 3 aborde la méthodologie suivie pour la caractérisation des matériaux. Rédigé sous forme d'un article, le Chapitre 4 porte sur l'étude de composites élastomères soumis à des essais de vieillissement dans l'eau. Le Chapitre 5 constitue un complément méthodologique et de résultats. Une discussion générale sur l'étude menée est abordée au Chapitre 6. Finalement, le dernier chapitre donne les conclusions ainsi que quelques recommandations pour les travaux futurs.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

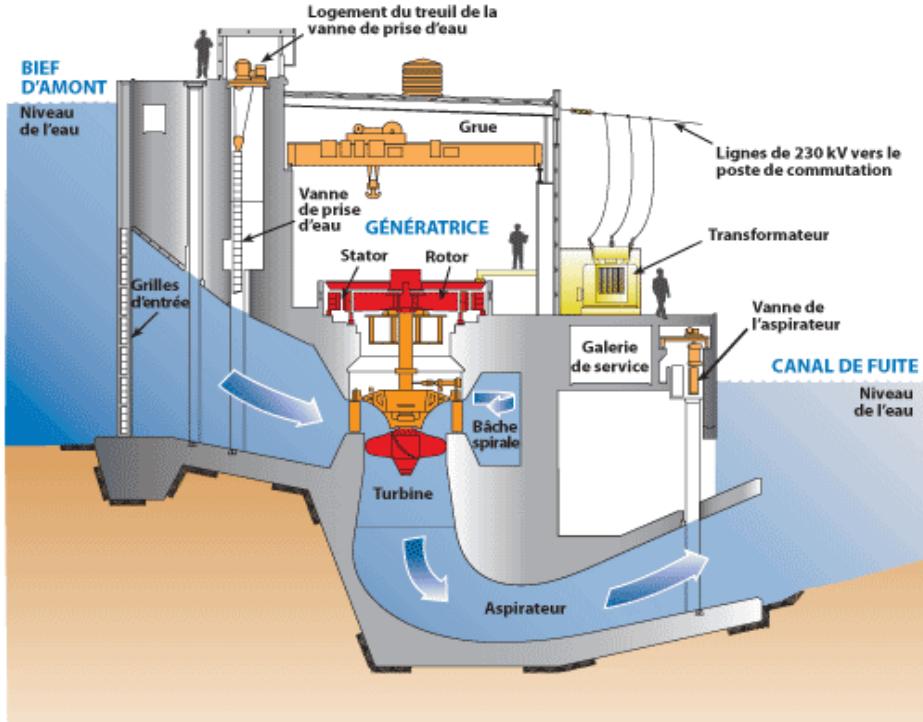
1.1 Optimisation d'une turbine hydraulique

1.1.1 Fonctionnement d'une turbine hydraulique

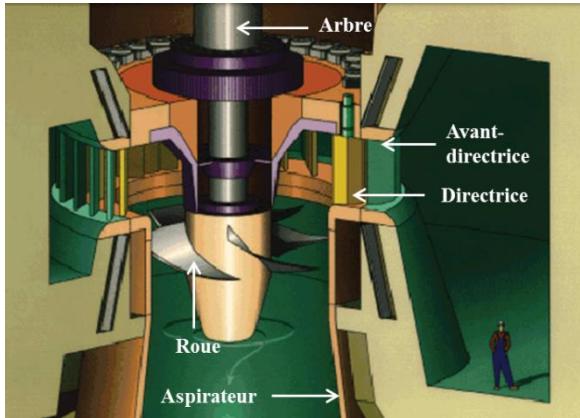
Le rôle d'une turbine hydraulique est de transformer l'énergie cinétique de l'eau en énergie électrique. La Figure 1-1 (a) représente une vue de coupe d'une centrale hydraulique caractéristique. Le principe de fonctionnement est le suivant : L'eau circule dans le tuyau de la conduite forcée une fois les vannes ouvertes. À la sortie de ce dernier, la roue de la turbine se met à tourner grâce à la force de l'eau. L'énergie cinétique de l'eau est alors transformée en énergie mécanique de rotation permettant ainsi d'entrainer le rotor de l'alternateur. Le mouvement du rotor dans le stator de l'alternateur transforme par la suite cette énergie mécanique en énergie électrique. Enfin, cette dernière est envoyée vers le réseau de distribution où un transformateur élève la tension du courant électrique produit par l'alternateur afin d'être transporté par des lignes de très haute tension.

La transformation de l'énergie hydraulique en énergie électrique est possible grâce à trois organes principaux constituant la turbine (voir Figure 1-1 (b)) :

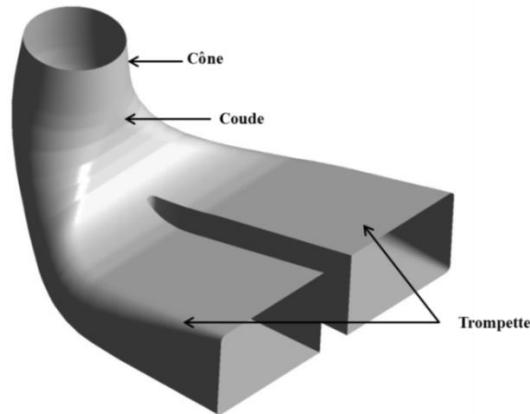
1. La roue, qui correspond à la partie tournante sur l'arbre, est composée d'augets ou de pales. Elle convertit l'énergie cinétique de l'eau en énergie mécanique. Le rendement maximum de la roue seule est de 0,6 (Limite de Betz).
2. La directrice permet de diriger le fluide et de contrôler sa mise en rotation, mais peut aussi servir de vanne de régulation du débit.
3. L'aspirateur sert à ralentir l'écoulement pour permettre une plus grande extraction d'énergie au niveau de la turbine. Comme le montre la Figure 1-1 (c), l'aspirateur est divisé en 3 parties. Le cône, situé juste après la roue, récupère la plus grande partie de l'énergie cinétique résiduelle. Par la suite, la section du coude réoriente l'écoulement à l'horizontale. Finalement, la trompette continue à ralentir l'écoulement tout en le dirigeant vers le cours d'eau.



(a)



(b)



(c)

Figure 1-1 : Schéma présentant (a) une vue de coupe d'une centrale hydraulique (Hydro Manitoba [6]), (b) composants d'une turbine [7] et (c) géométrie et composants d'un aspirateur [7]

1.1.2 Cahier des charges de la membrane gonflable

Afin d'optimiser le rendement des turbines hydrauliques actuelles, Alstom a proposé d'insérer une membrane gonflable [8] dans l'aspirateur devant respecter certains critères prévus dans le cahier des charges, notamment :

- S'adapter facilement à la structure existante.

- Être installée en position horizontale (habillage du fond de l'aspirateur) et en position verticale (habillage latéral de l'aspirateur).
- Avoir une forme concave-convexe afin de pouvoir être gonflée et dégonflée sans subir de déformation.
- Pouvoir être déployée et rétractée plusieurs fois par jour (2 à 5 fois).
- Adopter une forme gonflée avec une courbure différente et se rétracter suivant la courbure initiale (utilisation de plusieurs poches gonflables).
- Prendre une position d'équilibre statique lorsqu'elle est soumise à un écoulement en régime permanent.
- Être le moins encombrant possible en position rétractée et sans pli.

De prime abord, le matériau choisi doit répondre au cahier des charges suivant :

- Avoir une bonne flexibilité pour pouvoir adopter une position gonflée et dégonflée.
- Supporter les efforts de pression nécessaires au maintien de la membrane.
- Ne pas être détérioré par l'eau et avoir une longue durée de vie sous l'eau, en plus de nécessiter peu d'entretien pour limiter les arrêts qui engendrent des coûts importants.

Il s'agit donc de proposer un matériau pouvant garder une bonne flexibilité tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. De plus, il doit être facilement mis en forme dans une configuration 3D. La possibilité offerte par les matériaux composites de cibler des propriétés mécaniques bien précises par le choix d'un renfort et d'une matrice spécifiques, font d'eux d'excellents candidats pour cette application. Il est donc important de procéder à une analyse complète de la matrice, du renfort, de la qualité de l'interface afin d'évaluer leur influence sur les propriétés mécaniques et la durabilité de l'assemblage.

1.2 Matériaux composites élastomères

On retrouve les composites élastomères dans des applications aquatiques pour des barrages gonflables, des bateaux pneumatiques, des jupes d'aéroglisseurs, etc. Pour ces articles, la matrice est généralement un caoutchouc synthétique (élastomère) car on recherche la flexibilité, la souplesse et l'élasticité [9]. Le renforcement est généralement en polyamide ou polyester pour

des applications courantes et en verre E pour des applications nécessitant de meilleures propriétés mécaniques [10].

1.2.1 Matrice élastomère

1.2.1.1 Mise en forme des élastomères

L'élastomère est composé du polymère brut et d'additifs (charges et plastifiants). Sa mise en forme se fait par moulage, extrusion ou calandrage. À la fin de cette étape, le produit est considéré comme cru. Pour obtenir le produit final, il faut passer par l'étape de vulcanisation qui permet de relier chimiquement les macromolécules entre elles par des liaisons covalentes afin de rendre le matériau élastique et apte à subir de grandes déformations. Pour avoir lieu, la vulcanisation nécessite un apport d'énergie thermique, l'existence de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires et un agent de vulcanisation pouvant, ou non, s'y fixer [11]. Le degré de vulcanisation influence les propriétés physiques et mécaniques des élastomères, comme le montre la Figure 1-2.

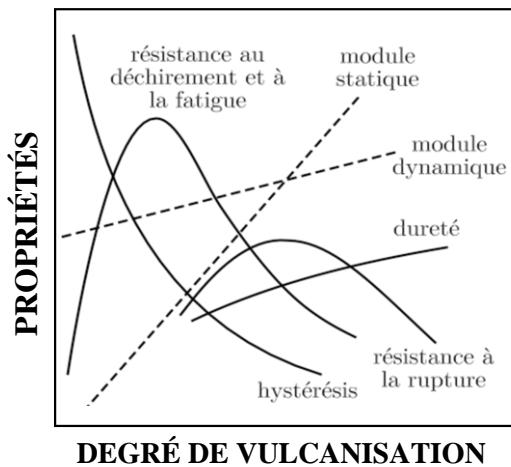


Figure 1-2 : Évolution typique des propriétés physiques et mécaniques en fonction du degré de vulcanisation des élastomères [12, 13].

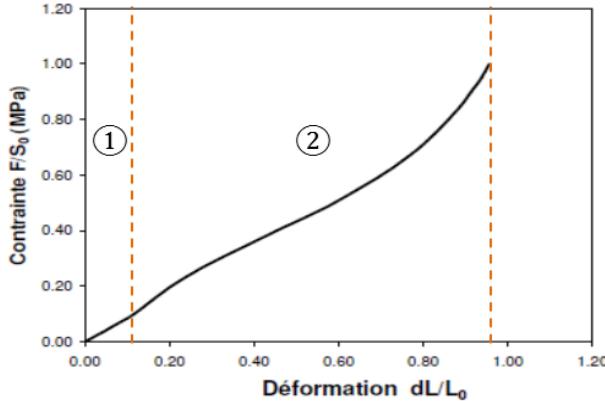


Figure 1-3 : Essai de traction uniaxiale représentant le caractère hyperélastique d'un élastomère silicone RTV 141 [14].

1.2.1.2 Comportement mécanique

De façon générale, les élastomères se caractérisent par un module d'Young (E) se situant autour de 1 à 20 MPa [15]. De plus, ils peuvent se déformer jusqu'à 1000 % avant de se rompre. La Figure 1-3 présente la courbe de contrainte-déformation d'un essai de traction uniaxiale d'un élastomère silicone RTV 141. Cette courbe peut être divisée en deux zones distinctes. La portion ① est définie pour une déformation inférieure à 10 % et la contrainte y est proportionnelle à la déformation. La portion ② débute au point d'inflexion et correspond au désenchevêtrement des macromolécules qui se déplacent dans le volume libre. La partie au-delà de la portion ② correspond aux grandes déformations et n'est pas représentée ici.

1.2.1.3 Comportement autour de la température de transition vitreuse (T_g)

En fonction de la température, un élastomère peut prendre deux états distincts séparés par une température de transition vitreuse (T_g). En dessous de la T_g , l'état est dit vitreux et se caractérise par un comportement élastique fragile. Au-dessus de la T_g , c'est l'état caoutchoutique pour lequel l'agitation thermique est suffisamment importante pour permettre aux chaînes de bouger librement. La T_g des élastomères est comprise entre -40 °C et -123 °C suivant leur microstructure et leur composition chimique [16]. Ainsi, pour des températures allant de 4 à 25 °C (gamme de température de l'eau des rivières), l'élastomère est dans un état caoutchoutique.

1.2.1.4 Applications et propriétés des élastomères

Pour les membranes de barrage gonflables, cinq types d'élastomères ont été référencés [17]. Il s'agit du caoutchouc naturel (NR), du styrène-butadiène (SBR), du polychloroprène (CR), de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) et du polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon). L'Hypalon est aussi très utilisé pour la conception de bateaux pneumatiques. Le polychloroprène (Néoprène, CR) est quant à lui utilisé pour les combinaisons de plongée alors que le silicone est connu pour les joints d'étanchéité. Le Tableau 1-1 présente quelques propriétés de ces élastomères.

Tableau 1-1 : Liste des propriétés (à température ambiante) de différents élastomères [18, 19].

Propriétés des élastomères vulcanisés								
			Caoutchouc naturel (NR)	EPDM	Hypalon (CSM)	Néoprène (CR)	EPDM/silicone	Silicone
Résistance Mécanique	Impact	Excellent	Bonne	Faible à bonne	Bonne	Moyenne	Faible à moyenne	
	Abrasion	Excellent	Bonne	Excellent	Bonne à excellente	Bonne	Bonne	
	Déchirement	Excellent	Moyenne	Bonne	Bonne	Moyenne	Bonne	
	Fluage	Excellent	Moyenne à bonne	Moyenne	Bonne	Moyenne à bonne	Moyenne à excellente	
	Traction (MPa)	~31	~17	~11	~11	10 à 17	~10	
Environnement	Eau	Excellent	Excellent	Bonne	Bonne	Excellent	Excellent	
Propriété	Thermique	T _g (°C)	-73	-65	-17	-43	-110	-127
	Autres	Prix (\$/kg)	20	18	18	16	20	30

Tableau 1-2 : Propriétés des principales fibres utilisées comme renforcement de membranes [20].

Type de fibre	Nylon (PA66)	Polyester (PES)	Verre E
Diamètre (µm)	20	15	15
Module E (GPa)	<5	<18	72
Contrainte ultime σ (MPa)	1000	1250	3400
Déformation (%)	20	15	4
Prix (\$/kg)	4	3	3

1.2.2 Renfort

Il existe de nombreux types de renforts qui peuvent être classés selon leur architecture (fibres courtes, mats, tricots, tissus, unidirectionnels). Pour une bonne stabilité dimensionnelle, une souplesse et une facilité de mise en œuvre, le tissu est la forme à privilégier [21]. Les fibres de verre présentent une structure céramique amorphe offrant une très grande rigidité. De plus, elles ont l'avantage de présenter une excellente résistance mécanique à la traction et avoir un coût relativement inférieur aux autres fibres hautes performances (Kevlar, carbone). Les fibres synthétiques en polyester et polyamide sont utilisées comme renforcement des membranes de barrages gonflables. Une fois traitées avec un promoteur d'adhésion, elles ont une excellente compatibilité avec le caoutchouc. Le Tableau 1-2 présente quelques propriétés de ces fibres.

1.2.3 Interface fibre-matrice dans un matériau composite

Les propriétés mécaniques d'un composite dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs (matrice, renfort), mais aussi de la qualité d'adhésion à l'interface [22, 23]. Cette adhésion est elle-même liée au type de liaisons formées (chimiques et/ou physiques [24, 25]) et à la capacité d'étalement de la matrice sur les fibres. Pour que l'adhésion ait lieu, il est nécessaire que la matrice imprègne les fibres. Ce phénomène est régi par des lois de thermodynamique [26] et un liquide (matrice) de faible tension superficielle mouillera facilement un solide (fibres) dont la tension de surface est élevée. Généralement, à cela s'ajoutent des considérations cinétiques puisque l'imprégnation doit être rapide. Ainsi, il faut que la viscosité de la matrice soit la plus faible possible, d'où la forte utilisation des résines thermodurcissables à faible masse molaire [27]. Dans le cas d'une matrice élastomère présentant une forte viscosité, le bon mouillage des fibres demeure un défi de taille. Un traitement chimique sur les fibres synthétiques, comme le RFL (Resorcinol Formaldehyde Latex) [28] peut alors permettre d'améliorer l'imprégnation. Les fibres de verre, elles, sont systématiquement recouvertes d'un ensimage composé d'un agent de couplage. Cet agent est un réactif capable de se lier chimiquement à une matrice organique avec la surface de la fibre de verre pour promouvoir l'adhésion [29]. Les agents de couplages les plus utilisés sont les silanes [21, 27].

La nature de l'adhésion obtenue à l'interface peut être évaluée qualitativement en analysant le comportement à la rupture de l'interface fibre matrice (fractographies d'échantillons).

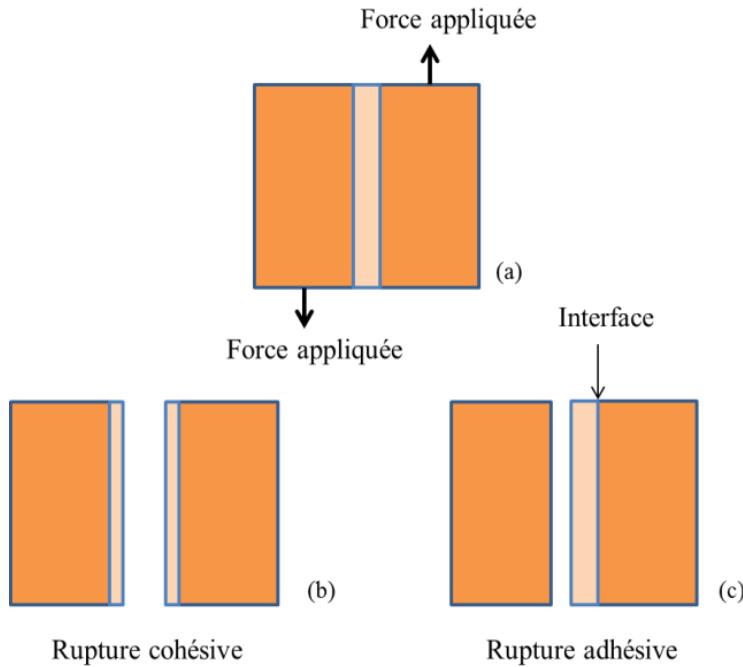


Figure 1-4 : Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive.

Pour ce faire, les échantillons rompus après un essai mécanique sont observés pour déterminer s'il y a eu une rupture cohésive ou adhésive [30]. Comme le montre la Figure 1-4 (b), la rupture cohésive est une rupture dans le matériau alors que la rupture adhésive (Figure 1-4 (c)) est une rupture à l'interface, aussi signe d'une faible adhésion.

1.3 Vieillissement

1.3.1 Vieillissement des élastomères et des polymères

Il existe deux catégories de vieillissement, le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique induit une modification de la composition et/ou de la configuration spatiale des macromolécules tandis que le vieillissement chimique produit une modification de la structure chimique des macromolécules (coupures de chaînes, création ou élimination de fonctions chimiques). Dans les deux cas, le vieillissement modifie les propriétés mécaniques des polymères et élastomères dans le temps. Ces modifications se font sans chargement appliqué et dépendent des conditions environnementales.

1.3.2 Vieillissement accéléré

Étant donné que le processus de vieillissement dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes, il est indispensable d'avoir recours à des essais de vieillissement accéléré. De plus, il faut savoir que le choix de l'essai de vieillissement est crucial car il conditionne la pertinence des résultats de l'étude. Afin que l'essai soit le plus représentatif possible de la réalité, il est primordial de respecter les règles suivantes :

- Accélérer les mécanismes de dégradation.
- Produire les mêmes mécanismes que ceux qui auraient eu lieu dans les conditions réelles d'utilisation.
- Ne pas produire de nouveaux mécanismes de dégradation qui n'auraient pas été mis en jeu en l'absence d'accélération.

Pour vérifier que les paramètres choisis pour l'essai répondent bien aux critères, il est nécessaire d'avoir en parallèle un matériau vieilli dans les conditions réelles d'utilisation [31-33].

Il existe de nombreux facteurs d'accélération et le plus utilisé est la température. Le vieillissement accéléré en immersion dans l'eau a été réalisé pour des composites thermodurcissables à des températures variant de 60 à 70 °C [34-36]. Certains auteurs ont étudié le vieillissement d'élastomères immergés à des températures variant de 50 à 100 °C [37], mais aucune étude n'a été publiée sur le vieillissement en immersion de composites à matrice élastomère.

Afin de suivre l'évolution du vieillissement, il est important de bien choisir l'indicateur représentant le mieux les propriétés d'usage du matériau et les mécanismes de dégradation. Dans la littérature, il existe une multitude d'indicateurs, comme la contrainte à la rupture [33, 38], la résistance au cisaillement interlaminaires [39], l'élongation à la rupture [40, 41] et la durée de vie en fatigue [40].

1.3.3 Effet du vieillissement en immersion dans l'eau

- Sur les élastomères

Les élastomères ont généralement une excellente tenue au vieillissement sous l'eau [42]. Par exemple, les résultats de l'étude de vieillissement de Malek et Stevenson [43] ont démontré la conservation des propriétés physiques d'un caoutchouc naturel vulcanisé ayant été immergé dans

l'eau de mer pendant 42 ans. Aussi, l'étude de Davies [33] a montré que le vieillissement naturel pendant 5 ans en eau de mer d'un caoutchouc polyuréthane n'avait conduit à aucune modification de ses propriétés mécaniques en traction. Cependant, ces conclusions ne peuvent pas être transférables à l'ensemble des élastomères. En effet, Le Saux [44] a montré que l'hydrolyse de la silice accélérerait la dégradation du polychloroprène. De plus, étant donné que la plupart des élastomères sont amorphes, l'espace entre les chaînes est important comparé à la taille des molécules d'eau. Ils peuvent donc absorber de l'eau et gonfler. Ce gonflement peut se traduire par une augmentation de la masse et du volume du caoutchouc, mais il peut aussi provoquer la détérioration physique et mécanique de propriétés du matériau, comme une diminution de la résistance [45]. Divers paramètres peuvent influencer le gonflement, comme la structure chimique et la composition de l'élastomère, le solvant, la taille et la forme des pièces, la température ou encore la présence de charges [46, 47]. Aussi, il peut y avoir de la plastification, dépendamment de la présence de groupes polaires dans le polymère. Dans ce cas-ci, les groupes polaires se lient préférentiellement avec les molécules d'eau, entraînant une rupture des liaisons entre les chaînes et une augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires. Cela conduit à une diminution de la rigidité et donc des propriétés mécaniques.

- **Sur les fibres de verre**

La présence d'oxydes alcalins dans les fibres de verre les rend sensibles à l'eau du fait que ces composants sont hydrolysables. De ce fait, le lessivage des oxydes alcalins à la surface de la fibre de verre produit des microcraquelures qui induisent une concentration de contraintes et diminuent leur résistance de manière irréversible [35]. Néanmoins, lorsque les fibres sont protégées (au sein d'un matériau composite), les attaques chimiques se produisent alors rarement, même après immersion sous l'eau. Toutefois, certains auteurs ont observé que pour des matériaux composites fibres de verre-résine thermodurcissable immergés dans l'eau à haute température, la dégradation de ces matériaux était d'abord attribuable à la détérioration de la fibre par hydrolyse [48, 49].

- **Sur les composites élastomères**

Contrairement aux composites thermodurcissables relativement bien documentés, il est difficile de trouver des études sur le vieillissement en immersion de composites à matrice élastomère. Cependant, certaines constatations faites pour les composites thermodurcissables peuvent être transférables aux composites en général et donc aux composites élastomères. C'est le cas de la

perte d'adhésion entre les fibres et la matrice [50, 51]. Elle peut être attribuable à un faible état d'adhésion initial et à un gonflement différentiel. Ce dernier phénomène mène au développement de contraintes importantes à l'interface du composite. Ainsi, lorsque l'adhésion est insuffisante, ces contraintes peuvent facilement entraîner une décohésion et l'apparition de vides à l'interface. Lorsque le matériau est immergé, la pénétration de l'eau est alors favorisée et la baisse des propriétés mécaniques est encore plus accentuée [52, 53].

Aussi, dans des cas très particuliers, comme pour les bateaux en composites, il peut avoir une dégradation par osmose avec l'apparition de bulles (cloques) entre deux couches d'un stratifié [54, 55].

1.4 Absorption d'eau

L'absorption d'eau dans les composites se fait par diffusion à travers les micro-espaces et micropores, ou encore par capillarité le long de l'interface fibre-matrice [56].

De façon générale, les caoutchoucs n'absorbent qu'une petite quantité d'eau, mais certains facteurs tels que les conditions d'exposition (température, environnement), la nature chimique de l'élastomère et son taux de vulcanisation peuvent augmenter cette quantité [57, 58].

De nombreuses études ont été menées sur l'absorption et la diffusion de l'eau à travers le caoutchouc [46, 59, 60]. L'étude de Pillai [61] a montré que le Néoprène avait absorbé plus de 200 % d'eau distillée en seulement 20 jours d'immersion à 60 °C. Ce phénomène est attribuable à la présence d'oxydes de zinc et de magnésium dans le système de vulcanisation [62] car ils présentent une affinité avec l'eau. Par opposition, le taux d'absorption du silicium se situe autour de 0,05 % [63].

1.4.1 Suivi d'absorption d'eau

L'absorption d'eau par les élastomères se caractérise par une prise de masse au cours du temps. Le processus est décrit par la Figure 1-5. La première partie de la courbe, entre 0 et 5 jours, dépend du coefficient de diffusion de l'eau dans l'élastomère [64]. Au bout d'un certain temps (après 30 jours ici), il y a une stabilisation (équilibre avec l'environnement).

La température a une forte influence sur la cinétique d'absorption. En effet, plus la température est élevée, plus l'absorption initiale est rapide et plus le plateau de saturation est atteint rapidement [65]. L'absorption d'eau est déterminée suivant la formule suivante :

$$\text{Taux absorption (\%)} = \frac{w_t - w_0}{w_0} \quad (1.1)$$

où w_0 est le poids de l'échantillon sec (avant immersion) et w_t le poids de l'échantillon mouillé au temps t .

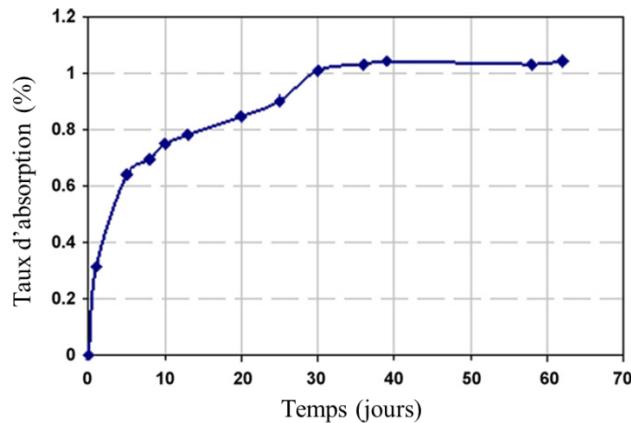


Figure 1-5 : Taux d'absorption d'un silicone de type LSR pour une exposition dans l'eau à 70 °C [66].

CHAPITRE 2 RATIONNELLE

Ce chapitre présente une analyse rationnelle de la revue de littérature ainsi que des objectifs du présent projet de recherche. En premier lieu, la revue de littérature a mené à l'identification des points suivants :

- Il existe des élastomères performants en milieu aquatique qui sont fréquemment utilisés pour l'élaboration des membranes de barrages gonflables.
- Pour le renforcement des membranes, les renforts synthétiques sont généralement utilisés.
- Les élastomères ont un module d'Young relativement faible (1 à 20 MPa) comparativement aux fibres de verre E (72 GPa).
- Lors de la mise en forme, la forte viscosité de la matrice élastomère peut rendre l'imprégnation des fibres par la matrice difficile et avoir pour conséquence des propriétés mécaniques faibles.
- Le facteur d'accélération utilisé pour le vieillissement accéléré à l'eau est la température. Celle-ci varie de 50 à 100 °C pour les élastomères.
- L'évolution du vieillissement peut être suivie par divers indicateurs, dont l'essai de traction qui est le plus simple à mettre en œuvre.
- Le fort taux d'absorption d'eau de la matrice peut provoquer un gonflement différentiel menant à une décohésion de l'interface fibre-matrice du composite.
- Il existe des données de vieillissement accéléré sous l'eau pour des élastomères purs et des composites thermodurcissables, mais aucune pour des composites élastomères.

Selon le cahier des charges établi en collaboration avec les experts d'Alstom et d'Hydro Québec, le matériau recherché devait avoir une bonne résistance à la fatigue, à l'abrasion et aux impacts, supporter des efforts de pression, avoir une certaine flexibilité et une durée de vie d'au moins 25 ans sous l'eau. Suite à l'analyse du Tableau 1-1, quatre matrices élastomères ont été sélectionnées pour leurs performances, leur prix et leur disponibilité. L'EPDM a été choisi car il présentait de bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à l'eau. Le silicium offrait l'avantage de posséder une grande inertie à l'eau et des propriétés mécaniques élevées. L'EPDM/silicium associait les propriétés des deux élastomères tout en ayant un coût de revient plus faible que le

silicone pur. Enfin, le Néoprène avait l'avantage d'avoir de bonnes propriétés mécaniques avec un coût de revient relativement faible.

Ces élastomères ont été renforcés par une couche de tissu en fibre de verre E pour améliorer les propriétés mécaniques. Certaines plaques composites ont eu un agent de couplage sur leur renfort afin d'améliorer l'adhésion à l'interface. Un traitement hydrophobe au Téflon® a été appliqué sur la couche externe de certaines plaques en silicone. Le but était de limiter l'absorption d'eau afin de préserver l'état d'adhésion à l'interface.

L'ensemble des plaques a été soumis à des traitements de vieillissement sous l'eau pendant plusieurs mois. Par la suite, les performances de ces plaques ont été évaluées via trois indicateurs qui sont l'observation de l'interface fibre-matrice, l'évolution des propriétés mécaniques et des tests d'absorption d'eau. Ces essais semblaient les plus pertinents étant donné que la principale cause de dégradation des composites sous l'eau provenait de l'interface (section 1.3.3) et que celle-ci était intimement liée aux propriétés mécaniques et au taux d'absorption. Corréler ces trois indicateurs permettait, de ce fait, d'être le plus représentatif des phénomènes ayant lieu lors d'une immersion dans l'eau d'un composite élastomère.

Dans l'optique d'identifier des composites élastomères viables pour l'élaboration de la membrane gonflable, l'objectif principal a été divisé en sous-objectifs spécifiques :

1. Mettre en place une procédure de vieillissement accéléré pour des composites à matrice élastomère.
2. Développer une méthodologie de tests pour ces matériaux vieillis en immersion dans l'eau.
3. Décrire et comprendre les mécanismes de vieillissements sous l'eau des composites élastomères afin d'évaluer leurs performances.
4. Sélectionner le ou les meilleur(s) candidat(s) en fonction du cahier des charges.

Le travail de recherche effectué pour répondre à ces objectifs est essentiellement contenu dans le Chapitre 3 et l'article scientifique présenté au Chapitre 4. Ils présentent la méthodologie employée ainsi que les résultats de l'étude du comportement sous l'eau des composites élastomères.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

3.1.1 Matrices

Les matrices utilisées dans le cadre de ce projet proviennent des deux compagnies québécoises (Rolltech et *Engineering Research and Flow Technology for Composites* (ERFT)). Elles ont été achetées sous forme de feuilles non vulcanisées. La dureté de ces feuilles était *shore A 60* (dureté standard) avec une épaisseur de 3,2 mm (1/8"). Cette épaisseur était la plus faible disponible sur le marché et a été retenue afin d'obtenir un taux de fibre suffisamment élevé dans le composite.

3.1.2 Renforts

Les renforts utilisés pour la fabrication des plaques composites étaient deux tissus en fibres de verre E, dont un qui possédait un traitement avec un agent de couplage de type silane. Les tissus avaient une armure toile (*plain weave*) avec un ratio trame/chaîne (%) de 50/50. Le choix de ces renforts a été motivé par leur structure. Afin de garantir une continuité de la matrice, il était nécessaire d'opter pour un tissu ajouré et de faible épaisseur (Figure 3-1) permettant à la matrice de passer à travers le renfort lors de la mise en forme.

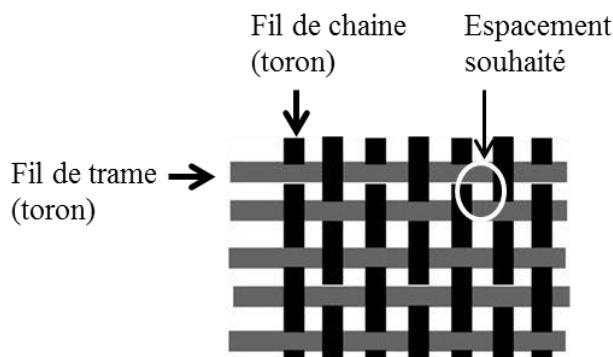


Figure 3-1 : Exemple de renfort armure toile. Mise en évidence de l'espacement entre les torons.

3.1.3 Forme des plaques composites

Les plaques composites ont été mises en forme par des sous-traitants spécialisés dans la fabrication de caoutchoucs renforcés. La procédure de fabrication consistait à placer une couche de renfort entre deux feuilles de caoutchouc non vulcanisées, comme le montre la Figure 3-2 (a). Par la suite, l'ensemble a été simultanément compacté sous presse dans un moule à haute température afin d'obtenir la forme finale. Il est à noter que la forme des plaques composites a été spécialement élaborée de sorte que le renfort ne soit pas en contact direct avec l'eau. Ceci permettait de limiter l'infiltration d'eau par capillarité au niveau de l'interface (Figure 3-2 (b)). Les dimensions ont été choisies pour permettre à la fois l'adaptation aux bains de vieillissement et l'obtention d'un minimum de trois éprouvettes afin d'assurer la reproductibilité des tests. La Figure 3-3 présente un exemple des différentes plaques fabriquées.

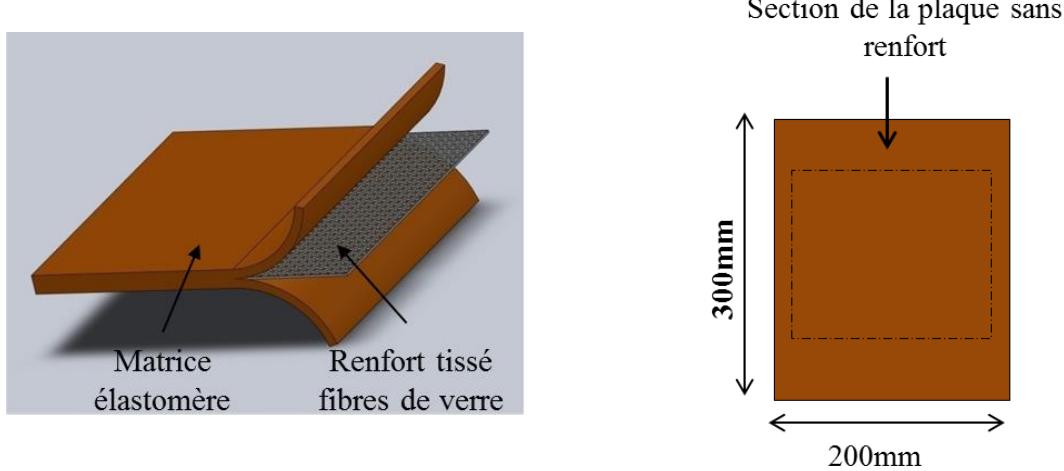


Figure 3-2 : Schématisation de la mise en forme des éprouvettes. (a) Dessin 3D d'une plaque composite fabriquée. (b) La plaque est constituée de deux parties : la partie centrale avec le renfort et les bords sans renforts.

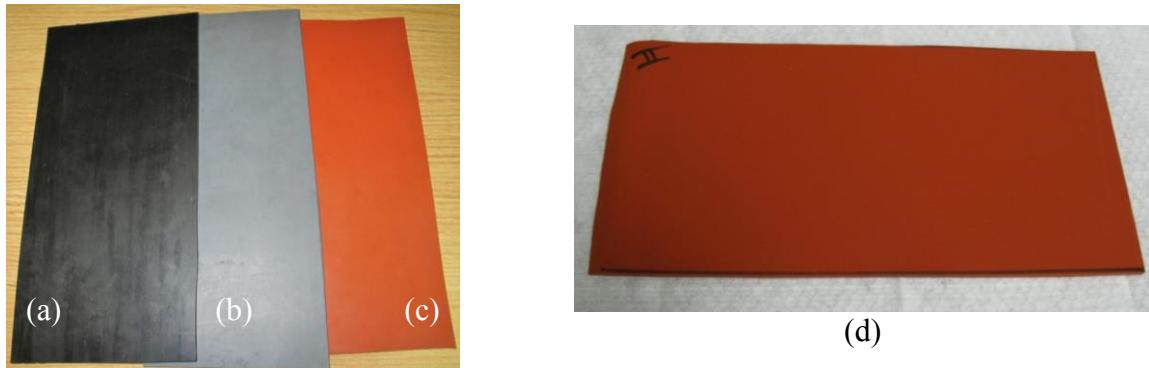


Figure 3-3 : Plaques composites fabriquées. (a) Néoprène, (b) EPDM, (c) EPDM/silicone et (d) silicone.

3.2 Plan d'expérience

Un plan d'expérience a été élaboré tel que représenté à la Figure 3-4. Le Tableau 3-1 présente la désignation utilisée pour les plaques composites dans le plan d'expérience.

Un total de 56 plaques a été fabriqué afin d'évaluer leurs performances sous l'eau. Six ont été caractérisées après fabrication et ont servi de référence (matériaux non vieillis). Trois plaques ont été immergées dans le bain de vieillissement à température ambiante (21 °C). Enfin, les 47 autres ont été immergés dans le bain de vieillissement accéléré (85 °C). Les propriétés mécaniques des différentes plaques ont été évaluées à l'aide d'un essai de traction où le module d'Young (E) et la contrainte ultime (σ_u) ont été déterminés. Leur évolution a été suivie en caractérisant les plaques suite à des périodes d'immersion variant de 14 à 365 jours pour celles issues du bain de vieillissement à 85 °C et au bout de 365 jours pour celles du bain de vieillissement à 21 °C. Les détails sur la fréquence de prélèvement sont donnés au Chapitre 4.

Les tests d'absorption d'eau ont été réalisés sur des éprouvettes spéciales provenant du bain de vieillissement accéléré. Leurs dimensions et formes sont présentées au Chapitre 4. La période de prélèvement pour ce test était identique à celle des plaques caractérisées mécaniquement. Enfin, l'analyse de l'interface fibre-matrice au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur les plaques non vieillies et sur celles vieillies à 85 °C. Il est à noter que les essais mécaniques et les mesures du taux d'absorption d'eau ont aussi été réalisés sur des échantillons d'élastomères purs obtenus à partir de la partie non renforcée des plaques composites (Figure 3-2 (b)).

Tableau 3-1 : Désignation des plaques composites.

Désignation	Plaque composite
1	EPDM + renfort (E_R)
2	Silicone + renfort (S2_R)
3	EPDM/silicone + renfort (ES_R)
4	Néoprène + renfort (N_R)
5	Silicone + Téflon® + renfort traité (S_R _{treated})
6	Silicone + Téflon® + renfort (S1_R)

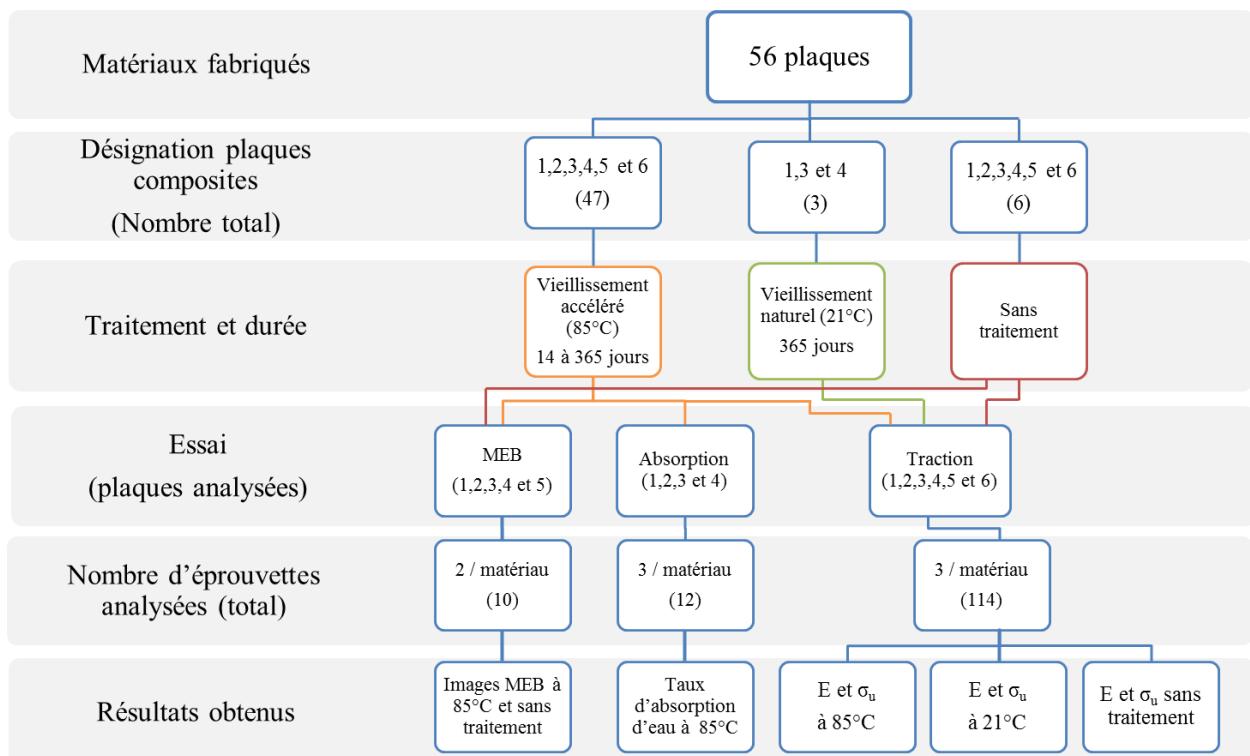


Figure 3-4 : Plan d'expérience du projet.

3.3 Mise en place des bains de vieillissement

3.3.1 Bain de vieillissement accéléré

Un bain thermostaté avec couvercle (VWR Scientific modèle 1245) a été choisi pour la réalisation des essais de vieillissement accéléré. Les dimensions de ce bain étaient de 300 x 500 x 150 mm (largeur x longueur x hauteur) et il pouvait contenir 21 L d'eau. Une telle contenance permettait la disposition de l'ensemble des plaques dans un seul contenant. Afin d'optimiser la place dans le bain, et pour faciliter les prélèvements, un compartiment de rangement en acier inoxydable a été spécialement conçu (Figure 3-5 (b)). Une température de 85 °C a été choisie pour le test de vieillissement accéléré. Celle-ci se situait dans la gamme des températures utilisées pour les essais de vieillissement sur les élastomères (section 1.3.2). De plus, comme cette étude était basée sur la comparaison, même si le matériau était soumis aux pires conditions, on cherchait ici le matériau le plus performant.

Afin de limiter l'évaporation d'eau, le bain a été fermé hermétiquement à l'aide d'un joint d'étanchéité (Figure 3-5 (a)). Un système de pompe avec flotteur et relais a été mis en place (Figure 3-5 (c)) pour contrôler le niveau d'eau dans le bain. La Figure 3-5 (d) présente la configuration du bain de vieillissement accéléré.

3.3.2 Bain de vieillissement à température ambiante

La mise en place d'un bain de vieillissement à température ambiante a servi de base comparative. Afin de recréer l'environnement dans la turbine, un contenant en plastique opaque (Figure 3-6) avec un couvercle hermétique ont été sélectionnés. L'ensemble des plaques est resté immergé pendant 365 jours à température de pièce (environ 21 °C). L'eau utilisée était une eau de synthèse recréant l'eau de la Rivière aux Outardes où la membrane gonflable sera immergée. Cette eau était changée tous les mois car l'eau est circulante dans la turbine.

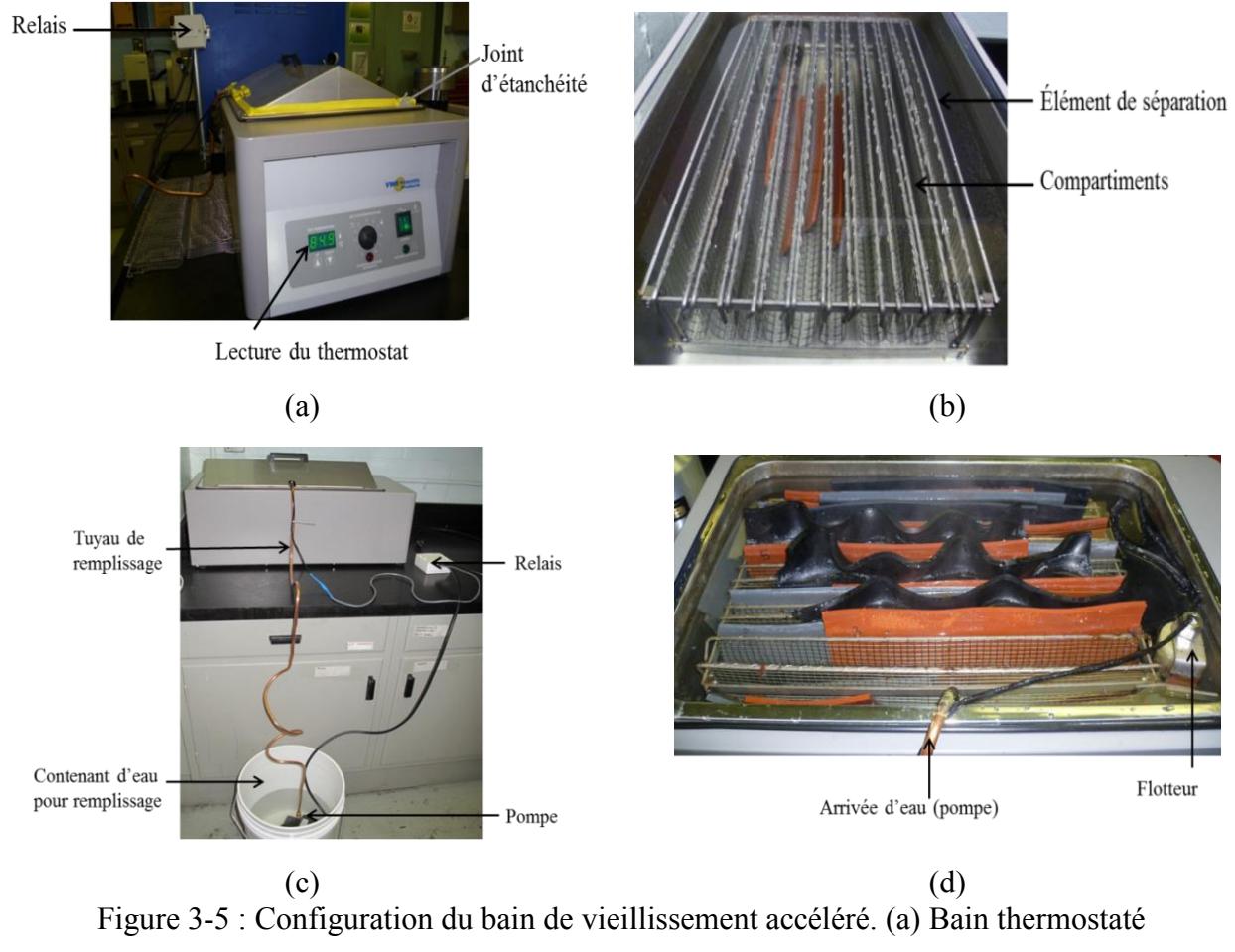


Figure 3-5 : Configuration du bain de vieillissement accéléré. (a) Bain thermostatisé hermétiquement scellé avec un joint d'étanchéité. (b) Grilles de séparation pour l'organisation du bain. (c) Montage avec relais et pompe de remplissage automatique. (d) Organisation du bain de vieillissement avec les plaques composites à analyser.

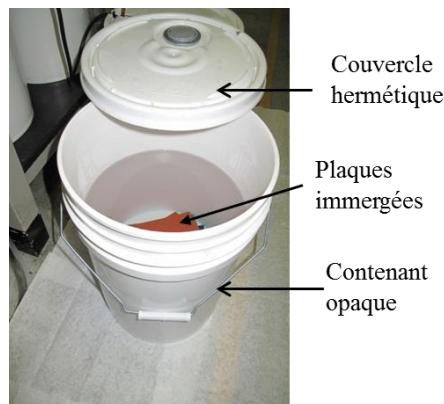


Figure 3-6 : Bain de vieillissement à température ambiante.

3.4 Essai de traction

Comme il n'existe pas de norme propre aux composites à matrice élastomère, des normes ASTM pour les composites plastiques ont été adaptées. L'idée a donc été de combiner les deux normes suivantes:

- ASTM D3039/D3039M-08 *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* [67].
- ASTM D412-06 *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension* [68].

La différence entre ces deux normes est la vitesse à laquelle l'essai de traction est réalisé. Le composite thermodurcissable est rigide et il a un comportement élastique lorsqu'il est sollicité en traction. La vitesse du test doit alors être lente (2 mm/min selon la norme ASTM D3039) afin d'observer ces phénomènes. D'un autre côté, l'élastomère peut supporter de grandes déformations et la norme ASTM D412 suggère une vitesse de 100 mm/min afin de réaliser un essai dans un délai raisonnable et limiter les effets de relaxation. Dans le cas d'un composite à matrice élastomère, si le test avait été réalisé à 2 mm/min, la durée de l'essai aurait été trop longue pour aboutir à la casse complète de l'éprouvette. D'un autre côté, si une vitesse de 100 mm/min avait été utilisée, la portion linéaire de la courbe n'aurait pas été précise étant donné que la fréquence d'échantillonnage était limitée. Il a donc été décidé d'utiliser une vitesse représentative de la déformation d'une membrane en réelle. Une telle membrane aurait une dimension d'environ 10 m de longueur et serait gonflée 4 ou 5 fois par jour, soit 1 fois chaque 5 heures. Pour être réaliste, la membrane devrait être gonflée en moins de 5 minutes. Ainsi, pour une déformation maximale de 2%, la vitesse de déformation serait d'environ 50 mm/min. Cette vitesse a donc été utilisée pour la caractérisation des composites élastomères et des caoutchoucs purs.



Figure 3-7 : Photo du banc de traction (a) MTS INSIGHT équipé de mors de traction mécaniques et (b) mise en place de l'éprouvette dans les mors.

La machine utilisée est une machine électromécanique MTS INSIGHT (Figure 3-7 (a)). Il était possible d'utiliser deux types de cellules de charges (1 kN et 50 kN) qui sont adaptables en fonction des applications. L'erreur de mesure était approximativement de 1 % pour une charge de plus de 50 N. Des mors mécaniques ont été utilisés afin de réaliser les essais de traction. La Figure 3-7 (b) montre une éprouvette positionnée dans les mors. Le contrôle de la machine se faisait par l'intermédiaire du logiciel TestWork 4. Les contraintes et déformations ont été calculées à partir des lectures de la cellule de force et du déplacement de la traverse, respectivement. Les déformations ont été calculées à l'aide du déplacement de la traverse car il n'a pas été possible de coller des jauge sur des éprouvettes humides et les extensomètres disponibles au laboratoire glissaient sur les échantillons testés.

Les dimensions des éprouvettes, les formules utilisées pour calculer la déformation et la contrainte, ainsi que les résultats sont présentés au Chapitre 4.

3.5 Élaboration d'une procédure de collage des talons sur les éprouvettes

Après des essais de traction menant à la rupture des éprouvettes dans les mors, il a été décidé d'utiliser des talons selon la norme ASTM D3039 afin d'assurer une meilleure répartition de la contrainte appliquée sur l'échantillon. Pour ce faire, il a fallu développer une procédure de collage suffisamment robuste afin d'effectuer des tests de traction reproductibles. Étant donné

que les échantillons à analyser étaient initialement immersés dans le bain de vieillissement, il était important de trouver un adhésif polymérisant à température ambiante et dans un délai très court (quelques minutes) afin d'éviter l'assèchement de l'éprouvette.

Les essais préliminaires ont été réalisés sur les éprouvettes en silicium car c'était l'élastomère le plus difficile à coller [24]. Différents essais ont été réalisés en faisant varier le type de colle, d'apprêt et de papier de verre utilisés, en tenant compte des compatibilités chimiques et de l'ancrage mécanique. Après chaque collage réalisé, la qualité de l'adhésion a été évaluée succinctement par l'intermédiaire d'un essai de traction. L'objectif principal de cette étape était d'obtenir la reproductibilité de l'essai de traction. Après plusieurs itérations, une procédure de collage a été développée et est présentée au Chapitre 4.

3.6 Test d'absorption d'eau (suivi gravimétrique)

Les éprouvettes étaient référencées et pesées à l'aide de la balance Sartorius CP 225D précise à $\pm 0,1$ mg, puis immergées dans le bain de vieillissement accéléré pendant une durée variant de 14 à 365 jours. Une fois la première période d'immersion passée, les éprouvettes étaient extraites, essuyées puis pesées avant d'être de nouveau soumises aux conditions de vieillissement. La méthodologie de l'essai a été guidée par la norme ASTM D471-12 *Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids* [69]. La procédure d'essai détaillée ainsi que les résultats obtenus sont présentés au Chapitre 4.

3.7 Analyse au Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Des éprouvettes de 10 mm x 10 mm ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce fait sur mesure (Annexe A) afin d'obtenir une coupe nette. Une telle découpe était nécessaire pour assurer une analyse précise et reproductible. Elle permettait aussi d'éviter les effets d'ombrage lors de la prise d'images. La face à visualiser a été recouverte d'un dépôt d'or pour améliorer la conductivité. Les éprouvettes ont par la suite été déposées dans la chambre d'analyse du MEB pour observer l'interface fibre-matrice. Un voltage de 15 kV combiné à un courant de 1 nano Ampère a été utilisé pour la prise d'images.

CHAPITRE 4 ARTICLE: COMPARATIVE STUDY OF ELASTOMER-FIBER REINFORCED COMPOSITES SUBJECTED TO ACCELERATED AGING IN WATER

A. Favre, E. R. Fosting, M. Lévesque, E. Ruiz (2013). Cet article a été soumis au journal scientifique *Composite Part B* en date du 5 mars 2013.

4.1 Abstract

This work focus on the study of the hydrothermal aging of fiber reinforced rubber composites. Physical and mechanical properties of different rubber composites were studied as well as their influence with aging conditions. Four rubber matrices were used (EPDM, silicone, EPDM/silicone and Neoprene) to make composites samples reinforced with glass fibers. Accelerated aging in water was performed using a hot tub under controlled temperature during few months. The decrement of mechanical properties was linked to water infiltration and degradation of the fiber-matrix interface. After six months of accelerated aging, some samples present an important deviation from original properties while others keep nearly homogeneous properties in time.

Keywords: A. Glass fibres; A. Polymer-matrix composites (PMCs); B. Environmental degradation; D. Mechanical testing.

4.2 Introduction

Flexible composites, such as elastomer fiber reinforced composites are widely used in automotive industry for tires, timing and transmission belts. They have also recently found innovative uses in water applications, such as inflatable dams and boats and various underwater engineering applications. For these applications the matrix is generally a synthetic rubber and the reinforcing phase is a glass fiber fabric. Since these materials are expected to operate several years in water environment, their durability must be guaranteed. However the long term behavior underwater of such materials is still not well understood. Indeed, if the seawater aging of thermoset composites has been widely investigated [31, 33, 36, 70], very few studies focused on elastomeric composites made from thermoplastic matrix with a small addition of rubber [71, 72] and valuable scientific researches dedicated to fiber reinforced composites with pure rubber matrix are scarce. Some studies examining the water aging of neat elastomer shown that they are usually not degraded underwater [32, 42, 73], as confirmed by the investigation of Malek and Stevenson [43], where a vulcanized natural rubber immersed for 42 years in sea-water showed a conservation of its physical properties. Durability of neat elastomer was also confirmed by Winkelmann et al. [57] and Gent [74] who observed in their study the long term durability underwater of some elastomer components. However this conclusion cannot be used for composite materials with rubber matrices since the performance of this type of composite depends not only on the rubber matrix, but also on the fibers and more importantly on the fiber-matrix interface. For example, the presence of hydrolysable alkali oxides makes glass fibers water sensitive since the removal of these oxides induces micro cracks leading to stress concentration and strength degradation [35]. Therefore, the rubber matrix water intake will have a significant effect on the composite's strength. In the investigation of Pillai [61] dealing with the water absorption of vulcanized polychloroprene (CR), it was reported that this material absorbed more than 200 % of distilled water after 20 days at 60 °C. This high amount of water absorbed was explained by the presence of zinc and magnesium oxides found in rubber curing system. Moreover given that the mineral fiber does not absorb water contrary to rubber matrix; differential swelling and development of high stress at the fibre-matrix interface can be expected. These internal stresses, combined or not with external loading, can promote fiber-matrix

debonding [75]. Therefore, given the inorganic nature of glass fibers, they are usually covered with a coupling agent layer to improve fiber-matrix adhesion [32].

In most of the cases, the deterioration of composite materials under watery or wet conditions is the consequence of the absorption and transport of water by diffusion inside the imperfections of the matrix, such as micro-space and pores, or by capillarity along the interface fiber-matrix [56]. Since the degradation process, referred herein as aging, is characterized by slow degradation kinetics, it is necessary to use accelerated testing procedures to determine the lifetime of these materials. For water aging, the accelerating factor is generally the temperature [76]. In the case of elastomers some researchers immersed samples in water having temperatures ranging from 50 to 100 °C [37]. Thereafter, the influence of aging could be followed by measuring the failure stress [33], the interlaminar shear strength [39], the elongation at failure [40, 41] or the fatigue life [40]. In general the main technique employed is the tensile strength [38, 77] because the test can be performed easily. Aging testing procedures for thermoset composites are relatively well documented in the literature. However, to author's knowledge, there exist no published works where the influence of water aging on the mechanical properties of glass reinforced composites with pure rubber matrix has been studied. Consequently, no dedicated experimental procedure has been reported for these specific materials under these conditions.

In parallel, the water absorption test (gravimetric analysis) is often carried out to investigate the influence of water uptake on mechanical properties. It has been shown that the quantity of water absorbed by an elastomer is linked with exposure conditions (temperature, duration), the elastomer nature and its degree of vulcanization [57, 58].

The main purpose of this study was to understand the influence of accelerated aging underwater on the mechanical properties of fiber reinforced rubber composites. An experimental procedure dedicated to these materials was developed for rubber composites made from ethylene propylene diene monomer (EPDM), silicone, EPDM/silicone and polychloroprene (Neoprene) matrices and E-glass fabric. A total of 6 composite materials were aged and analysed. A list of rubber composites studied on this work is presented in Table 4-1.

Table 4-1: List of rubber composites studied in this work.

Reinforcement	Name	Matrix
E-Glass fabric untreated (type A)	E_R	EPDM
	ES_R	EPDM/silicone
	N_R	Neoprene (Polychloroprene (CR))
	S1_R	silicone + PTFE treatment
	S2_R	silicone
E-Glass fabric treated (type B)	S1_R treated	silicone+ PTFE treatment
unreinforced	E_U	EPDM
	ES_U	EPDM/silicone
	N_U	Neoprene

Accelerated aging was performed by immersing the sample in water at elevated temperature. The evolution of properties was monitored by measuring the tensile modulus, tensile strength, and the water absorption of samples over time. Furthermore scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the quality of the fiber-matrix interface before and after water aging.

4.3 Experimental procedures

The rubber composites studied in this work were reinforced by two types of E-glass-fabrics. The fabric referred to type B had undergone chemical surface treatment to improve the fiber-matrix interface quality whereas type A had no treatment. The two E-glass reinforcements were plain weave fabrics with 50:50 weight ratios in the wrap and weft directions.

Four rubber matrices namely ethylene propylene diene monomer (EPDM), silicone, EPDM/silicone and polychloroprene (Neoprene) were investigated. Originally, these matrices consisted of unvulcanized sheets with a nominal thickness of 3.2 mm. The final shape of the rubber composite was obtained by compressing one layer of E-glass fabric between two sheets of unvulcanized rubber and cured at high temperature. The resulting sample thickness was 4 mm. Figure 4-1 (a) shows the design of rubber composites with the reinforcement placed between two sheets of rubber. A schematic view of the final shape of the composites is presented in Figure 4-1

(b). Composite panels of 300 mm x 140 mm (length x width) were manufactured from which three samples for tensile testing were cut as presented in Figure 4-1 (c). In order to obtain identical dimensions, the 3 samples were cut simultaneously using a specifically designed die cutter and a press. This cut was necessary to ensure the reproducibility of the tensile test.

A surface treatment with Polytetrafluoroethylene (PTFE) was applied on some silicone matrices to make the composite material hydrophobic.

Two aging baths were built; one bath was heated and the second one was kept at room temperature. The water used was prepared by diluting different salts with the following concentrations: NaHCO_3 (5.377 g/L), CaCl_2 (4.925 g/L), MgSO_4 (4.560 g/L), KHCO_3 (1.802 g/L) and FeSO_4 (0.832 g/L). This synthetic water has the same composition as the river in Quebec.

The heated bath contained non-renewed water maintained at 85 °C. The water was not changed in order to allow continuous aging at constant temperature. The size of the bath was 300 x 500 x 150 mm (width x length x height) and contained 21 L of water. In order to control the water level into the bath, a system composed of a float, a relay and a pump was setup as shown in Figure 4-2. The aging test conditions are described in Table 4-2.

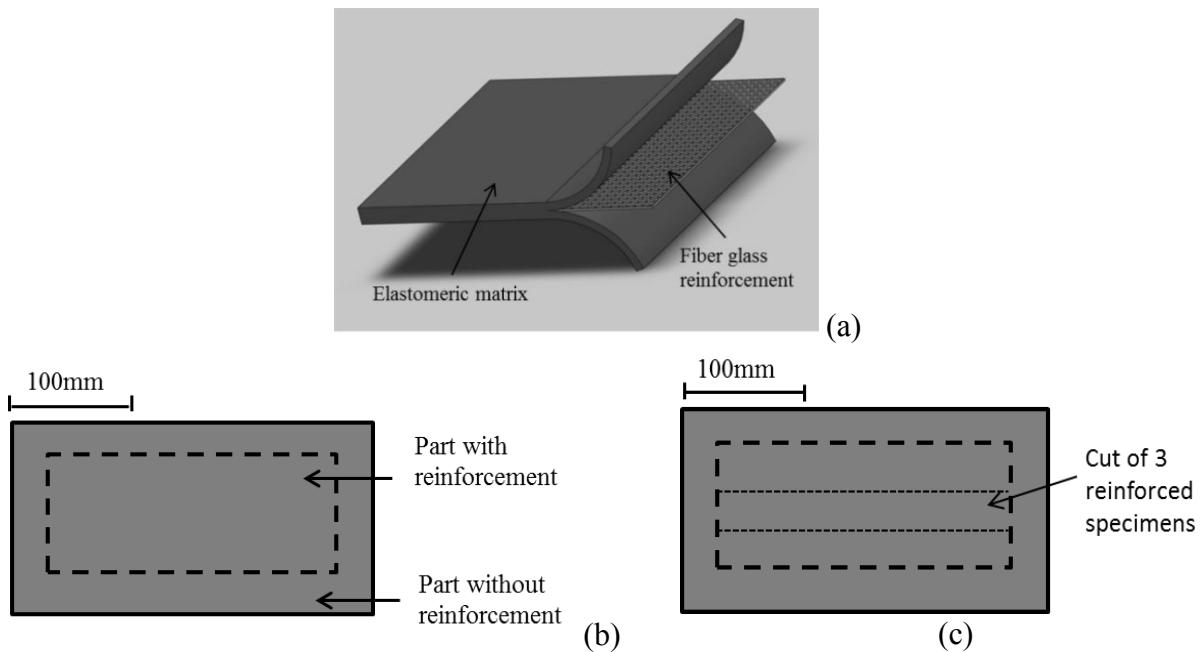


Figure 4-1 : Design of sample panels. (a) 3D drawing of rubber composites. (b) Schematic view of composite plate for aging test with isolated edges. (c) Illustration of the 3 reinforced specimens obtained after the cut.

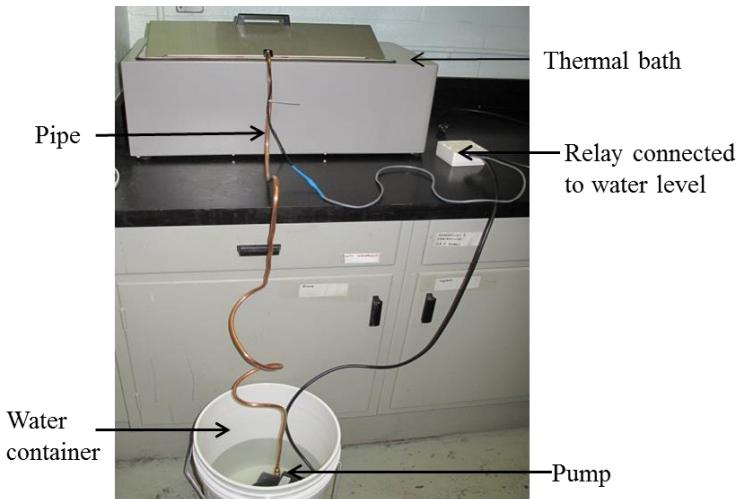


Figure 4-2 : Aging bath showing water level control.

Table 4-2 : Aging test conditions.

Temperature (°C)	Sampling periods for measurements (days)								
21	0 ————— 364								
85	0	14	47	75	102	132	222	293	364

The non-heated bath contained 15 L of artificial river water kept at room temperature (about 21 °C). For this bath, the water was changed every month in order to avoid bacterial proliferation. Composite panels were removed from the bath and tested after 365 days of aging. These tests were performed as a comparison basis for the accelerated testing.

Three characterization tests were performed in order to analyse the effect of water aging on the rubber composites. First, scanning electron microscopy (SEM) was used to qualitatively analyse the fiber-matrix adhesion. Specimens were investigated using JEOL JSM840 SEM with a 15kV electron source combined with an electric current of 1 nano-ampere. Dried samples were cut using the die cutter and the cross section was coated with a thin layer of gold to increase the

conductivity. SEM images were taken before and after aging to assess the change at the fiber-matrix interface.

Water absorption was quantified with a gravimetric analysis. The measurement of the weight gained by the aged specimens was conducted using a Sartorius CP 225D balance with a precision of $\pm 0.1\text{mg}$. Three composite samples of dimensions $80 \times 80 \text{ mm}$ were obtained from one panel as represented Figure 4-3. These samples were especially designed to avoid manufacturing variability and direct contact of the reinforcement with water. Samples were then immersed into the water bath maintained at 85°C . The samples were periodically removed from the bath; the surface of the specimens was dried with an absorbent paper, weighted immediately and immersed again until the next sampling. Water absorption was determined for composites (fabric reinforced materials) and neat elastomer (unreinforced materials). The methodology of this test was inspired by the ASTM standard D471-12 [69]. To ensure repeatability, three specimens were tested and the mean value was calculated. Water absorption was evaluated according to:

$$\text{Water absorption (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (4.1)$$

where W_0 is the weight of the dry specimen and W_t the weight of the wet specimen at time t .

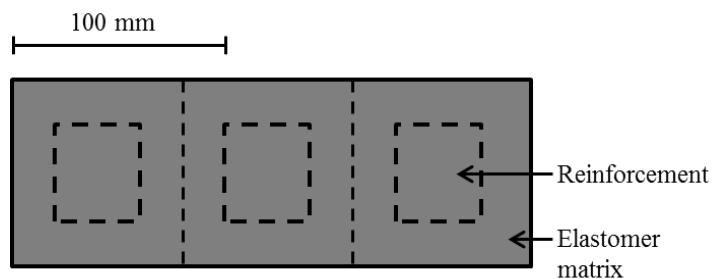


Figure 4-3 : Schematic view of sample for water absorption test.

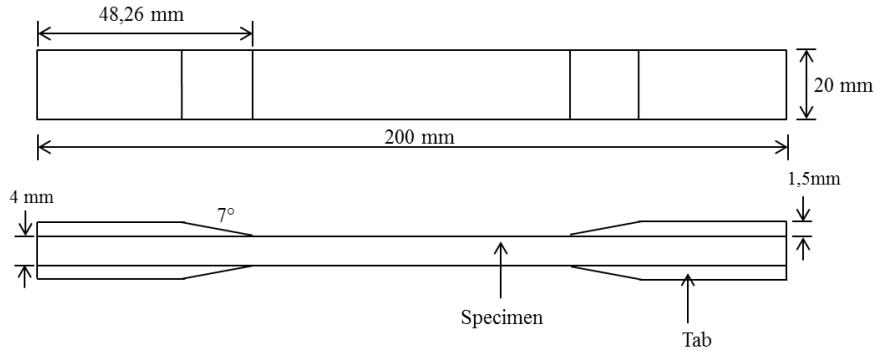


Figure 4-4 : Geometry of tensile specimen with tabs.

Finally, tensile tests were performed on an MTS INSIGHT testing machine equipped with mechanical grips and a 50 kN load cell. This machine was used in order to determine the Young's modulus (E) and the ultimate strength (σ_u) of each sample. The specimens had a rectangular shape with the dimensions of 10×200 mm. To avoid stress concentration near the grips, glass/epoxy tabs were bonded on sample ends. These tabs were defined according to the ASTM standard D3039 [67] and were manufactured from a laminated plate made of continued glass fibers ($v_f = 60\%$) and epoxy resin (G10/FR4). Figure 4-4 shows the shape and dimensions of the tensile specimens. A dedicated procedure was developed to bond the tabs on the wet rubber composites. One constraint of the technique was that it had to be relatively quick in order to avoid sample drying. Moreover the bonding procedure had to be robust enough to validate the tensile tests and to obtain repeatable results. Due to the low surface tension that characterizes rubbery materials, the following procedure was made to ensure proper adhesion. After removing from the aging bath, the composite plates were cut to obtain three rectangular specimens. The ends of the specimens were sanded on a length of 50 mm using a 80 grit sandpaper and cleaned with isopropyl ethanol. Tabs were sanded and cleaned as well using the same sandpaper. Secondly, a primer (Loctite 770) was applied on the sanded ends of the specimens and on the tabs. Then, cyanoacrylate glue (Loctite 389) was applied on tabs which were subsequently bonded on the specimen ends. This procedure was repeated for each end. After bonding all the tabs on the sample ends, the assembly was gripped in a clamp for 1 minute in order to increase the bonding strength. This bonding procedure was timed at 45 min for three tensile samples, which was deemed quick enough to prevent sample drying.

The tensile tests were conducted at room temperature with a cross-head speed of 50 mm/min and with an initial jaw separation of 104 mm. Strain (ε) was computed from the cross-head displacement (ΔL) and the initial length (L_0) according to:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.2)$$

and stress was computed from the load cell readings according to:

$$\sigma = \frac{F}{V} \times (L + \Delta L) \quad (4.3)$$

where F was the strength measured from load cell, V the volume of the sample, L the initial length of the sample and ΔL the cross-head displacement. Equation (4.3) supposes that elongation of all materials was done at constant volume.

Young's modulus was determined from experimental data by calculating the slope of the straight-line portion of the stress-strain diagram by the least squares. The linear portion was defined as the zone before the breakage of fibers (from 0.5 to 2 % strain).

4.4 Results

4.4.1 Microstructural observations

In order to assess the quality of fiber-matrix interface, observations were made by scanning electron microscopy (SEM). Figure 4-5 shows the scanning electron micrographs of the cross section of different composite samples before aging and for two different magnifications. Figure 4-5 (a) shows two fiber tows surrounded by the rubber matrix. It can be seen that the fiber glass tows were not completely impregnated, mainly due to the high viscosity of the matrix. Consequently, the adhesion was considered as peripheral since only the external row of fibers was impregnated with the matrix. A 50 μm magnification of the edges of the tows is presented on Figure 4-5 (b). It can be seen that for all the studied composites, the fibers are less impregnated when moving from the edge to the middle of the tow. It was also noted that only Neoprene composites possessed a weak adhesion at the interface with clearly noticed debonding areas (Figure 4-5 (2.b))

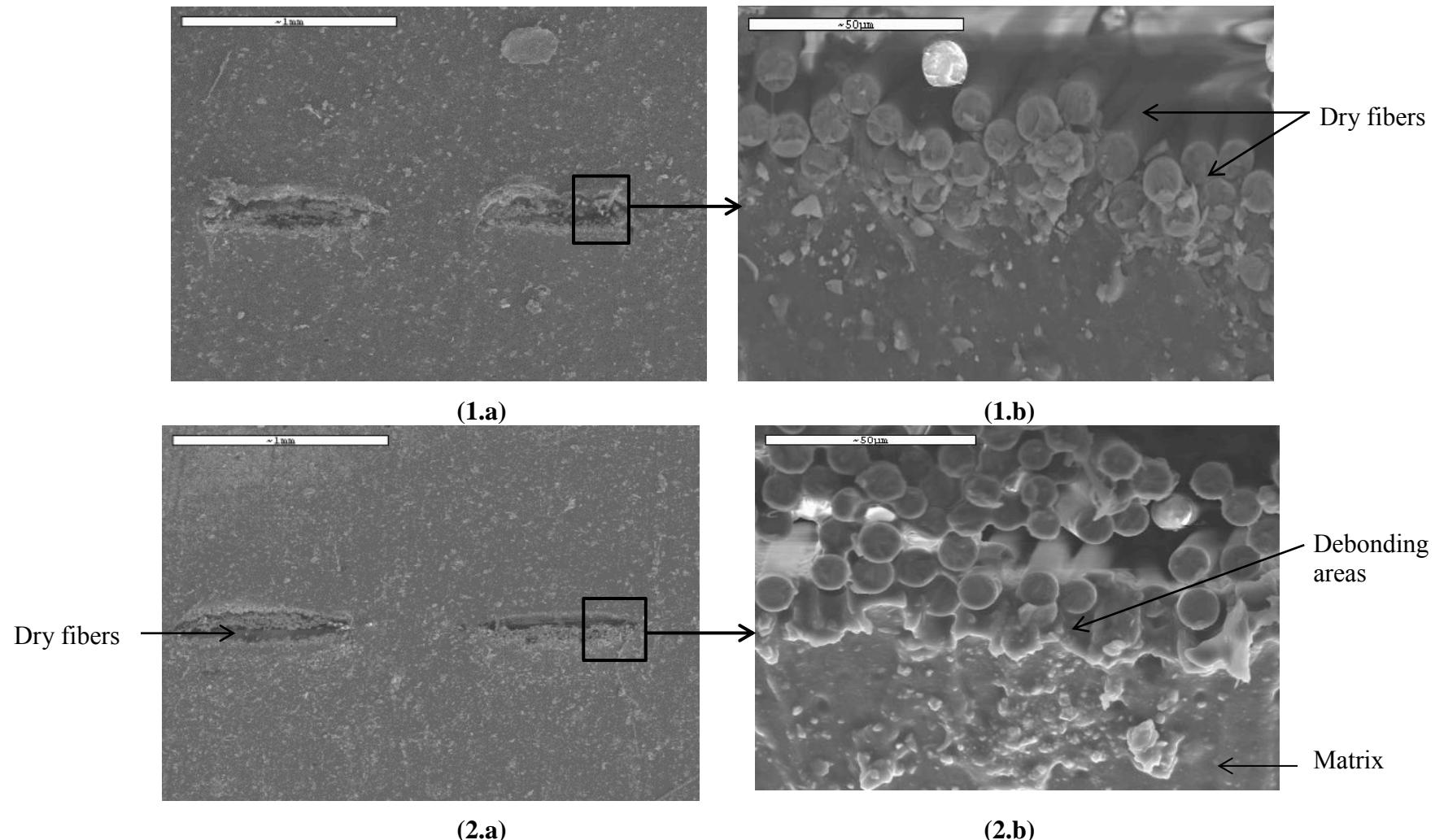


Figure 4-5 : SEM micrographs showing the fiber-matrix interface for unaged composite (1) EPDM/silicone (ES_R) and (2) Neoprene (N_R).

4.4.2 Water absorption

Figure 4-6 illustrates the water absorption percentages of tested materials as a function of aging periods (days) in water at 85 °C. The mean values of 3 samples are presented with error bars indicating standard deviations.

It can be seen that water absorption steadily increases with increasing immersion time up to approximately 133 days for EPDM composite (E_R) and 200 days for EPDM/silicone (ES_R) and Neoprene (N_R) before reaching an equilibrium. This plateau represents the maximal amount of water that the material can absorb and corresponds to the saturation level. The saturated weight varied from one composite material to another, around 0.35 % for silicone (S2_R), 15 % for ES_R, 27 % for E_R and up to 160 % for Neoprene (N_R). Figure 4.6 (a) shows an increase of errors bars after 150 days for EPDM composite suggesting variability for both the manufacture process and the material itself. Moreover, it can be observed that Neoprene composite shows a slight decrease of mass. This can be explained by the reaction of some components of this rubber with water.

A direct comparison of water absorption between reinforced and unreinforced materials is shown on Figure 4-7. EPDM and EPDM/silicone exhibited a relatively similar amount of water absorption for reinforced and unreinforced samples (see Figure 4-7 (a) and Figure 4-7 (b)). However, for Neoprene and silicone, it appeared that the presence of reinforcement increased significantly the water absorption rate (see Figure 4-7 (c) and Figure 4-7 (d)). The mass loss observed for silicone is potentially related to the reaction with water but this analysis is outside of the present study.

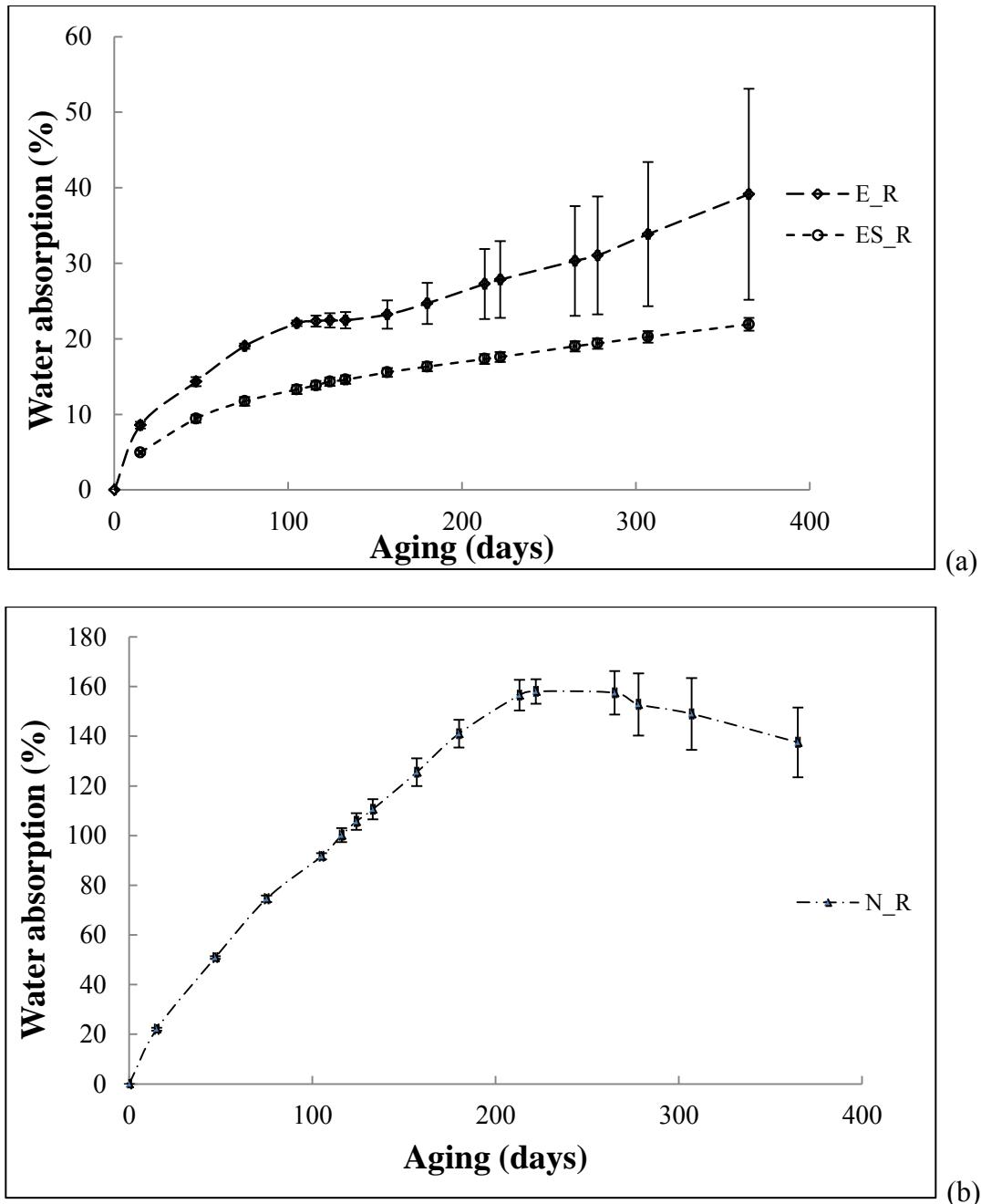


Figure 4-6 : Water absorption after immersion in water at 85 °C for E_R and ES_R (a) and for N_R (b).

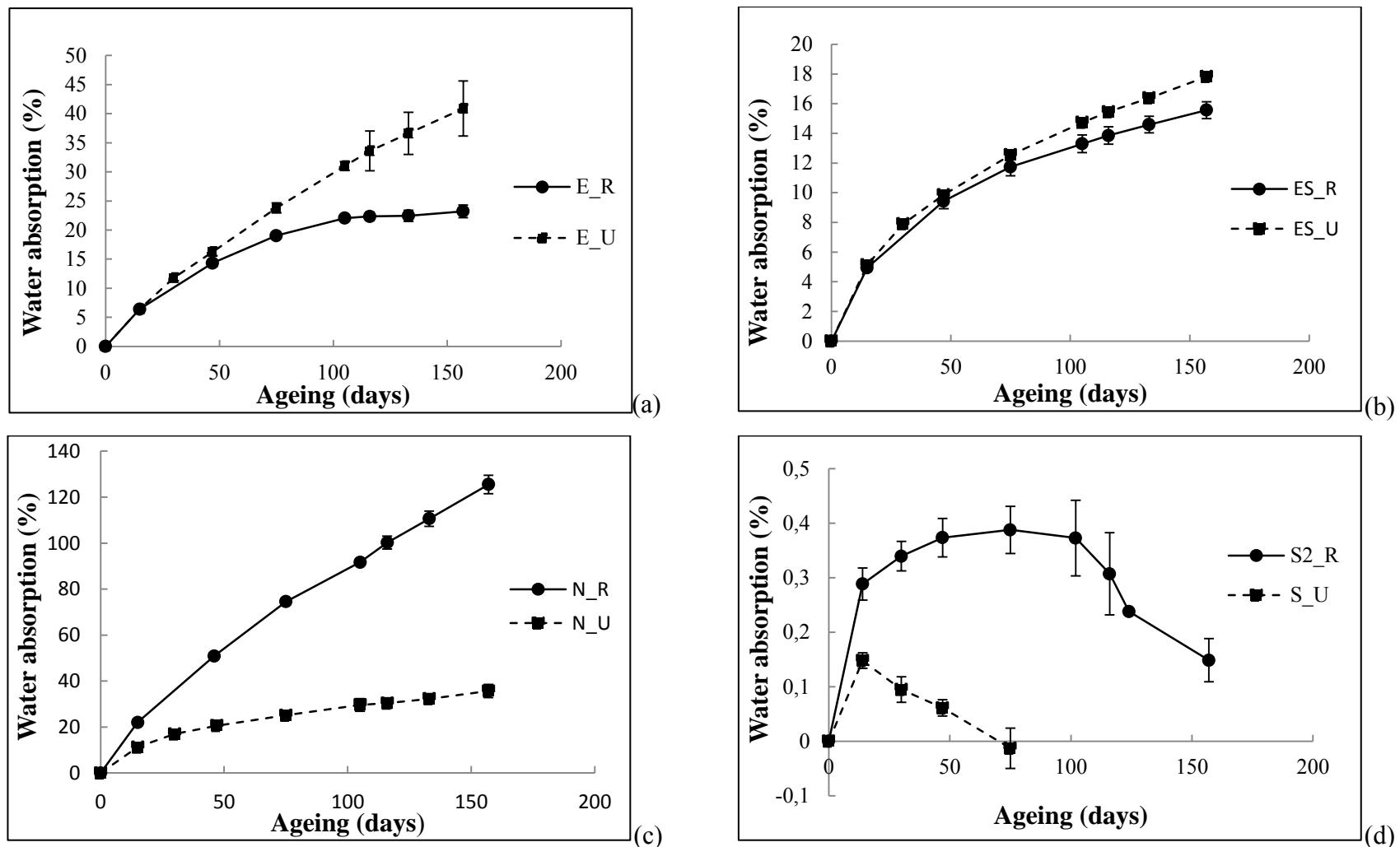


Figure 4-7 : Water absorption after immersion in water at 85 °C for reinforced and unreinforced composites (a) EPDM (E_R and E_U). (b) EPDM/silicone (ES_R and ES_U). (c) Neoprene (N_R and N_U) and (d) silicone (S2_R and S_U).

4.4.3 Tensile properties

4.4.3.1 Evolution of the Young's modulus with aging

Figure 4-8 illustrates the general trend of the Young's modulus for different aging periods in water at 85 °C compared to 365 days of aging at room temperature. The average and the standard deviations were obtained from three tested samples. The graphs were normalized with respect to the higher value for confidentiality purposes.

It can be seen that each rubber composite material reacted differently in a water environment. EPDM composites (E_R) analyzed after 102 days of immersion at 85 °C showed very different mechanical properties when compared to the other samples of the same material. The value of the Young's modulus after 102 days of aging was about 8 times smaller than the one of the sample tested after 222 days of immersion. This important variability could be attributed to the manufacturing process and/or the material itself and its full investigation was outside the scope of this study. Nevertheless the decreasing trend was still present after 365 days of accelerated aging. For EPDM/silicone (ES_R) and Neoprene (N_R) composites, a sharp decrease of Young's modulus with the increasing of immersion time was observed. Generally, a loss of stiffness after 365 days of accelerated aging was noted for E_R (-14 %), ES_R (-68 %) and N_R (-88 %). The aging of silicone matrix composites shows an opposite trend compared with other materials by exhibiting an increase of +25 % (S1_R_{treated}) and +11 % (S2_R) after 47 days. These results will be discussed later in section 4.5. After 222 days of accelerated aging, silicone composites (S1_R and S2_R) showed a slight decrement of 6 % by comparison with the previous value, but their properties were still higher than the unaged composite.

Referring to Figure 4-9 it can be seen that the impact of aging on neat rubber was less dramatic since it led to a stiffness decrease of 3 % for E_U, 49 % for ES_U and 36 % for N_U after 293 days of water immersion at 85 °C. The tensile test also showed that the modulus of neat rubber was about 20 times smaller than the reinforced composites. This result was expected given the high modulus of glass fiber reinforcement.

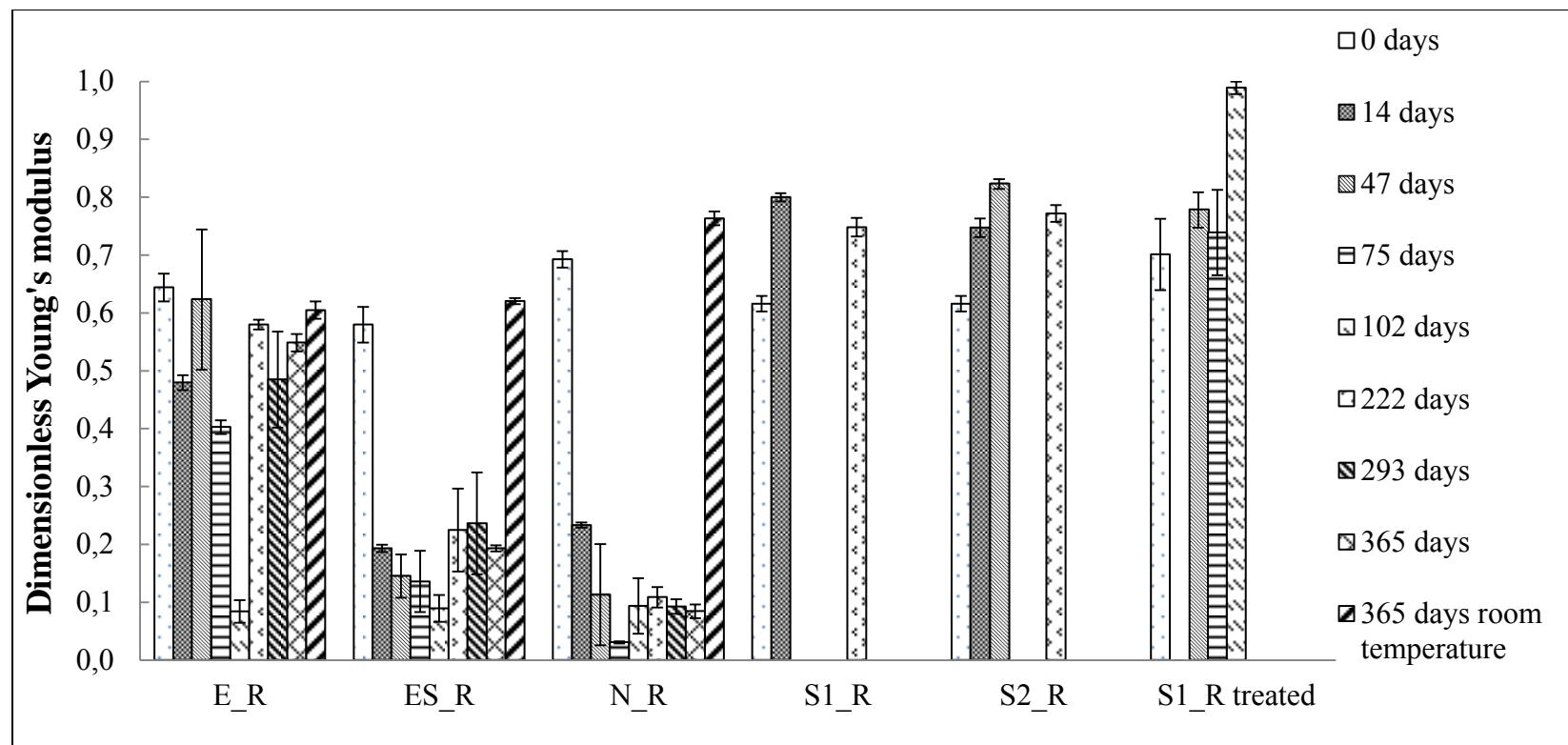


Figure 4-8 : Influence of aging in water at 85 °C on the Young's Modulus of (a) different rubber composites respectively EPDM, EPDM/silicone, Neoprene, silicone (S2_R), silicone with PTFE (S1_R) and silicone with treated reinforcement (S1_R_{treated}).

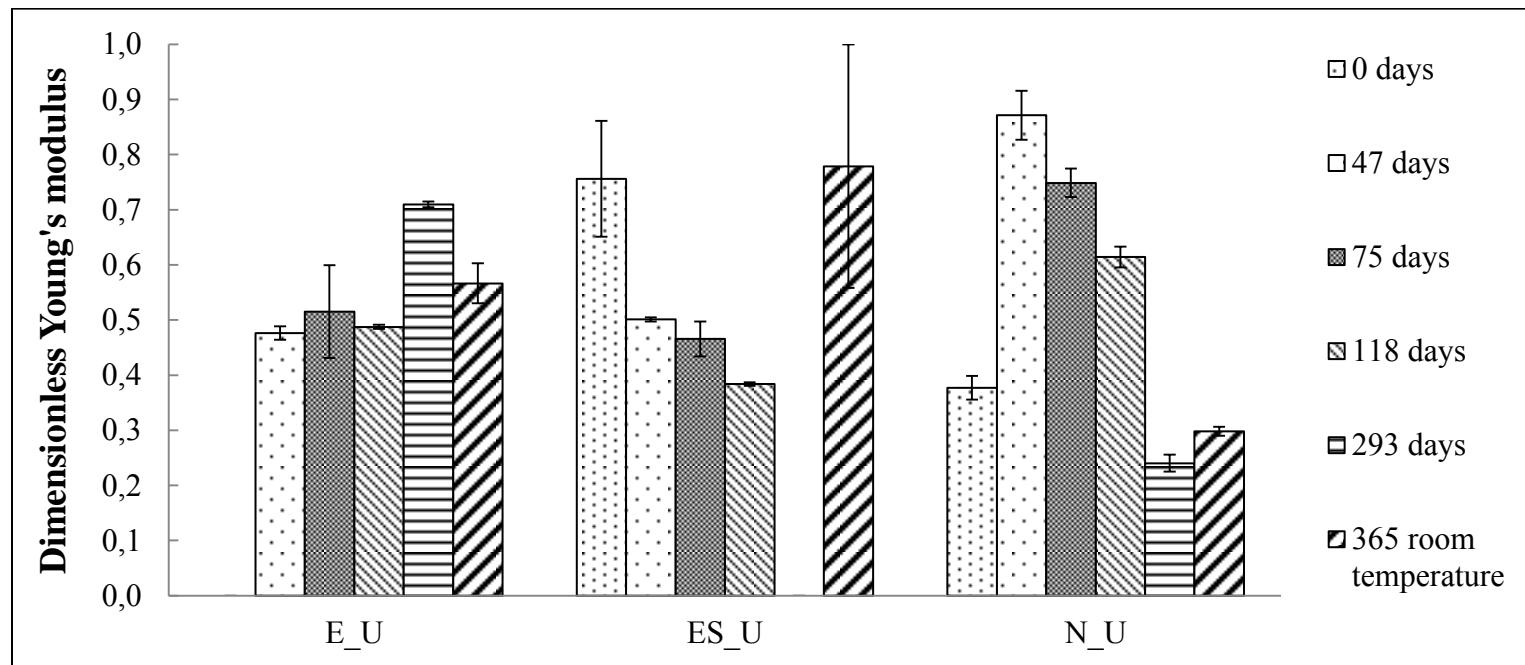


Figure 4-9 : Influence of aging in water at 85 °C on the Young's Modulus of unreinforced rubbers.

4.4.3.2 Impact of water aging on ultimate stress

Figure 4-10 shows the evolution of the failure stress of reinforced materials with accelerated water aging at 85 °C and 365 days aging at room temperature. The graphs were normalized with respect to the higher value for confidentiality purposes.

The evolution of the failure stress was consistent with the evolution of the Young's modulus. It can be seen that both Neoprene and EPDM/silicone composites showed considerable strength reduction after only 14 days of testing (-70 % for ES_R and -80 % for N_R). Finally, EPDM composite (E_R) exhibited a moderate decline of 42 % after 14 days of immersion. After 365 days of immersion, the failure stress of the E_R, ES_R and N_R materials, decreased respectively by 50 %, 88 % and 96 %, when compared to unaged materials. It can be observed that after 75 days of immersion, the failure stress value seemed to stabilize for ES_R and N_R materials. This behavior could be related to the fact that equilibrium in watery environment was reached, as confirmed by the water absorption observations (Figure 4-6).

The sizing of glass fibers has an important effect on failure stress as presented on Figure 4-10. It shows that the addition of a coupling agent improved considerably the strength of the composite material (S1_R _{treated}). In addition, treated glass fibers composites led to improved and steady mechanical properties despite accelerated aging at high temperature.

4.4.4 Microstructural observations after aging

The effect of water aging on the composites microstructures was observed by SEM. SEM micrographs of EPDM (E_R) and EPDM/silicone (ES_R) showed significant deterioration of the fibre-matrix interface by aging (Figure 4-11 (1.b) and Figure 4-11 (2.b)). In fact erosion of the matrix around the fiber tow can be clearly seen. The presence of porosities in the case of EPDM/silicone (ES_R) suggested that components such as fillers contained in the matrix disappeared with water. In the case of Neoprene (N_R), Figure 4-11 (3.b) indicates an important debonding at the interface confirmed by the fibers print-out at the fiber-matrix interface, as well as the disintegration of the matrix.

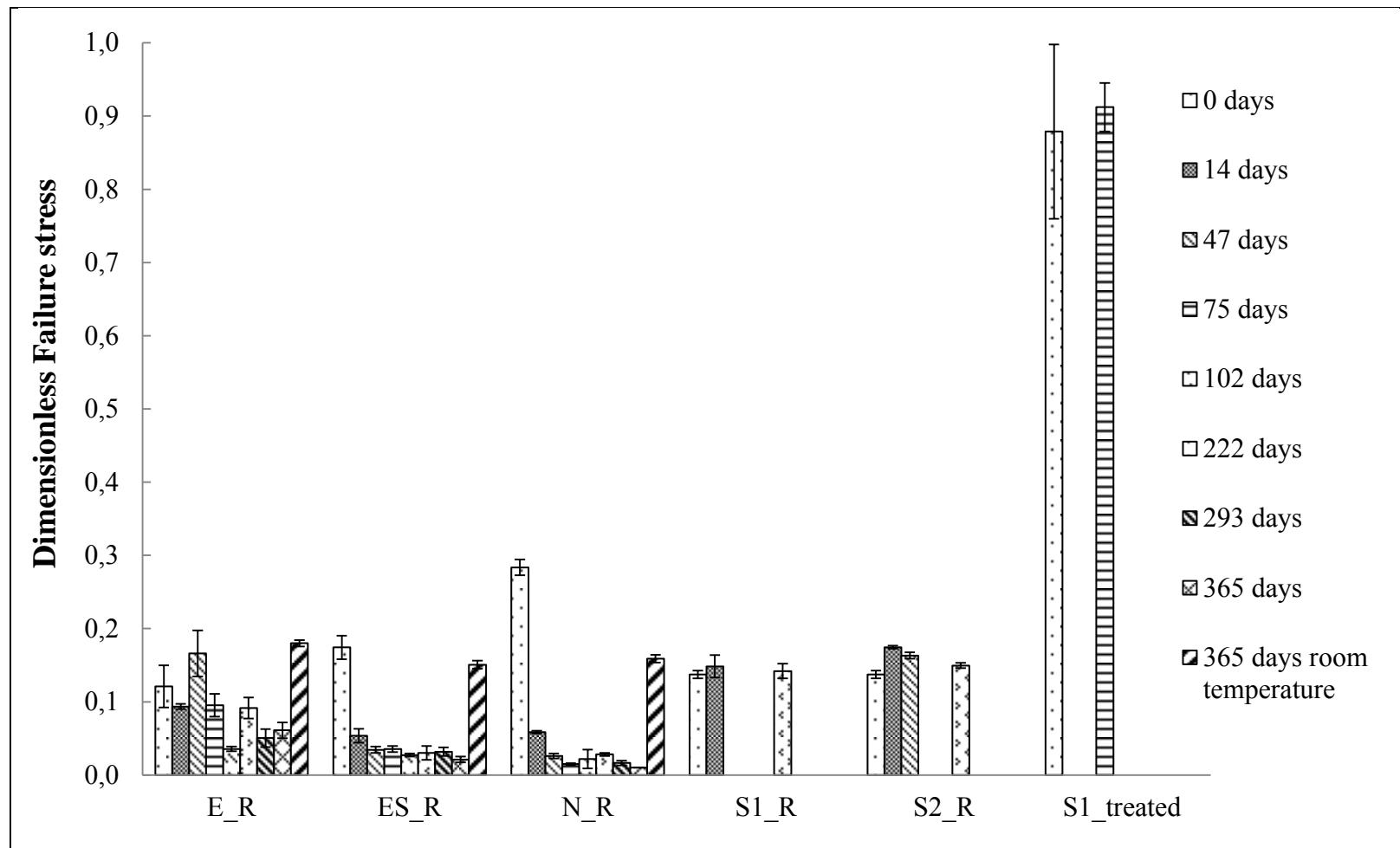


Figure 4-10 : Influence of aging in water at 85 °C on Failure stress of (a) different rubber composites, respectively EPDM, EPDM/silicone, Neoprene, silicone (S2_R) and silicone with PTFE (S1_R) and silicone with treated reinforcement (S1_R_{treated}).

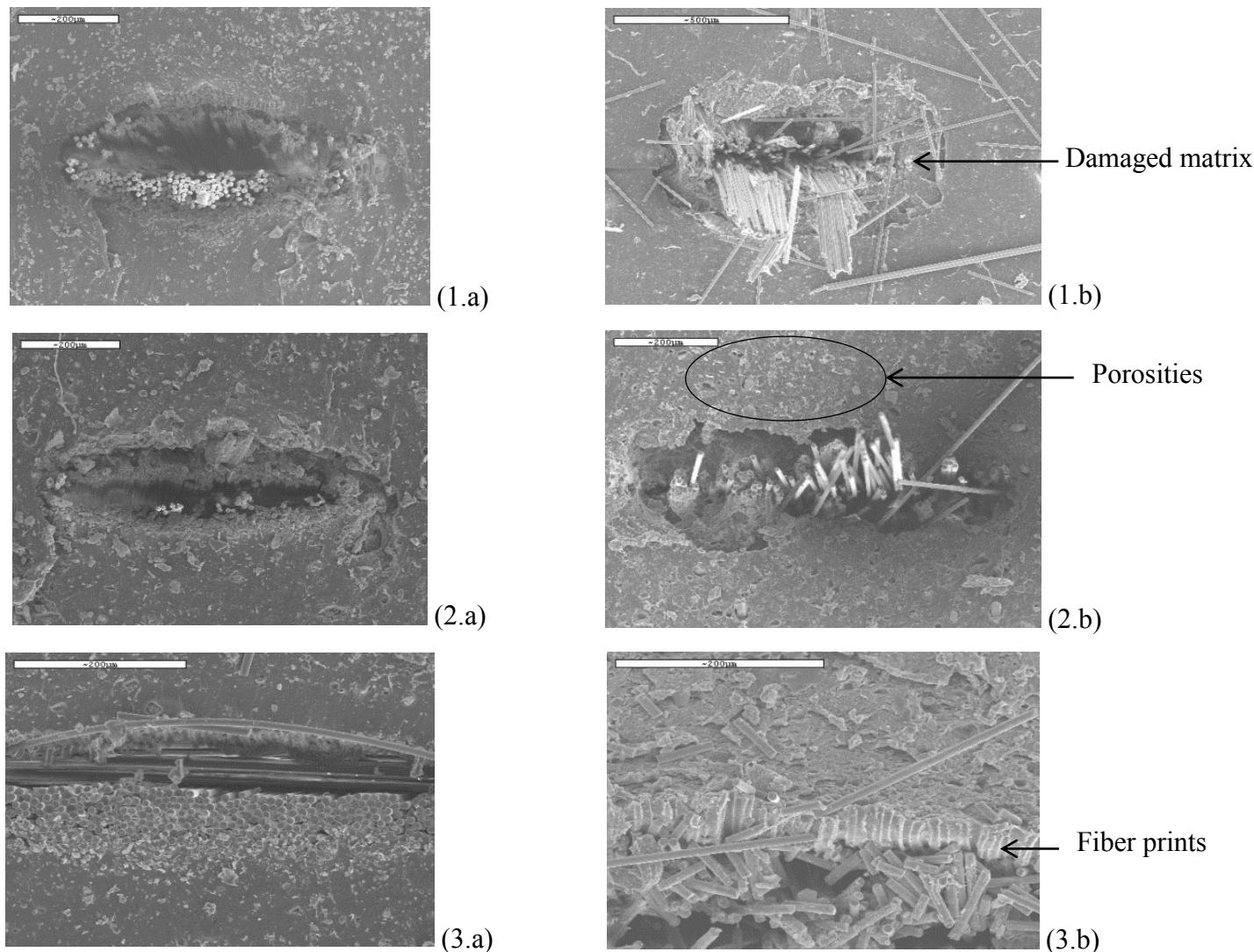


Figure 4-11 : SEM micrographs showing the fiber-matrix interface for (a) unaged rubber composites and (b) for aged samples after 293 days of immersion. (1) EPDM (E_R). (2) EPDM/silicone (ES_R). (3) Neoprene (N_R).

4.5 Discussion

As shown on Figure 4-9, neat elastomers show a relatively slow degradation in water when compared to their composite counterparts. It can therefore be conjectured that the reinforcement combined with a rubber matrix creates an interface that greatly influence the mechanical properties of the resulting composite material. SEM observations revealed that this interface was made by the bonding between the rubber matrix and the peripheral glass fibers on the tows. Due to the high viscosity of the matrix, the interior of the fiber tow remained dry. An estimation of the resulting stiffness of composite can be predicted by using micro-mechanics approach (rule of mixtures). The rule of mixture is applied by assuming that fibers are uniformly distributed throughout the matrix without distortions, that bonding between fibers and matrix is perfect, that the matrix is free of voids and finally that loads are applied parallel to the fiber direction. Under these assumptions, the modulus of the composite can be given by:

$$E_L = E_f v_f + E_m (1 - v_f) \quad (4.4)$$

where E_f and E_m are the modulus of E-glass fiber and rubber matrix estimated at 72 GPa and 10 MPa respectively [78] and v_f the volume fraction of fiber valued at 2.5 % (theoretical estimation). According to Equation (5.4), the resulting composite should have a longitudinal modulus (E_L) close to 1.8 GPa which is very high compared to the real measured value. This difference can be attributed to the fact that the fiber impregnation is an incomplete, thus the resulting Young's modulus of the composite is much lower than the ideal assembly.

By isolating v_f from Equation (4.4) it was possible to approximate the real volume fraction of fibers in composites, given that E_L was obtained experimentally. It came out that the fiber volume fraction (v_f) should be about 0.26 % which represents one tenth of the estimated volume fraction (2.5 %). This result confirmed that on the total extent of fibers inside the composite only a tiny part was impregnated with the matrix. This observation is in accordance with the peripheral impregnation as confirmed by the SEM pictures (Figure 4-5). This finding also suggests that for composite with rubber matrix, poor adhesion at the matrix/fiber interface would lead to very poor mechanical properties due to insufficient or nonexistent load transfer.

The composites tested in this work exhibited very different behaviors in underwater environment. For example, Neoprene possessed the most important rate of absorption with nearly 160 % of water absorbed after more than 300 days of immersion as show Figure 4-6. In the case of neat Neoprene (N_U), it absorbed only 16 % of water after 30 days of immersion which is very different from Pillai's observations [61]. It is probably because of different parameters involved such as the rubber composition, the degree of vulcanization, the water composition (salt vs. distilled) which influence the absorption rate [57].

For the composites the important water gain could also be caused by microstructural parameters, such as the presence of micro spaces or poor interface adhesion. These assumptions were confirmed by observations performed using scanning electron microscopy (SEM). As expected, N_R micrograph (Figure 4-5 (2.b)) shows non uniform wetting of the fibers and debonding for unaged materials. Moreover the stiffness of N_R collapsed after 14 days of immersion at 85 °C reaching a loss of -88 % of the Young's modulus value after 365 days. Obviously, the high water absorption level had an important effect on the mechanical properties. Considering that Neoprene matrix absorbed much more water than glass fibers it could be reasonably assumed that a differential swelling occurred, leading to positive residual stresses normal to the interface. As a result, premature interface debonding can occur, leading to an abrupt reduction of the mechanical properties. The drastic decline of the ultimate stress with increasing aging time tends to confirm this hypothesis. The EPDM/silicone composite (ES_R), which absorbed a lower percentage of water, showed a loss of 61 % of its initial stiffness (unaged material) and 84 % of its initial strength after 222 days of immersion. Comparatively the EPDM/silicone matrix (ES_U) showed a loss of 43 % of its initial stiffness, reflecting the deterioration of the matrix and by extension the fibre-matrix interface. The erosion of the fiber-matrix interface observed after 293 days of aging (Figure 4-11 (2.b)) supported this assumption.

The interface adhesion seemed to play an important role in the strength of composite materials immersed under water. The aging results of EPDM (E_R) confirmed this hypothesis. After 14 days of immersion its mechanical properties showed a relatively small decrease when compared with EPDM/silicone (ES_R) and Neoprene (N_R). As a result, despite the amount of water absorbed, the interface was resistant enough to ensure the load transfer between the matrix and the fibers. The decrease of the ultimate strength of E_R at 365 days of immersion was 50 %.

The silicone composite (S2_R) had a very different behavior underwater. The water absorption rate was 0.35 % which was 40 times less than the water absorption of ES_R. The low water absorption rate of silicone was expected given the well-known inertia and hydrophobic properties of this material [79]. Moreover the study of Gubbels [63] demonstrating that only 0.05 % of water was absorbed at saturation by unreinforced silicone tended to confirm the current results.

Contrary to other composites tested, silicone composites (S1_R, S2_R and S1_R_{treated}) showed an increase of mechanical properties with increasing immersion times. This phenomenon could be explained by the fact that the silane oxide inside the silicone reacted with water to complete the vulcanization process, leading to an increase in stiffness and tensile strength. This assumption was motivated by the fact that the modulus increased with increasing crosslink density as demonstrated by Hickman *et al* [80] and Bouchereau [81]. This reaction had the advantage of delaying the drop of mechanical properties. After 222 days of accelerated aging silicone composites showed a slight decrease of 6 % with a Young's modulus and a failure stress superior to the initial ones. Furthermore, the low rate of water absorption suggested that these materials would maintain their mechanical properties over a longer period of time than EPDM composite (E_R).

The tensile test results of aged silicone composite with treated reinforcement (S_R_{treated}) confirmed once more the impact of interface adhesion on the mechanical performance and aging behaviour. In fact the stiffness and the ultimate strength remained unchanged after 75 days of aging.

The impact of PTFE treatment on silicone composite (S1_R) was not clearly visible on the evolution of mechanical properties, probably due to the fact that initially untreated silicone composite (S2_R) absorb a very small amount of water (about 0.35 %).

After 365 days of aging at room temperature, there was no significant variation in Young's modulus for all composites confirming that the fibre-matrix interface was not damaged after one year of immersion. The same observation was done for neat elastomer where only Neoprene matrix exhibited 3 % loss of stiffness. Given that the room temperature aging is characterized by slow degradation kinetics, it was expected that few changes would be observed. However a decrease of failure stress (-13 % and -44 % for EPDM/silicone and Neoprene composites,

respectively) was observed. This decline could be attributed to the aging of the fibers or the matrix probably due to water interaction.

Finally, this analysis has shown that Neoprene composites tested in this study were not appropriate for underwater applications due to their high rate of water absorption and the rapid fiber-matrix interface degradation. Conversely, the silicone composites exhibited a very low rate of water absorption and the conservation of their mechanical performances making them good candidates for long term underwater applications. However it is important to take in consideration that the silicone elastomer is much more expensive than EPDM elastomer. Thus, for some low cost applications EPDM matrix could be an interesting alternative due to its attractive performance to price ratio.

4.6 Conclusions

The effect of water aging on 6 rubber composites (E-Glass fiber / rubber matrix) has been investigated in this paper. Water absorption and mechanical properties were evaluated under accelerated aging conditions to analyze rubber composite behavior under such environment. Moreover scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the degradation of fiber-matrix interface during aging. The following main results were obtained:

- Given the high viscosity of the rubber matrix, fibers were just partially impregnated. The interface consisted of a very thin bonding zone where peripheral fibers were in contact with the matrix.
- The degradation of the rubber composite was accentuated at the fiber-matrix interface because of the high stress due to the differential swelling.
- The fiber-matrix interface played a crucial role in the mechanical properties and the durability of composite material under water environment. Moreover, the fiber-matrix interface can be improved by adequately treating the fiber reinforcement.
- The mechanical properties decreased sharply with aging time for Neoprene and EPDM/silicone composite material.

- The silicone based matrix appeared to have lower water absorption rate and consequently a slower decrease of mechanical properties over a long period of immersion.
- The use of silicone matrix not completely vulcanized is an interesting alternative to delay the effect of aging.

The contributions of this study are as follows:

1. The development of a relevant accelerated aging method to simulate the elastomeric composite degradation underwater.
2. The setting up of a method for characterization of rubber composites.
3. The access of data about water accelerated aging on different rubber composites.

Acknowledgements

The authors are grateful to Alstom Canada and Hydro Quebec for supporting this project and the financial contribution of CReFaRRE and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

CHAPITRE 5 COMPLÉMENTS MÉTHODOLOGIQUES ET DE RÉSULTATS

5.1 Complément méthodologique

5.1.1 Courbe contrainte-déformation d'un composite à matrice élastomère

La Figure 5-1 montre une courbe type obtenue lors d'un essai de traction d'un composite à matrice élastomère renforcé par des fibres de verre. Une observation plus précise de la zone « linéaire » de la courbe (0-3 %) montre une première chute brutale de la contrainte, correspondant à la rupture des fibres constituant le tissu. Une fois les premières fibres brisées (après 2 % de déformation), le matériau se comporte comme un élastomère pur et supporte de grandes déformations. À ce stade-là, seule la matrice supporte la charge pour finalement conduire à la rupture complète du matériau à 350 % de déformation (il est à noter que le composite a seulement 2,5 % de fibres). Dans cette étude, la rupture du composite a été définie lors de la première chute de contrainte à environ 2 % de déformation (voir zoom sur la Figure 5-1) de la courbe contrainte-déformation.

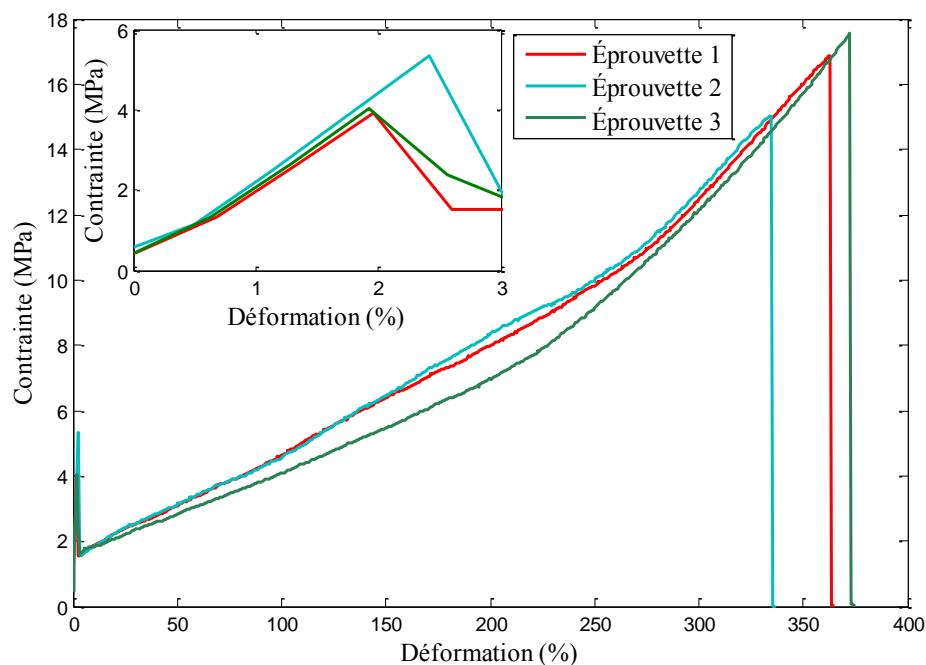


Figure 5-1 : Exemple de courbe contrainte déformation obtenue pour un essai de traction d'un composite élastomère.

5.2 Compléments de résultats

5.2.1 Température de transition vitreuse (T_g)

Les températures de transition vitreuse des élastomères ont été déterminées à l'aide du calorimètre différentiel à balayage (DSC) et de l'analyseur thermomécanique dynamique (DMA). Les procédures expérimentales ainsi que les résultats sont présentés à l'Annexe B.

Suite aux essais de DSC, les températures de transition vitreuse des élastomères EPDM et Néoprène ont pu être obtenues. La T_g du silicone n'a pu être déterminée étant donné qu'elle est bien plus basse que $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (limitation équipement). Ainsi, il a fallu utiliser la DMA pour déterminer cette valeur puisque cet équipement permet d'aller jusqu'à $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans l'ensemble, on constate que les valeurs de transitions vitreuses sont basses et notamment très éloignées de la température d'utilisation qui est approximativement de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (température de l'eau de la rivière où sera immergée la membrane). Ainsi, ces analyses ont confirmé que l'ensemble des matrices élastomères ne subirait pas de changements structurels pendant leur utilisation.

5.2.2 Analyse visuelle des ruptures

Une analyse visuelle des ruptures a été réalisée afin d'évaluer qualitativement la nature de l'adhésion créée à l'interface fibre-matrice.

La Figure 5-2 montre l'aspect des éprouvettes durant les essais de traction. La section variable suggère la succession de plusieurs ruptures au cours de l'essai. Dans les éprouvettes en EPDM et Néoprène, les fibres ont tendance à rester groupées alors que dans les éprouvettes en EPDM/silicone, les fibres cassent à différents endroits, ce qui donne une forme irrégulière à l'éprouvette comme le montre la Figure 5-2 (a). Le regroupement des fibres fait en sorte que cette zone se déforme très peu tandis que les régions sans fibres se déforment plus et conduisent à une striction de l'échantillon.

La Figure 5-3 montre l'analyse visuelle du faciès de rupture. Une fois le test de traction terminé, les éprouvettes ont été ouvertes par simple écartement des deux couches de matrice. Les images montrent que l'ensemble des composites fabriqués présente une rupture cohésive avec la

présence du renfort sur les deux faces de la matrice. Ceci suggère une bonne adhésion à l'interface.

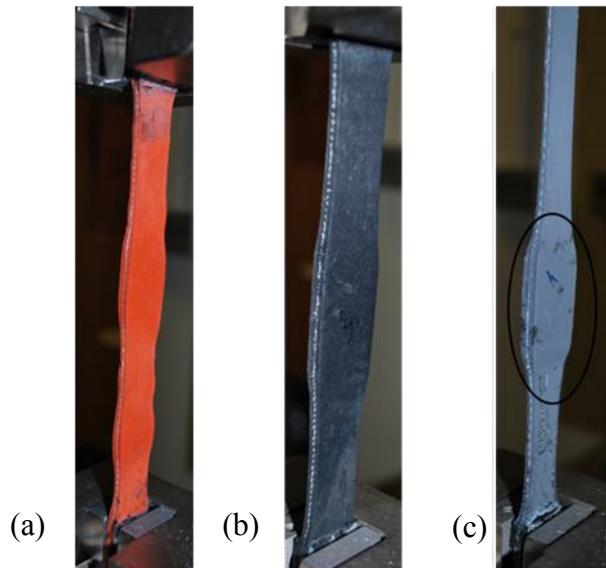


Figure 5-2: Analyse visuelle des modes de ruptures des éprouvettes (a) EPDM/silicone : irrégularités de l'éprouvette dues aux diverses ruptures des fibres, (b) Néoprène : fibres groupées, création d'une zone large au centre et (c) EPDM : fibres groupées avec zone large au centre.

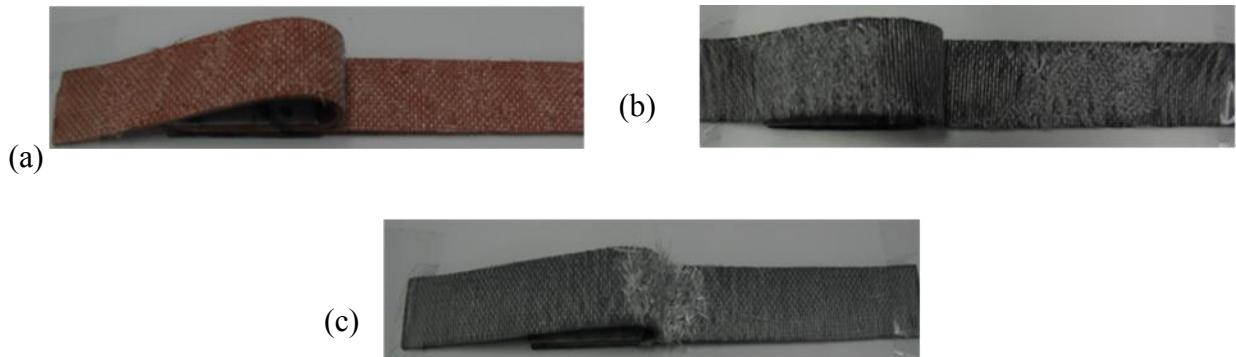


Figure 5-3 : Analyse visuelle des faciès de rupture. (a) EPDM/silicone : rupture cohésive avec la présence du renfort sur des deux faces de la matrice, (b) Néoprène : rupture cohésive et (c) EPDM : rupture cohésive.

5.2.3 Analyse visuelle des plaques composites vieillies

Dans le but de rendre compte des changements physiques ayant eu lieu sur les plaques composites élastomères, une analyse visuelle après vieillissement accéléré a été faite.

Un dépôt de calcaire a pu être observé sur l'ensemble des plaques en Néoprène comme le montre la Figure 5-4 (a). Ceci peut être attribuable à une réaction entre les charges présentes dans le caoutchouc et les minéraux contenus dans l'eau. N'étant pas le principal intérêt du projet, l'étude de ces dépôts n'a pas été plus approfondie. De plus, on note une déformation (ondulation) et un gonflement important du Néoprène durant le vieillissement. Il est à noter que seules les parties exemptes de renfort sont déformées hors du plan de la plaque.

Dans le cas des plaques composites EPDM, plusieurs présentent une cloque à l'interface comme le montre la Figure 5-4 (b). La présence de cloques visibles peut être due à un gonflement différentiel entre la fibre et la matrice. Ce type de gonflement différentiel peut entraîner d'importants gradients de contraintes et le développement d'une pression osmotique à l'interface fibre/matrice [54].

Contrairement aux deux autres matériaux, les plaques composites avec matrices en silicium et EPDM/silicium sont restées intactes après vieillissement (Figure 5-4 (c)). Ceci est certainement attribuable à l'inertie à l'eau qui caractérise le silicium.

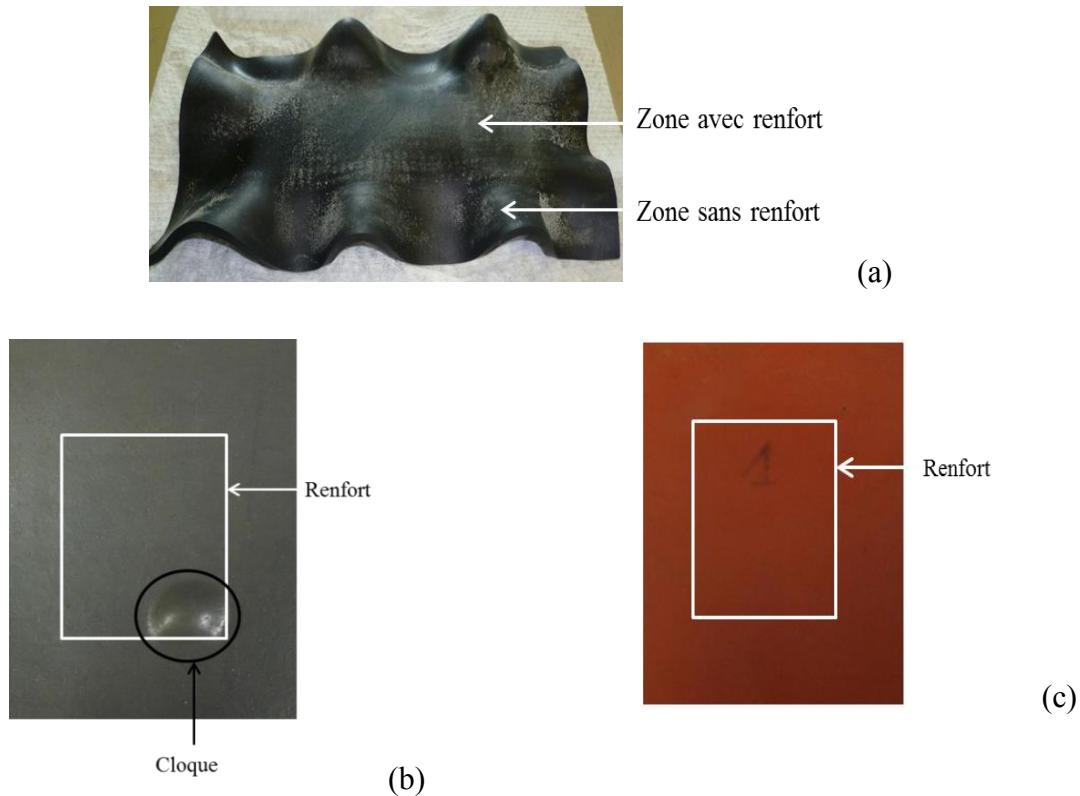


Figure 5-4 : Analyse visuelle des plaques composites (a) Néoprène, (b) EPDM et (c) EPDM/silicone, sortis du bain après une longue période d'immersion.

5.2.4 Conclusion du Chapitre 5

Les résultats complémentaires ont permis de mettre en avant les observations suivantes :

- Les températures de transitions vitreuses des élastomères sont suffisamment basses pour considérer qu'aucun changement structurel n'aurait lieu pendant leur utilisation.
- L'analyse des faciès de rupture a confirmé que l'ensemble des composites avec renfort non traité présentait initialement une adhésion limitée au niveau de l'interface fibre matrice.
- L'observation visuelle des plaques composites après vieillissement accéléré a montré que les plaques à matrice Néoprène présentaient une déformation physique (gonflement et ondulation). Celles à matrice EPDM montraient des variabilités entre les différentes plaques et certaines avaient des cloques localisées à l'interface. En revanche, les plaques silicone et EPDM/silicone ont démontré une excellente tenue sous l'eau. Aucun changement physique n'a été observé.

Finalement, ces résultats complémentaires montrent une fois de plus que les composites à matrice silicone sont à recommander pour une utilisation en milieu aquatique.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'un des phénomènes qui affecte le plus les propriétés mécaniques des composites à matrice élastomère lors de leur immersion sous l'eau semble être la décohésion au niveau de l'interface fibre-matrice causée par la diffusion d'eau au sein du matériau. On peut aussi raisonnablement supposer que le phénomène de gonflement différentiel à l'interface, provoqué par les différences d'absorption d'eau entre la fibre et la matrice, affecte significativement le comportement mécanique de l'ensemble. Le composite Néoprène en est un très bon exemple. Il a absorbé plus de 160 % d'eau et une décohésion a pu être observée au travers des images MEB. Cette importante absorption d'eau a détruit l'interface et a fait chuter ses propriétés mécaniques. Cependant, il a été démontré que l'utilisation d'un agent de couplage pouvait aider à préserver l'adhésion à l'interface. Dans le cadre de cette étude, le composite possédant le renfort traité (S_R_{treated}) a montré une meilleure tenue suite au vieillissement dans l'eau. L'étude de Nguyen *et al.* [82] rejoint cette observation. En plus d'une meilleure durabilité sous l'eau, cet agent de couplage a permis d'augmenter jusqu'à 5 fois la contrainte à la rupture du composite. Ceci permet de conclure que l'augmentation des propriétés mécaniques n'est pas seulement liée au taux de fibre élevé, mais aussi à l'état d'adhésion à l'interface fibre matrice. Une constatation similaire faite sur des composites verre-époxy [83] appuie cette remarque.

Une fraction volumique de fibres de 2,5 % a été estimée par calcul (Annexe C) pour les plaques composites fabriquées. Ce faible taux de fibre est directement lié à l'épaisseur des feuilles de matrices élastomères utilisées dans cette étude. En général, les taux de fibres dans les matériaux composites sont beaucoup plus élevés, mais dans le cas de l'application visée, une fraction volumique élevée n'était pas nécessairement souhaitée. En effet, celle-ci aurait empêché la continuité de la matrice à travers le renfort lors de la mise en forme et par conséquent aurait diminué la flexibilité du matériau. De plus, en raison de la forte viscosité de la matrice, il a été mis en avant à la section 4.5 que sur les 2,5 % de fibres estimées dans les composites avec renfort non traité, seulement 0,26 % contribuaient effectivement aux propriétés mécaniques. En effet, une imprégnation partielle (en périphérie du toron) a été observée au MEB. Ainsi, dans le cas de composites à matrice élastomère, l'usage d'un agent de couplage peut être nécessaire afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques.

Plus généralement, les essais de vieillissement ont montré une baisse des propriétés mécaniques pour les composites EPDM, EPDM/silicone et Néoprène avec une baisse respective de 50 %, 88 % et 96 %. Cependant, une tendance inverse a été constatée pour les composites silicones avec une augmentation de 20 % des propriétés. Cette augmentation des propriétés mécaniques au début du processus de vieillissement a aussi été observée pour des composites thermodurcissables verre-polyester [84]. Elle s'explique dans les deux cas par une poursuite des réactions de vulcanisation et polymérisation, respectivement. Pour certaines applications, cette augmentation est souhaitable car elle retarde le début de la dégradation des propriétés mécaniques, prolongeant du même coup la durée de vie du matériau.

L'efficacité du revêtement en Téflon® n'a pas été prouvée dans cette étude étant donné qu'il a été testé sur la matrice silicone qui absorbait le moins d'eau. Il n'est donc pas indispensable de réaliser ce traitement sur ces matrices.

En analysant les matrices élastomères seules, deux sortent du lot. La matrice silicone et la matrice EPDM. La première pour sa bonne compatibilité chimique avec les fibres de verre et son inertie à l'eau et la deuxième pour son rapport coût-performance. Néanmoins, la matrice EPDM nécessite un contrôle strict de sa composition et du procédé de mise en forme afin de minimiser la variabilité, comme constaté dans cette étude.

En termes d'assemblage, les composites à matrice silicone avec renfort traité et non traité ont montré de bonnes propriétés en plus d'une bonne durabilité. Ils seraient donc à recommander pour des applications sous l'eau.

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

7.1 Conclusions

Ce travail de maîtrise a permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- Les composites élastomères ne montrent pas une imprégnation complète, mais plutôt une imprégnation en périphérie du toron à cause de la viscosité élevée de la matrice élastomère.
- L'interface joue un rôle prédominant dans les propriétés mécaniques du composite.
- Une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice assure une plus grande durabilité du composite sous l'eau. De plus, cette adhésion peut être améliorée en utilisant un agent de couplage adapté.
- L'isolation du renfort limite l'infiltration d'eau, mais ne l'empêche pas.
- Les matériaux analysés présentent des comportements très différents suite au vieillissement accéléré, dépendamment de leur nature, leur composition et leur degré de vulcanisation.
- Le vieillissement à température ambiante ne montre pas de dégradation significative des matériaux (cinétique de dégradation lente pour une période de 365 jours).
- L'impact du traitement au Téflon® sur la durabilité dans l'eau des composites silicones n'a pas été prouvé.

En définitive, le faible taux d'absorption d'eau de la matrice silicone utilisée dans cette étude fait d'elle une candidate idéale pour des applications sous l'eau. Associée à un renfort traité, ce composite a montré des propriétés mécaniques supérieures en plus d'une meilleure durabilité sous l'eau. Ainsi, pour l'élaboration de la membrane gonflable un tel assemblage serait à privilégier. Néanmoins, en considérant le prix élevé du silicone, la matrice EPDM pourrait alors être choisie avec un traitement au Téflon® et un renfort traité. Cependant, en plus de nécessiter un suivi strict, l'efficacité du traitement au Téflon® et la bonne compatibilité entre l'agent de couplage du renfort et la matrice ne sont pas garanties. Une étude complémentaire devrait alors être réalisée pour vérifier les performances de ce composite.

7.2 Recommandations

Afin de conclure quant aux réelles performances des composites à matrice silicone avec renfort traité, il serait pertinent d'effectuer des essais de vieillissement plus poussés et estimer le moment à partir duquel les propriétés mécaniques commencent à chuter.

Aussi, pour poursuivre cette étude, il serait intéressant de caractériser les matériaux à deux températures supplémentaires pour élaborer une courbe maîtresse en appliquant le principe de superposition temps/température.

Il faudrait également réfléchir à la partie optimisation des membranes fabriquées. Les matériaux testés ne seront bien évidemment pas ceux utilisés pour l'élaboration de la membrane finale étant donné que les propriétés mécaniques doivent être optimisées. Un exemple serait d'augmenter le nombre de couches de renforts et de matrices. Il serait aussi possible d'opter pour un renfort avec des torons plus fins afin d'avoir une meilleure imprégnation du renfort qui conduirait potentiellement à de meilleures propriétés mécaniques.

Enfin, pour aborder la partie modélisation, il serait important de déterminer les modules en cisaillement de ces matériaux. La procédure devra être adaptée aux composites élastomères, car les normes actuelles ne sont pas adaptées à ces matériaux.

RÉFÉRENCES

- [1] A. n. canadienne. (2010, avril). *Énergie Hydraulique*. Available: <http://www.cna.ca>
- [2] J. Irving, "L'hydroélectricité au Canada," ed, 2010.
- [3] Hydroquebec. (2012, 27/07/2012). *Construction et réfection de centrales*. Available: <http://www.hydroquebec.com>
- [4] M. François and F. Mazzouji, "L'innovation dans le domaine de l'hydraulique," *Houille blanche*, pp. 35-40, 2002.
- [5] A. Caloumenos, "Présentation confidentielle Alstom," ed. Montréal, 2010.
- [6] M. Hydro. (2008). Available: <http://www.hydro.mb.ca>
- [7] F. A. Payette, "Simulation de l'écoulement turbulent dans les aspirateurs de turbines hydrauliques: impact des paramètres de modélisation," Université Laval, 2008.
- [8] A. Caloumenos, "Membrane gonflable pour aspirateur ALSTOM," ed, 2010.
- [9] P. COMBETTE and I. ERNOUTT, "Physique des polymères, tome II, Propriétés mécaniques, Ed," ed: HERMANN.
- [10] J. C. W. a. H. L. Fredrick T. Wallenberger, PPG Industries, Inc. (2001). *Glass Fibers*.
- [11] J. P. Mercier and E. Maréchal, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations* vol. 13: PPUR, 1993.
- [12] S. M. Atlas, E. M. Pearce, and F. R. Eirich, *Polymers to the year 2000 and beyond : a memorial symposium for Herman F. Mark*. New York: Wiley, 1993.
- [13] J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, *Science and technology of rubber*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1994.
- [14] L. MEUNIER, G. Chagnon, D. Favier, and L. Orgéas, "Caractérisation du comportement mécanique d'un élastomère silicone," *18ème Congrès Français de Mécanique (Grenoble 2007)*, 2007.
- [15] J. R. Davis, *Tensile testing*: ASM International (OH), 2004.
- [16] J. G. Sommer, *Engineered Rubber Products*: Hanser Verlag, 2009.

- [17] L. CETMEF, "Aménagement fluvial," vol. Guide- Barrages gonflables avec ou sans volets métalliques, ed, 2012.
- [18] J. White, S. K. De, and K. Naskar, "Rubber Technologist's Handbook, Volume 2," ed: Smithers Rapra Technology.
- [19] R. J. Schaefer, "Mechanical properties of rubber," *Harris' Shock and Vibration Handbook* (5th edn), Harris CM, Piersol AG (eds). McGraw–Hill: New York, 2002.
- [20] A.-F. Gourgues-Lorenzon, "Chapitre 20 : Durcissement et renforcement des matériaux ", ed.
- [21] D. Guillon, "Fibres de verre de renforcement," *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, 1995.
- [22] J. M. Berthelot, *Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures* vol. 3: Masson Paris, 1992.
- [23] F. Matthews and R. Rawlings, *Composite materials: engineering and science*: Woodhead Publishing, 1999.
- [24] A. Lamure. *Adhesion et Adherence des Matériaux*.
- [25] S. Buchan and W. Rae, "Chemical nature of the rubber to glass bond," *Trans. Inst. Rubb. Ind*, vol. 20, pp. 205-216, 1946.
- [26] J. Cognard, *Science et technologie du collage*: PPUR, 2000.
- [27] P. E. Bourban, *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés* vol. 15: PPUR, 2004.
- [28] W. Wennekes, R. Datta, J. Noordermeer, and F. Elkink, "Fiber Adhesion to Rubber Compounds," *Rubber chemistry and technology*, vol. 81, p. 523, 2008.
- [29] J. P. Mercier, W. Kurz, and G. Zambelli, *Introduction à la science des matériaux* vol. 1: PPUR, 1999.
- [30] J. P. Favre, "Interface dans les composites fibreux," *Technique de l'Ingenieur, Traité Plastiques et Composites*, pp. 1-21, 1992.

- [31] J. Gutierrez, F. Lelay, and P. Hoarau, "Etude du vieillissement de composites verre resine en milieu marin," 1992.
- [32] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, and P. Y. Le Gac, "Marine ageing of polychloroprene rubber: Validation of accelerated protocols and static failure criteria by comparison to a 23 years old offshore export line," in *7th European Conference on Constitutive Models for Rubber, ECCMR VII, September 20, 2011 - September 23, 2011*, Dublin, Ireland, 2012, pp. 319-324.
- [33] P. Davies and G. Evrard, "Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications," *Polymer degradation and stability*, vol. 92, pp. 1455-1464, 2007.
- [34] P. Davies, F. Pomiès, and L. A. Carlsson, "Influence of water and accelerated aging on the shear fracture properties of glass/epoxy composite," *Applied Composite Materials*, vol. 3, pp. 71-87, 1996/03/01 1996.
- [35] A. Maxwell, W. Broughton, G. Dean, and G. Sims, "Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials," *NPL Report DEPC MPR*, vol. 16, 2005.
- [36] P. Davies, F. Mazeas, and P. Casari, "Sea water aging of glass reinforced composites: Shear behaviour and Damage modelling," *Journal of composite materials*, vol. 35, pp. 1343-1372, 2001.
- [37] Y. Deng, T. Yu, and C. Ho, "Effect of Aging under Strain on the Physical Properties of Polyester-Urethane Elastomer," *Polymer journal*, vol. 26, pp. 1368-1376, 1994.
- [38] K. Litherland, D. Oakley, and B. Proctor, "The use of accelerated ageing procedures to predict the long term strength of GRC composites," *Cement and Concrete Research*, vol. 11, pp. 455-466, 1981.
- [39] J. Chin, W. Hughes, and A. Signor, "Elevated temperature aging of glass fiber reinforced vinyl ester and isophthalic polyester composites in water, salt water and concrete pore solution," 2001.

- [40] P. Mott and C. Roland, "Aging of natural rubber in air and seawater," *Rubber chemistry and technology*, vol. 74, pp. 79-88, 2001.
- [41] J. E. Pegram and A. L. Andrade, "Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions," *Polymer degradation and stability*, vol. 26, pp. 333-345, 1989.
- [42] A. Stevenson, "Rubber in offshore engineering" *Recherche*, vol. 67, p. 02, 1984.
- [43] K. Ab-Malek and A. Stevenson, "The effect of 42 year immersion in sea-water on natural rubber," *Journal of materials science*, vol. 21, pp. 147-154, 1986.
- [44] V. Le Saux, "Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique: de la caractérisation accélérée au calcul de structure," 2010.
- [45] V. G. Raevskii and É. A. Zhivova, "Water absorption and its effect on rubber strength," *Mechanics of Composite Materials*, vol. 6, pp. 118-120, 1970.
- [46] V. Geethamma and S. Thomas, "Diffusion of water and artificial seawater through coir fiber reinforced natural rubber composites," *Polymer composites*, vol. 26, pp. 136-143, 2005.
- [47] P. MARTINON, *Caractéristiques des élastomères*: Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [48] K. Ashbee and R. Wyatt, "Water damage in glass fibre/resin composites," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 312, pp. 553-564, 1969.
- [49] O. Ishai and U. Arnon, "The effect of hygrothermal history on residual strength of glass fiber reinforced plastic laminates," *Journal of Test and Evaluation*, vol. 5, pp. 320-326, 1977.
- [50] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites," 2006.
- [51] Y. J. Weitsman and M. Elahi, "Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 4, pp. 107-126, 2000/06/01 2000.

- [52] P. Castaing and L. Lemoine, "Effects of water absorption and osmotic degradation on long-term behavior of glass fiber reinforced polyester," *Polymer Composites*, vol. 16, pp. 349-356, 2004.
- [53] P. Bonniau, "Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites à matrice organique. 1983," Thèse de doctorat soutenue à l'ENSMP.
- [54] J. Verdu, "Vieillissement physique des plastiques," *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-17, 1990.
- [55] G. Boulant, "Qu'est-ce que l'osmose," Roquebrune/Argens.
- [56] B. D. Agarwal, L. J. Broutman, and K. Chandrashekara, *Analysis and performance of fiber composites*: Wiley, 2006.
- [57] H. Winkelmann and E. Croakmann, "Water Absorption of Rubber Compounds," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 22, pp. 1367-1370, 1930.
- [58] C. R. Kumar, "Transport of water through polyamide-nitrile rubber blends and its influence on mechanical properties," *Polymers & polymer composites* pp. pp. 247-256, 2001.
- [59] T. M. Aminabhavi, R. W. Thomas, and P. E. Cassidy, "Predicting water diffusivity in elastomers," *Polymer Engineering & Science*, vol. 24, pp. 1417-1420, 1984.
- [60] E. E. Schumacher and L. Ferguson, "Diffusion of Water through Rubber," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 158-162, 1929/02/01 1929.
- [61] B. P. V. B. Velayudhan and J. Narayana Das, "Studies on Rubber Composition as Passive Acoustic Materials in Underwater Electro Acoustic Tranducer Technology and Their aging Characteristic," NPOL, 2003.
- [62] A. N. Gent, "Engineering with Rubber - How to Design Rubber Components (2nd edition)," ed: Hanser Publishers.
- [63] F. Gubbels. *Silicones in the Electronics Industries*.

- [64] G. Antonini and E. Brunier, "L'interaction de pénétration/gonflement pour l'étude de la diffusion des liquides dans les élastomères," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 27, pp. 1099-1108, 1984.
- [65] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, "Free/bound water absorption in an epoxy adhesive," *Polymer*, vol. 46, pp. 10733-10740, 2005.
- [66] T. Cui, Y. Chao, X. Chen, and J. Van Zee, "Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9536-9543, 2011.
- [67] ASTM, "D3039/D3039M Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials," ed, 2008.
- [68] ASTM, "D412 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension ", ed, 2006.
- [69] ASTM, "D471 Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids," ed, 2012.
- [70] E. Gellert and D. Turley, "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, pp. 1259-1265, 1999.
- [71] A. Duta and C. Vladuta, "Accelerated Aging Test of Composites Based on Rubber, Recycled Plastics and Fly Ash."
- [72] P. L. Chow, "Investigating the effects of water absorption and rubber toughening in sisal fiber reinforced polypropylene composites," City University of Hong Kong, 2005.
- [73] D. Oldfield and T. Symes, "Long term natural ageing of silicone elastomers," *Polymer testing*, vol. 15, pp. 115-128, 1996.
- [74] A. N. Gent, "Engineering with Rubber - How to Design Rubber Components (3rd Edition)," ed: Hanser Publishers, p. 231.
- [75] J. Verdu, *Action de l'eau sur les plastiques*: Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [76] T. S. Gates and M. A. Grayson, "On the use of accelerated aging methods for screening high temperature polymeric composite materials," 1999, pp. 925-935.

- [77] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, and R. Ayad, "Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres," *Materials & Design*, vol. 32, pp. 788-795, 2011.
- [78] "Materials," in *Fiber-Reinforced Composites*, ed: CRC Press, 2007.
- [79] S. Etsu, "Characteristic properties of Silicone Rubber Compounds," ed. Japan, 2005.
- [80] J. Hickman. (2001). *Rubbers and Elastomers - An Introduction (Stephen Harmer ed.)*.
- [81] M. Bouchereau, *Formulation des elastomères* 1997.
- [82] T. Nguyen, W. Byrd, D. Alsheh, K. Aouadi, and J. Chin, "Water at the polymer/substrate interface and its role in the durability of polymer/glass fiber composites," in *Proc., Durability of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composites for Construction (CDCC'98), 1st Int. Conf.*, 1998, pp. 451-462.
- [83] A. T. Dibenedetto and P. J. Lex, "Evaluation of surface treatments for glass fibers in composite materials," *Polymer Engineering & Science*, vol. 29, pp. 543-555, 1989.
- [84] K. Laoubi, "Étude du vieillissement d'un matériau composite en verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance," *Génie des procédés industriels*, 2009.
- [85] ASTM, "D4065 Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures," ed, 2012.
- [86] ASTM, "D792 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement," ed, 2008.

ANNEXE A – SCHÉMA EMPORTE-PIÈCE

Unité en millimètres

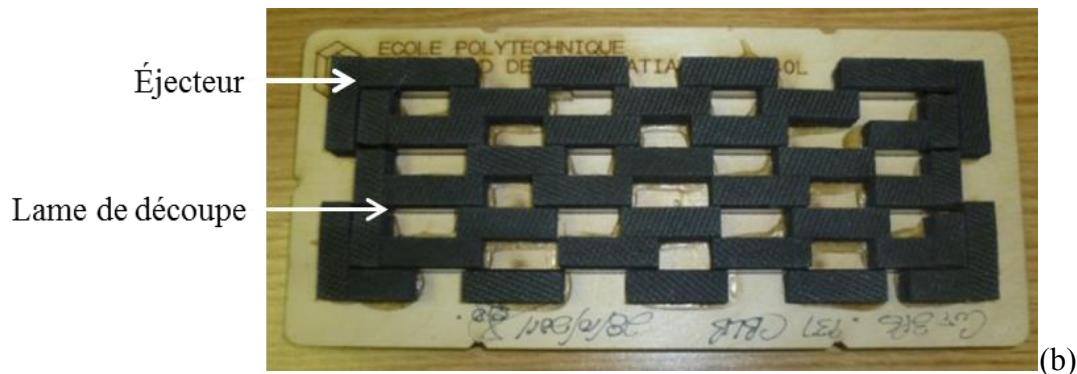
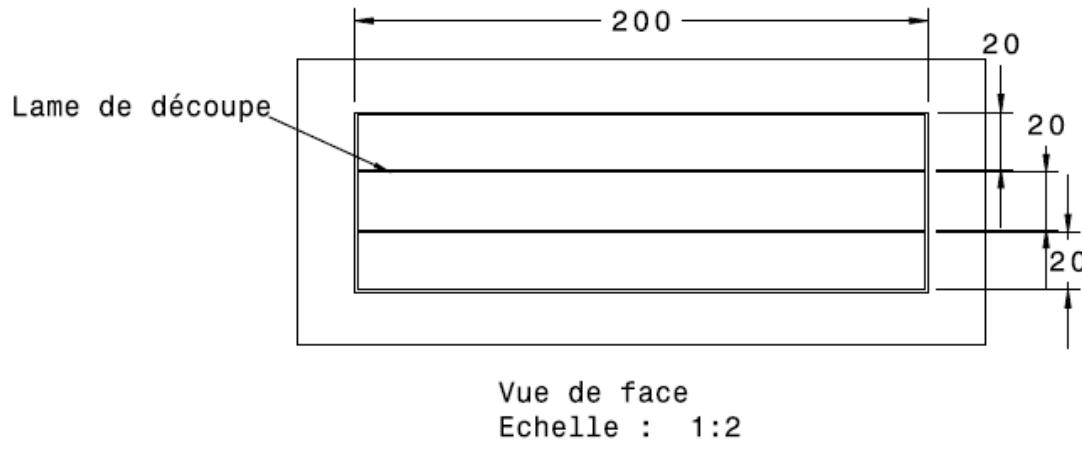


Figure A-1 : Schéma de fabrication (a) et emporte-pièce conçu sur mesure pour la découpe des éprouvettes (b).

ANNEXE B – DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE (T_g) DES ÉLASTOMÈRES

PROCÉDURE POUR CALORIMÈTRE DIFFÉRENTIEL À BALAYAGE (DSC)

Équipement :

Calorimètre différentiel à balayage (DSC) Q1000 de TA Instrument, équipé d'un système de refroidissement à l'azote à l'état gazeux permettant une utilisation jusqu'à -90 °C.

Conditions expérimentales :

Des échantillons de 3 mg ont été prélevés de chaque matrice élastomère vulcanisée. Par la suite, ils ont été pesés, encapsulés de façon étanche dans des capsules en aluminium puis déposés dans le carrousel de la DSC. Le mode modulé (MDSC) a été sélectionné pour permettre la séparation des transitions provenant du flux de chaleur non réversible de celles du flux de chaleur réversible. Un refroidissement de l'éprouvette à -90 °C a été opéré, car les élastomères ont une T_g très basse. Par la suite, une rampe de température dynamique avec un taux de chauffe de 3 °C/min a été effectuée. La T_g a été obtenue à partir de la courbe du flux de chaleur réversible (C_p) par la méthode des tangentes.

PROCÉDURE POUR ANALYSEUR THERMOMÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

Équipement :

Analyseur thermomécanique dynamique (DMA) Q800 de TA Instrument avec support de flexion double encastrement (*dual Cantilever*). La DMA possédait un système de refroidissement avec azote liquide qui permet d'atteindre des températures aussi basses que -130 °C.

Conditions expérimentales :

Des éprouvettes de forme parallélépipédique de 10 mm de large par 60 mm de long et 4 mm d'épaisseur ont été découpées pour l'essai. Un échantillon a par la suite été positionné dans le support de flexion double encastrement. L'éprouvette a été fixée aux deux extrémités et au milieu avec un couple de serrage de 0,1 N.m à l'aide d'un tournevis dynamométrique afin d'assurer un serrage uniforme sur l'ensemble du montage. Pour cet essai les éprouvettes devaient être

analysées dans la zone linéaire tel que recommandé selon la norme ASTM D4065 [85]. Afin de sélectionner une amplitude adaptée, il était nécessaire dans un premier lieu de faire un test en statique. Le test a donc été conduit à une fréquence de 1Hz avec un refroidissement à -125 °C. Suite à cela une amplitude de 10 μm a été sélectionnée pour le test en dynamique. L'éprouvette a donc été soumise à une rampe en température variant de -125 °C à 20 °C avec un taux de chauffe de 3 °C/min et une amplitude de sollicitation de 10 μm .

La T_g a été déterminée à partir de la courbe du module de conservation (E') par la méthode des tangentes.

RÉSULTATS

Suite aux essais de DSC, les températures de transition vitreuse des élastomères EPDM et Néoprène ont pu être obtenues. La Figure B-1 présente l'évolution des flux de chaleurs réversibles et non réversibles en fonction de la température pour chacune des matrices. La température de transition vitreuse (T_g) a été obtenue à partir de la courbe du flux de chaleur réversible.

La courbe obtenue suite à l'essai de DMA est présentée à Figure B-2. Elle montre l'évolution du module de conservation (E') de la matrice silicone en fonction de la température.

Dans l'ensemble, on constate que les valeurs de transitions vitreuses sont basses et notamment très éloignées de la température d'utilisation qui est approximativement de 10 °C (température de l'eau de la rivière où sera immergée la membrane).

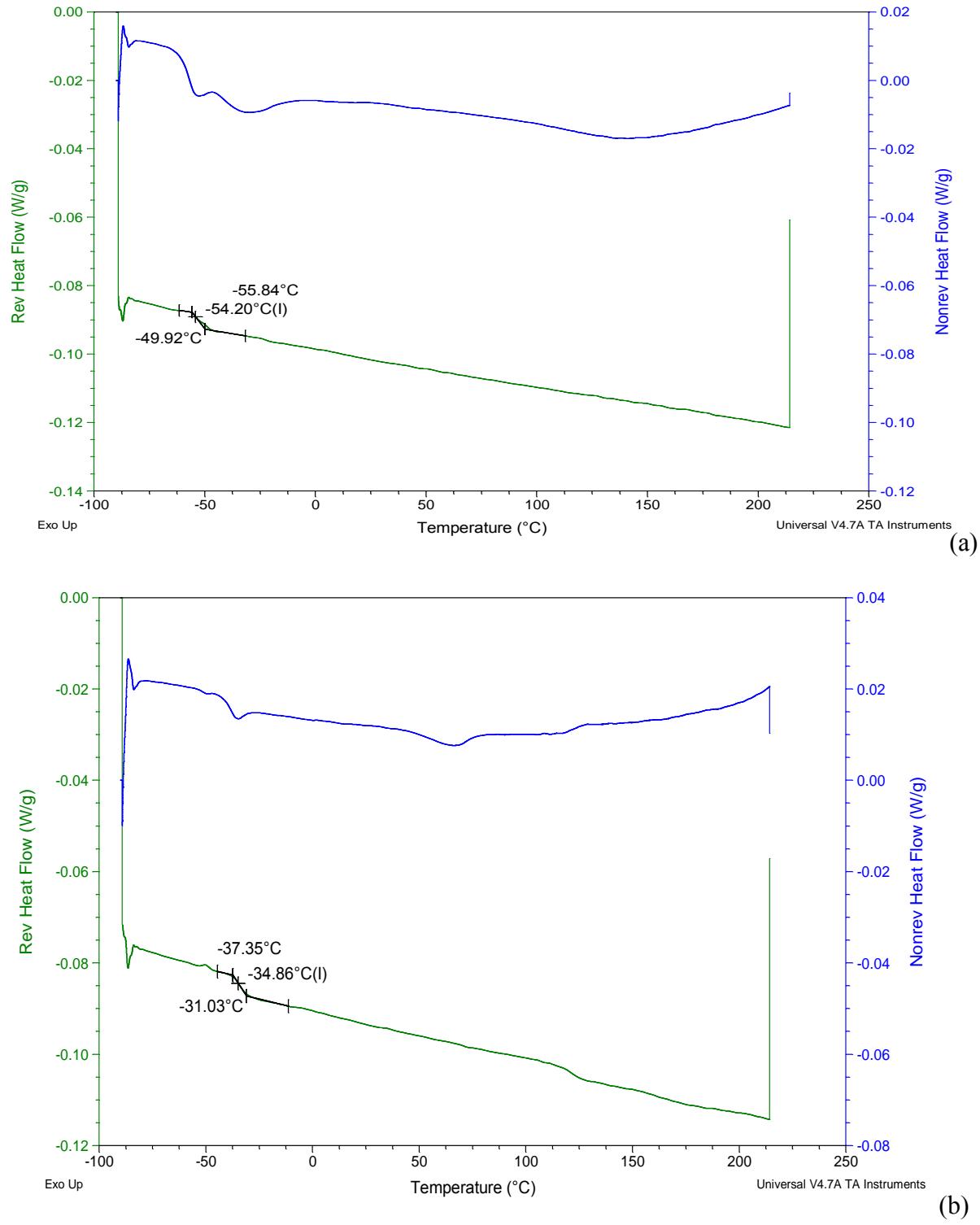


Figure B-1 : Température de transition vitreuse de la matrice (a) EPDM et (b) Néoprène, obtenue par analyse DSC.

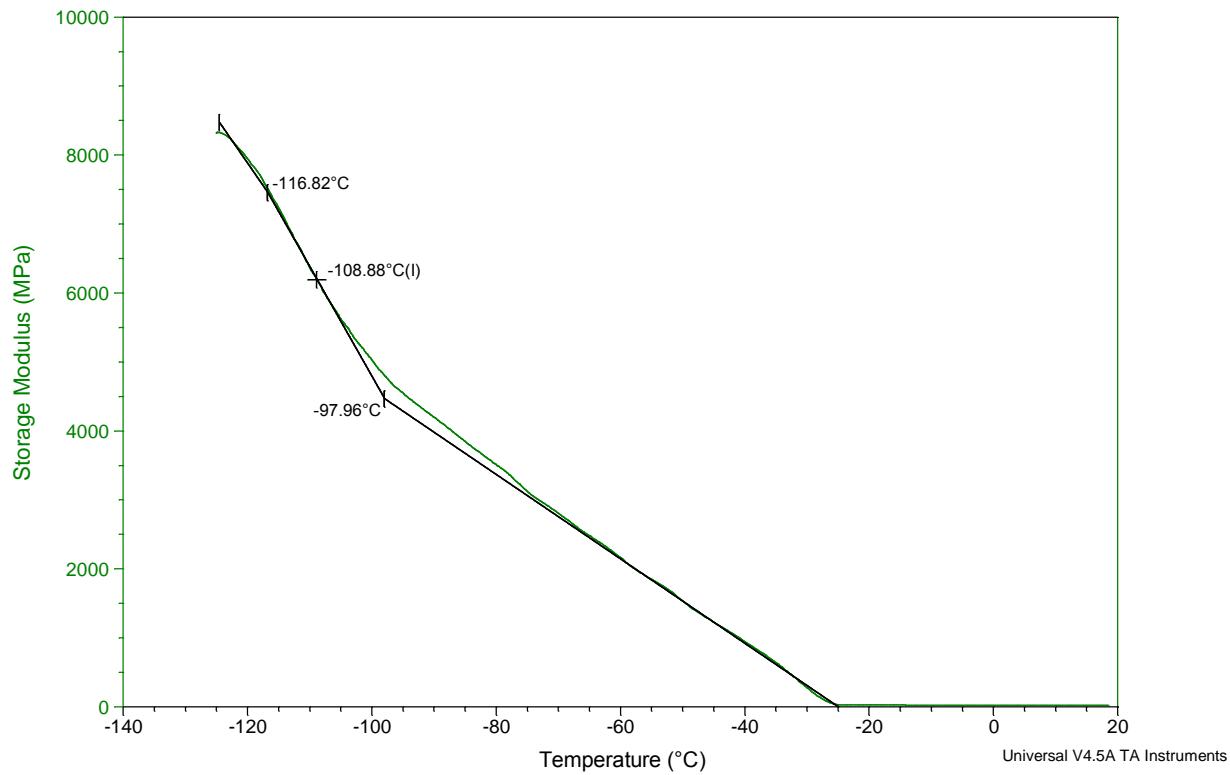


Figure B-2 : Température de transition vitreuse de la matrice silicone obtenue par analyse DMA.

ANNEXE C – DÉTERMINATION DU TAUX VOLUMIQUE DE FIBRES DANS LES PLAQUES COMPOSITES

La première étape consistait à mesurer expérimentalement les masses volumiques des matrices et des composites. Par la suite, la deuxième étape permettait de déterminer le taux volumique de fibres dans les composites par calculs.

Étape 1

En suivant la norme ASTM D792 [86], des éprouvettes de dimensions 25,4 mm de long par 25,4 mm de large ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce. Elles ont ensuite été pesées dans l'air puis dans l'hexadécane avec une balance de précision à $\pm 0,1$ mg près. Deux éprouvettes de chaque type de composite et matrice ont été analysées.

Les densités des matrices et des composites ont été obtenues par calcul en utilisant les formules suivantes :

$$\rho_M = \frac{M_{MA} (\rho_{hexa@T_0} - \rho_{air})}{(M_{MA} - M_{MW}) \times C} + \rho_{air} \quad (C.1)$$

$$\rho_c = \frac{M_A (\rho_{hexa@T_0} - \rho_{air})}{(M_A - M_W) \times C} + \rho_{air} \quad (C.2)$$

où ρ_M et ρ_c représentent les masses volumiques respectives de la matrice et du composite, M_{MA} et M_A sont respectivement les masses de la matrice et du composite dans l'air, M_{MW} et M_W sont respectivement les masses de la matrice et du composite dans l'hexadécane, $\rho_{hexa@T_0}$ la densité de l'hexadécane mesurée à l'aide d'un pycnomètre ($\rho_{hexa@T_0} = 0,7677$ g/cm³) à la température de mesure et ρ_{air} la densité de l'air ($\rho_{air} = 0,0016$ g/cm³). C représente un facteur de correction pour le matériel utilisé. Il est calculé de la manière suivante :

$$C = 1 - 2 \frac{d^2}{D^2} = 0,99983 \quad (C.3)$$

où d est le diamètre des fils du panier (0,70 mm) et D le diamètre du bêcher (76mm).

Les moyennes des mesures prises ainsi que les masses volumiques calculées sont présentées dans les Tableaux C-1a et C-1b.

Tableau C-1a : Masses volumiques moyennes des composites obtenues à l'aide de l'ensemble de mesure de densité.

Échantillon	Masse dans l'air M_A [g]	Masse dans l'hexadécane M_W [g]	Masse volumique du composite ρ_C [g/cm ³]
EPDM/silicone	2,7348	0,9132	1,1520
Néoprène	2,8691	1,2991	1,4019
EPDM	2,3285	0,6353	1,0553

Tableau C-1b : Masses volumiques moyennes des matrices obtenues à l'aide de l'ensemble de mesure de densité.

Échantillon	Masse dans l'air M_{MA} [g]	Masse dans l'hexadécane M_{MW} [g]	Masse volumique de la matrice ρ_M [g/cm ³]
EPDM/silicone	2,3231	0,76995	1,1477
Néoprène	2,6400	1,21095	1,4171
EPDM	1,6058	0,4482	1,0645

Étape 2

Soit V_C le volume du composite mesuré expérimentalement, A la surface de l'échantillon, ρ_i la masse volumique où i peut être soit M pour la matrice soit F pour les fibres, M_i la masse et ρ_i^* la densité surfacique du tissu alors :

$$M_F = \rho_F^* A \quad (C.4)$$

$$V_F = \frac{M_F}{\rho_F} = \frac{A \rho_F^*}{\rho_F} \quad (C.5)$$

Si on suppose qu'il y a du vide dans le composite, on aura un volume de vide V_V . On aura donc :

$$V_V + V_M + V_F = V_C \quad (C.6)$$

De plus comme $M_V \approx 0$ on peut écrire que :

$$M_C = M_F + M_M \quad (C.7)$$

D'où :

$$M_M = M_C - M_F = M_C - \rho_F^* A \quad (C.8)$$

Avec $V_M = \frac{M_M}{\rho_M}$ on a que :

$$V_V = V_C - V_F - V_M = V_C - \frac{A \rho_F^*}{\rho_F} - \frac{M_C - \rho_F^* A}{\rho_M} \quad (\text{C.9})$$

Alors ν_i la fraction volumique de la phase i , pourra être calculé par :

$$\nu_M = \frac{V_M}{V_C} = \frac{M_C - \rho_F^* A}{\rho_M V_C} \quad (\text{C.10})$$

$$\nu_F = \frac{V_F}{V_C} = \frac{A \rho_F^*}{\rho_F V_C} \quad (\text{C.11})$$

$$\nu_V = 1 - \nu_M - \nu_F \quad (\text{C.12})$$

Le Tableau C-2 présente les résultats obtenus suite aux calculs de fractions volumiques. Les masses des composites (M_C) et les densités des matrices (ρ_M) utilisées pour ces calculs proviennent des mesures obtenues expérimentalement (Tableaux C-1a et C-1b). La masse du renfort (M_F) a été calculée à partir des informations de la fiche technique fournie par le fabricant.

Tableau C-2 : Fractions volumiques moyennes obtenues suite aux calculs.

Échantillon	ν_M	ν_F	ν_V
EPDM/silicone	0,96	0,022	0,022
Néoprène	0,92	0,025	0,056
EPDM	0,99	0,025	0,012