

Og Orsay (1996) 154

ORSAY

N° D'ORDRE:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

# THESE

présentée  
pour obtenir

Le **GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES**  
**DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Stéphane DISDIER

SUJET: ETUDE DE LA PERMEABILITE A L'HELIUM DES MATERIAUX  
COMPOSITES DESTINES AUX APPLICATIONS EN CRYOGENIE

Soutenue le Vendredi 10 Mai 1996 devant la Commission d'examen

MM. Claude	BATHIAS	Rapporteur
Anthony	BUNSELL	
Jacques	CHENE	
Yves	LAUMOND	
Philippe	LECONTE	Rapporteur
Pierre	PAILLER	







## AVANT - PROPOS



Cette thèse a été réalisée au centre de Saclay du Commissariat à l'Energie Atomique, au sein du Service Technique de Cryo-Magnétisme (S.T.C.M.). Je tiens à remercier les chefs successifs de ce service, MM. A. Patoux et J. Perot, pour m'avoir accueilli, et permis de réaliser cette étude. Ce travail n'a été possible que grâce à la collaboration de L'AIR LIQUIDE, et GEC ALSTHOM. A ce titre, je voudrais exprimer ma reconnaissance à M. Y. Laumond du Département d'Electrotechnique Avancée de GEC ALSTHOM, et à M. P. Pelloux-Gerwaix, de la division des Techniques Avancées de L'AIR LIQUIDE, pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie M. A. Bunsell, pour la direction scientifique de ce travail et pour ses nombreux conseils, ainsi que pour sa participation au jury.

Je tiens également à exprimer toute ma sympathie et ma reconnaissance à M. P. Leconte, pour l'aide qu'il m'a apportée à travers les réflexions et les discussions que nous avons eues ensemble, ainsi que pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie vivement, M. F.P. Juster pour la modélisation numérique et pour l'intérêt qu'il a accordé à cette étude, M. D. Thomas pour les mesures de fuite et son soutien technique, et M. G. Lemière pour la réalisation des essais mécaniques.

Je tiens à remercier les membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude:

Messieurs C. Bathias et P. Leconte qui ont accordé une attention particulière en acceptant d'en être rapporteurs.

Messieurs P. Pailler, Y. Laumond, et P. Leconte, examinateurs de ce travail.

J'adresse enfin mes remerciements à l'ensemble des personnes qui de près ou de loin, au S.T.C.M. ou dans d'autres services du C.E.A (S.E.A. . ), ont participé à cette étude. Qu'ils acceptent ici toute ma reconnaissance.



SOMMAIRE



INTRODUCTION

1

CHAPITRE I

ETUDES DE LA PERMEABILITE ET DU COMPORTEMENT MECANIQUE

<b>1. ASPECT GENERAL DE LA PERMEABILITE .....</b>	<b>5</b>
1.1. ASPECT THEORIQUE.....	5
1.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	8
1.3. METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA SOLUBILITE S, LA DIFFUSION D ET LA PERMEABILITE P.....	8
1.4. METHODES DE CALCUL DE LA SOLUBILITE S, DE LA DIFFUSION D, ET DE LA PERMEABILITE P .....	9
1.5. PROBLEMES D'UNITES .....	11
<b>2. ETUDES DES POLYMERES.....</b>	<b>13</b>
2.1. GENERALITES.....	13
2.2. ETUDES DES PHENOMENES DE TRANSPORT DES GAZ.....	13
2.2.1. Cas des polymères caoutchouteux.....	14
2.2.2. Cas des polymères vitreux .....	14
2.2.3. Influence de la nature du gaz sur la diffusion.....	15
2.2.4. Influence de la nature du polymère sur la diffusion.....	16
2.2.5. Influence de l'eau sur la diffusion.....	16
2.2.6. Influence de la nature du gaz et du polymère sur la solubilité.....	17
2.2.7. Influence de la nature du gaz et du polymère sur la perméabilité.....	17
2.2.8. Modélisation simple de la solubilité, de la diffusion et de la perméabilité.....	18
2.2.9. Influence de la cristallinité .....	19
2.2.10. Autres influences .....	20
2.2.11. Bilan sur les propriétés de transport des gaz dans les polymères .....	21
2.3. UTILISATION DES POLYMERES AUX BASSES TEMPERATURES.....	25



## Sommaire

---

2.4. INFLUENCE DES BASSES TEMPERATURES SUR LES PROPRIETES DE PERMEABILITE DANS LES POLYMERES .....	25
2.5. INFLUENCE DES BASSES TEMPERATURES SUR LES PROPRIETES MECANQUES DES POLYMERES.....	26
<b>3. ETUDES DES COMPOSITES .....</b>	<b>31</b>
3.1. GENERALITES.....	31
3.2. ETUDE DE LA PERMEABILITE DANS LES COMPOSITES .....	31
3.3. INFLUENCE DES BASSES TEMPERATURES SUR LES PROPRIETES DE PERMEABILITE DANS LES COMPOSITES.....	33
3.4. INFLUENCE DES BASSES TEMPERATURES SUR LES PROPRIETES MECANQUES DES COMPOSITES.....	35
3.4.1. <i>Approche théorique</i> .....	35
3.4.2. <i>Aspect bibliographique du comportement mécanique</i> .....	40
<b>4. ETUDES DE LA PERMEABILITE DANS D'AUTRES MATERIAUX .....</b>	<b>42</b>
4.1. DANS LE VERRE.....	42
4.2. DANS LES METAUX .....	43
<b>5. ETUDE DU DEGAZAGE.....</b>	<b>44</b>
<b>6. DISCUSSION SUR L'ETUDE.....</b>	<b>47</b>

### CHAPITRE II

#### OBJECTIFS DE RECHERCHE

1. CONCERNANT LES MATERIAUX ET LES CONCEPTS A ADOPTER.....	51
2. CONCERNANT L'APPAREIL DE MESURE DE FUITE.....	52
3. CONCERNANT LA METHODE DE CALCUL DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES.....	52

### Chapitre III

#### CHOIX DES MATERIAUX ETUDIES

1. INTRODUCTION.....	53
2. POLYMERES UTILISES COMME REVETEMENT.....	53
3. CHOIX DE MATRICE POUR UN COMPOSITE A BASE DE VERRE.....	54
4. CHOIX DES COMPOSITES.....	55

## CHAPITRE IV

### PRESENTATION DES APPAREILS EXPERIMENTAUX

#### Partie I Développement d'une expérience de mesure de fuites

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	59
<b>2. APPAREILS DU MARCHE</b> .....	61
2.1. RAPPELS .....	61
2.2. PROBLEMES D'ETALONNAGE DE LA FUITE.....	61
2.3. PROBLEMES INHERENTS AUX DEGAZAGES ET AUX FUTTES PARASITES.....	62
<b>3. APPAREIL EXPERIMENTAL</b> .....	63
3.1. OBJECTIFS .....	63
3.2. PRINCIPE DE MESURE ET DEFINITION .....	63
3.3. PRESENTATION ET DESCRIPTION DU MONTAGE .....	64
3.3.1. <i>Introduction et approximations</i> .....	64
3.3.2. <i>Système d'étalonnage de la fuite</i> .....	69
3.3.3. <i>Système de pompage (vide)</i> .....	72
3.3.4. <i>Mesure du vide</i> .....	73
3.3.5. <i>Analyseur de gaz</i> .....	74
3.3.6. <i>Porte-échantillon et régulation thermique</i> .....	80
3.3.7. <i>Système d'introduction d'hélium sur le porte échantillon</i> .....	83
3.3.8. <i>Système d'acquisition et de traitement des données</i> .....	84
3.4. DISCUSSION SUR LES PROBLEMES RENCONTRES .....	84
3.5. DESCRIPTION DES AMELIORATIONS APORTEES AU MONTAGE.....	86
3.5.1. <i>Conception générale</i> .....	86
3.5.2. <i>Amélioration du porte-échantillon</i> .....	88
3.5.3. <i>Amélioration du système d'introduction d'hélium en amont de l'échantillon</i> .....	89
3.6. LIMITES DE DETECTION.....	90
3.7. PROTOCOLE D'ESSAI .....	90
<b>4. DISCUSSION SUR L'APPAREIL DE MESURE</b> .....	92
4.1. DISCUSSION SUR LE SYSTEME D'ETALONNAGE DE LA FUITE.....	92
4.2. DISCUSSION SUR LE PORTE-ECHANTILLON.....	93
4.3. DISCUSSION SUR L'ETALONNAGE DU SPECTROMETRE DE MASSE.....	100
4.4. DISCUSSION SUR LA VARIATION DU SIGNAL AVEC LA TEMPERATURE .....	100
4.5. DISCUSSION SUR LES AMELIORATIONS POSSIBLES .....	103

**Partie II**      Machine de traction

<b>1. PRINCIPES DES ESSAIS.....</b>	<b>1</b>
1.1. ESSAI DE TRACTION.....	1
1.2. ESSAI D'ENDOMMAGEMENT MECANIQUE.....	1
<b>2. PRINCIPES ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL.....</b>	<b>1</b>
<b>3. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.....</b>	<b>1</b>
3.1. MACHINE DE TRACTION.....	1
3.2. ENCEINTE CRYOGENIQUE.....	1
<b>4. PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>1</b>

**CHAPITRE V**

**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

<b>Partie I</b>	Résultats expérimentaux sur la perméabilité à l'hélium	11
<b>Partie II</b>	Résultats expérimentaux des mesures de masse volumique et taux de verre	12
<b>Partie III</b>	Résultats expérimentaux des essais mécaniques et des essais d'endommagement	12

**CHAPITRE VI**

**DISCUSSION SUR LES POLYMERES**

<b>1. DISCUSSION SUR LES RESULTATS DES MESURES REALISEES SUR LES POLYMERES UTILISABLES COMME REVETEMENT.....</b>	<b>13</b>
<b>2. DISCUSSION DES RESULTATS DES MESURES FAITES AVEC LES POLYMERES UTILISABLES COMME MATRICE.....</b>	<b>13</b>
<b>3. CONCLUSION PARTIELLE DE L'ETUDE DES POLYMERES UTILISABLES COMME REVETEMENT, OU COMME MATRICES.....</b>	<b>13</b>

**CHAPITRE VII****DISCUSSION SUR LES COMPOSITES**

<b>1. ETUDE DE LA PERMEABILITE</b> .....	<b>141</b>
1.1. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LE CALCUL NUMERIQUE BASE SUR LA LOI DE FICK ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	141
1.2. MODELISATION DE LA PERMEABILITE D'UN MATERIAU A L'AIDE D'UN CODE DE CALCUL.....	150
1.3. ETUDE DE LA DISPERSION SUR DES PLAQUES DE COMPOSITES DE MEME REFERENCE.....	155
1.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PERMEABILITE .....	157
1.5. INFLUENCE DU TYPE DE MATRICE SUR LA PERMEABILITE .....	162
1.6. INFLUENCE DU TAUX DE POROSITE.....	164
1.7. INFLUENCE DU TAUX DE VERRE SUR LA PERMEABILITE DES COMPOSITES .....	171
1.8. CONCLUSION PARTIELLE DE L'ETUDE DE LA PERMEABILITE DES COMPOSITES.....	185
<b>2. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES</b> .....	<b>187</b>
2.1. DISCUSSION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES .....	187
2.2. OBSERVATIONS VISUELLES DES EPROUVETTES ROMPUES A 300 K ET 4,2 K.....	190
2.3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES EPROUVETTES ROMPUES A 300 K.....	191
2.4. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES EPROUVETTES ROMPUES A 4,2 K.....	191
2.5. ANALOGIE DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES TISSES AVEC LE MODELE A.C.K.....	191
<b>3. ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT</b> .....	<b>203</b>
3.1. ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT PAR CHOCS THERMIQUES A 77 K .....	203
3.1.1. <i>Protocole expérimental d'endommagement thermique</i> .....	203
3.1.2. <i>Etude de l'influence des chocs thermiques sur la perméabilité des composites tissés</i> .....	203
3.1.3. <i>Etude de l'influence des chocs thermiques sur les propriétés mécaniques</i> .....	207
3.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT MECANIQUE SUR LA PERMEABILITE DES COMPOSITES TISSES.....	208
3.2.1. <i>Protocole d'expérience d'endommagement mécanique</i> .....	208
3.2.2. <i>Etude de l'influence des sollicitations mécaniques à 300 K sur la perméabilité des composites tissés</i> .....	208
3.2.3. <i>Etude de l'influence des sollicitations mécaniques à 4.2 K sur la perméabilité des composites tissés</i> .....	232
3.2.4. <i>Conclusion partielle de l'étude des propriétés mécaniques, et de l'endommagement</i> .....	241
<b>4. ETUDE DU DEGAZAGE</b> .....	<b>243</b>



<b>CONCLUSION</b>	<b>247</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>251</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>259</b>

---



# INTRODUCTION

Depuis quelques années, les besoins industriels et scientifiques ont permis le développement des recherches sur l'élaboration de nouveaux matériaux, tels que les matériaux composites. Pour un grand nombre d'applications, ces matériaux sont préférés aux matériaux métalliques pour leurs propriétés mécaniques ou thermiques. Ils sont hétérogènes, et généralement composés de deux phases:

- Une phase constituant le renfort, comprenant des fibres courtes ou continues d'origine minérale (verre) ou organique (carbone, Kevlar).
- une phase de liaison appelée matrice. Elle assure la transmission des efforts entre les éléments du renfort.

Nous allons montrer que ces matériaux composites peuvent se substituer aux matériaux métalliques dans le domaine de la cryogénie.

La cryogénie est un domaine de la physique existant depuis près d'un siècle. Elle regroupe les études et les applications des basses températures (proche du zéro absolu). Elle comprend la production de froid à travers la liquéfaction des gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ , etc...), ainsi que son utilisation, que ce soit pour des études fondamentales (études de la matière) ou pour des applications industrielles (transport de gaz liquéfié, propulsion spatiale, etc.). Un des problèmes importants rencontrés, est celui du stockage des fluides cryogéniques. Ces dernières années, l'essor de la supraconductivité a donné à la cryogénie une grande importance. En effet cette propriété que possèdent certains matériaux de perdre toute résistance électrique ne se manifeste qu'à basse température. On les maintient à ces températures grâce à l'utilisation de bains de fluides cryogéniques comme l'hélium, qui se liquéfie à 4.2 K à la pression atmosphérique. (Il existe d'autres fluides cryogéniques: les plus répandus étant l'azote et l'hydrogène liquides).

La supraconductivité autorise la réalisation d'électro-aimants à fort champ magnétique, qui entrent dans la constitution des nouvelles générations d'accélérateurs, pour l'étude des particules élémentaires. Dans le domaine des transports, certains projets de train à grande vitesse à propulsion magnétique sont à l'étude. D'autres utilisations de la supraconductivité, pour l'instant indissociable de la cryogénie, sont à l'état de recherche (ex. stockage d'énergie électrique). Dans toutes ces applications, l'hélium, utilisé comme fluide cryogénique, doit être contenu dans des réservoirs (Dewars) ou des cryostats possédant une isolation thermique performante. Il faut rappeler que l'hélium possède une enthalpie de vaporisation faible (21 KJ/kg). Le problème de l'isolation est résolu par la maîtrise des mécanismes de transfert de chaleur. Les réservoirs et cryostats possèdent des enceintes entre lesquelles on maintient le vide. Celui-ci réduit considérablement les pertes par conduction gazeuse. On introduit de plus, dans ces enceintes, des isolants pour diminuer les pertes par rayonnement. On utilise souvent la technique dite de "super isolation" (superposition de feuilles de Mylar® aluminisées) dans le cas de conteneur d'hélium. Malgré ces précautions, il subsiste des pertes par conduction dans les liaisons (supports d'enceinte ou cols de transfert des fluides). Il existe aussi des pertes par conduction gazeuse, dues à l'évaporation du liquide cryogénique par les cols.

L'utilisation de matériaux de faible conductivité thermique, comme les matériaux composites, en remplacement des pièces métalliques, améliore les rendements thermiques. Leur utilisation est de plus en plus répandue, notamment dans le domaine spatial où leur légèreté est un atout supplémentaire. Ils entrent dans la composition des réservoirs d'oxygène et d'hydrogène liquide, ou encore dans celle de détecteurs extrêmement sensibles équipant des satellites artificiels, pour l'étude des rayonnements cosmiques. Toutefois, des problèmes spécifiques apparaissent lors de l'utilisation de ces matériaux pour le stockage de l'hélium liquide [1]. Le principal est la présence de fuites d'hélium provoquant une augmentation de pression dans l'enceinte à vide. Ces fuites provoquent des pertes thermiques par conduction inacceptables pour une utilisation de longue durée. Il est important de distinguer les différents types de fuites possibles:

- Les fuites provoquées par la diffusion de l'hélium au sein du composite: Elles constituent le phénomène de perméabilité (perméation en anglais), qui se

décompose en un régime transitoire d'établissement de la fuite, suivi d'un régime de stabilisation (régime permanent).

- Les fuites résultant de la fissuration complète de la matrice ou de la décohésion fibre-matrice provoquée par la dilatation différentielle du verre et de la résine lors du refroidissement, ou par un endommagement mécanique: Elles sont directement liées aux propriétés mécaniques de la résine ainsi qu'à la qualité de fabrication du composite. Elles s'établissent sans régime transitoire (inexistant), et sont caractéristiques d'un endommagement du matériau. Plusieurs études montrent qu'un choix judicieux des matériaux permet de résoudre ce problème.

Dans le premier cas, les fuites sont négligeables à basse température car la perméabilité à l'hélium (phénomène thermoactivé), est très faible. Mais, à température ambiante, les fuites sont trop importantes, et sont responsables de la détérioration du vide d'isolement. Une des solutions adoptées consiste à déposer un revêtement métallique (aluminium, plomb) de quelques microns sur les parois sièges de ces fuites. On appelle parfois ce revêtement "liner". Les faibles pertes, apportées par l'augmentation de la conductivité thermique due au métal, sont largement compensées par l'étanchéité des parois à l'hélium.

Certaines applications en développement, comme la mise au point de cryoalternateurs, de moteurs ou de transformateurs supraconducteurs, nécessitent la réalisation de cryostats non métalliques. En effet, les variations de champ magnétique induisent des courants dans les parties métalliques des cryostats, provoquant des pertes par effet Joules. Pour palier à ce problème, on utilise les composites à fibres de verre et matrice époxy. Ces matériaux de faible conductivité thermique, non magnétiques, et ayant de très bonnes propriétés mécaniques spécifiques font l'objet de nombreuses études. La recherche vise à améliorer leur perméabilité à l'hélium, ainsi que leurs propriétés mécaniques à basse température.

Les applications possibles de ces matériaux, intéressent l'ensemble des industriels de la cryogénie, que ce soit pour le transport de gaz liquéfié embarqué (avion, fusée, train) ou pour les applications électrotechniques (rotor supraconducteur de cryoalternateur, moteur supraconducteur, stockage d'énergie etc.).

---

Notre objectif est de donner des informations sur les concepts et les modes de réalisation d'enceintes cryogéniques à base de composite de verre et de matrice organique, et en particulier des résines époxy. Nous proposons une étude de la perméabilité à l'hélium sur des composites à fibre de verre, ainsi que sur certains polymères. L'influence de l'endommagement sur la perméabilité de structures tissées sera abordée. Nous proposerons une approche du comportement de ces matériaux à l'aide d'essais mécaniques à 4,2 K et d'endommagement thermique. L'étude portera sur des échantillons de géométrie plane obtenus dans le commerce ou réalisés par nos soins. Après une étude bibliographique de la perméabilité à l'hélium et du comportement mécanique à basse température des polymères, nous exposerons dans le détail les objectifs de cette étude (chapitre II).

# ETUDES DE LA PERMEABILITE ET DU COMPORTEMENT MECANIQUE

Ce chapitre a pour objet de présenter les connaissances sur la perméabilité des gaz dans les polymères et les composites, ainsi que l'influence des basses températures sur les propriétés mécaniques et sur le transport des gaz. Nous évoquerons la perméabilité dans le verre et les métaux, et présenterons, dans le dernier paragraphe, un bilan concernant l'hélium.

## 1. ASPECT GENERAL DE LA PERMEABILITE

### 1.1. Aspect théorique

Fick a proposé le premier, en effectuant une analogie avec les phénomènes de transfert thermique, une équation rendant compte des mouvements d'atomes ou de molécules dans la matière (solide ou liquide). L'expression mathématique proposée est basée sur l'hypothèse que le flux de matière  $\bar{J}$ , traversant une surface unité, est proportionnel au gradient de concentration de matière  $C$ . On exprime ce flux par la première loi de Fick:

$$\bar{J} = -D\bar{\nabla}C \quad [1.1]$$

On ne s'intéresse expérimentalement qu'au flux dans la direction  $x$ , que l'on choisit normal à la surface, d'où l'équation:

$$J_x = -D_x \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad [1.2]$$

- $J_x$  est le flux de matière (massique ou volumique) par unité de temps passant par une section de surface unité. On exprimera  $J_x$  en  $\text{mol/s.m}^2$ .
- $D_x$  est le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration dans la direction  $x$  en  $\text{m}^2/\text{s}$ .
- $C(x, t)$  est la concentration de gaz dans le matériau en fonction de  $x$  et du temps en  $\text{mol/m}^3$ .
- $x$  est l'épaisseur de matériau considérée, exprimée en mètres

Le signe moins rend compte du fait que le flux est opposé au sens croissant de la concentration.

La conservation des masses au cours du temps permet d'écrire une équation connue sous le nom de deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad [1.3]$$

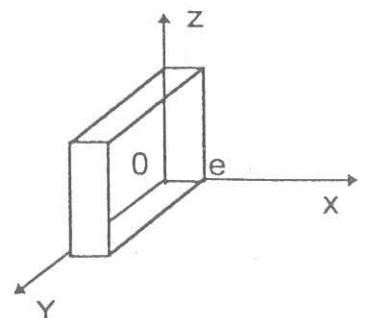
La résolution de cette équation par séparation des variables [2] pour le cas d'une plaque, donne l'expression de la concentration à l'intérieur du matériau en fonction du temps  $C(x,t)$ .

En régime stationnaire, la concentration de gaz varie linéairement dans le matériau. Le flux s'écrit:

$$J = -D \frac{(C_1 - C_2)}{e} \quad [1.4]$$

Dans la suite de l'exposé on s'affranchira de l'indice  $x$ , et on supposera le flux et le coefficient de diffusion normaux à la surface.

- $J$  et  $D$  équivalents respectivement à  $J_x$  et  $D_x$
- $C_1$  la concentration de gaz dans le matériau pour  $x = 0$
- $C_2$  la concentration de gaz dans le matériau pour  $x = e$
- $e$  épaisseur de l'échantillon





Expérimentalement, on ne maîtrise pas directement les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ . L'échantillon est simplement soumis à une pression  $p_1$  et absorbe une certaine quantité de gaz jusqu'à la concentration  $C_1$ . On écrit dans le cas linéaire isotherme, en accord avec la loi de Henry:

$$C_1 = S p_1 \quad [1.5]$$

$S$  étant le coefficient de solubilité du gaz dans le solide considéré, en  $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ . De manière analogue on exprime

$$C_2 = S p_2 \quad [1.6]$$

Le flux de matière  $J$  s'exprime donc par:

$$J = D.S \frac{(p_1 - p_2)}{e} \quad [1.7]$$

On définit le produit  $D.S$  comme étant le coefficient de perméabilité  $P$  lié au couple gaz/polymère pour une température donnée.

$$P = D.S \quad [1.8]$$

La perméabilité  $P$  a donc maintenant un sens. Le passage à travers un échantillon (plaque ou cylindre) se schématise comme la succession de trois étapes. Une étape appelée suivant les auteurs, sorption, solvation ou dissolution du gaz dans le matériau, puis une étape de transport suivie d'une étape de désorption. Le coefficient de solubilité  $S$  reflète la capacité du matériau à emmagasiner du gaz, et le coefficient de diffusion  $D$ , la vitesse avec lequel celui-ci migre. L'ensemble du processus est représenté par le coefficient de perméabilité  $P$ . Son unité se déduit des unités de  $S$  et  $D$ , à savoir des  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ .

## 1.2. Influence de la température

Ces trois grandeurs sont dépendantes de la température. Elles suivent la loi d'Arrhénius et s'expriment par:

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad [1.9]$$

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad [1.10]$$

et d'après la relation [1.7]:

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad [1.11]$$

Avec:  $\Delta H_s$  l'énergie de solvation

$E_D$  énergie d'activation de diffusion

$E_p$  énergie d'activation de perméabilité

$S_0$ ,  $D_0$  et  $P_0$  termes pré-exponentiels

Des essais à différentes températures permettent de déduire graphiquement les énergies d'activation ( $E_D$ ) et de solvation ( $\Delta H_s$ ) en traçant  $\log(S)$  et  $\log(D)$  en fonction de  $1/T$ .

Schmidtchen et al. [3] ont montré que la solubilité de l'hélium dans les polymères variait faiblement avec la température. L'explication vient des faibles interactions de l'hélium avec les différents groupements chimiques du polymère.

## 1.3. Méthodes expérimentales de mesure de la solubilité S, la diffusion D et la perméabilité P

Il existe une quantité importante de méthodes expérimentales [4], [5] basées sur des mesures résistives, magnétiques ou gravimétriques. Cependant la plus

utilisée et la plus connue consiste à mesurer une variation de pression en fonction du temps [6]. L'échantillon à tester (Figure [I.1]) sépare deux volumes.

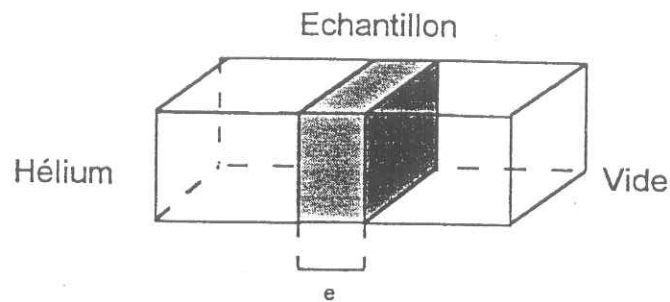


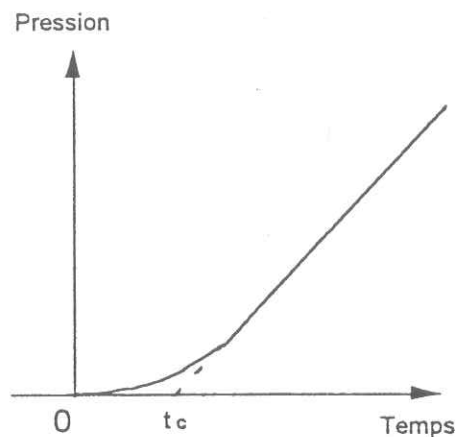
Figure [I.1]: Schéma de principe de la méthode de mesure de fuite.

Le gaz est introduit dans l'un des deux volumes, tandis qu'on fait le vide dans l'autre. On relève ensuite dans ce dernier l'augmentation de la pression en fonction du temps. Cette augmentation est attribuée au flux de matière traversant l'échantillon. Cette méthode connue sous le nom de "time lag" est très simple d'utilisation et peut être mise en oeuvre pour tous les gaz.

Il existe aussi des méthodes où la fuite est mesurée directement. Elles sont principalement employées avec l'hélium. Les systèmes comportent un groupe de pompage et un spectromètre de masse réglé pour détecter seulement l'hélium. (voir chapitre IV.1).

#### 1.4. Méthodes de calcul de la solubilité $S$ , de la diffusion $D$ , et de la perméabilité $P$

Dans le cas de la méthode du "time lag" on enregistre la pression en fonction du temps. La figure [I.2] représente la courbe type d'un essai réalisé dans ce cas. Après un régime transitoire, l'établissement du régime permanent se traduit par une évolution linéaire de la pression. La projection de cette partie linéaire sur l'axe des abscisses permet de relever graphiquement un temps caractéristique  $t_c$ .



**Figure [I.2]:** Courbe type d'un essai de mesure de fuite par la méthode de remontée de pression ("time lag").

On déduit ensuite  $D$  d'après la deuxième équation de Fick (équ.[I.1]).

On trouve l'équation suivante:  $D = \frac{e^2}{6t_c}$  [I.12]

La perméabilité  $P$  s'exprime par:

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot V \cdot \frac{e}{p_1 A}$$
 [I.13]

Avec:  $V$  volume de l'enceinte où est mesurée la remontée de pression

$A$  la section de perméabilité

$e$  épaisseur de l'échantillon

$p_1$  pression d'hélium appliquée à l'échantillon

$\frac{\Delta p}{\Delta t}$  pente de la partie linéaire de la courbe (figure [I.2])

$S$  est calculé à l'aide de l'équation [I.7].

Pour les cas où  $t_c$  est trop grand on utilise un traitement mathématique introduit par Rogers [7] pour le calcul de  $D$ . Une expression analytique de la variation de la pression en fonction du temps est proposée pour la partie transitoire de la courbe:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2A}{V} S p_1 \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{e}{4Dt} \right) (2n+1)^2 \right]$$
 [I.14]

$$\text{Lnt}^{\frac{1}{2}} \frac{dp}{dt} = \text{Ln} \left[ \frac{2A}{V} S p_1 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{e^2}{4Dt} \quad [I.15]$$

Cette expression permet de déterminer graphiquement D en traçant  $\text{Lnt}^{\frac{1}{2}} \frac{dp}{dt}$  en fonction de  $-1/t$ , et en déterminant la pente de la courbe. Cette méthode est principalement utilisée pour la perméabilité dans le verre [8] où les temps d'établissement des flux sont très longs, ou pour les essais à basse température [3].

Dans le cas où on mesure directement la fuite, le coefficient de perméabilité se calcule à l'aide de l'expression suivante:

$$P = \frac{F_{\text{He}} \cdot e}{A \cdot (p_1 - p_2)} \quad [I.16]$$

Le coefficient D peut être calculé en intégrant numériquement la fuite en en traçant le graphe de l'intégrale de  $dp/dt$  en fonction de  $t$ . On déduit  $t_c$  et on calcule ensuite S.

### 1.5. Problèmes d'unités

L'équation aux dimensions de l'expression [I.1] donne pour le coefficient D des  $\text{m}^2/\text{s}$ . Cette unité est utilisée dans toutes les publications et permet une comparaison facile et directe des résultats expérimentaux. Il n'en va pas de même pour les coefficients de perméabilité ou de solubilité. Il n'est donc pas rare de trouver dans beaucoup d'articles un paragraphe d'explication, comme celui-ci, voire même des tableaux de conversion afin d'éclaircir le lecteur. L'unité la plus employée pour P est le Barrer. Elle est décrite comme  $10^{-10}$  fois le volume de gaz en  $\text{cm}^3$  (dans les conditions normales de température et de pression), passant à travers une paroi d'un  $\text{cm}^2$  de surface, d'épaisseur 1cm, et pendant 1 seconde, sous un différentiel de pression de 1cm de mercure, soit:

$$\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$$

Pour les personnes travaillant avec le vide, l'unité de fuite couramment utilisée est le millibar par litres par secondes (mb.l/s). Nous exprimerons nos valeurs de fuite avec cette unité pour ne pas trop s'éloigner de l'expérience quotidienne, ainsi qu'en mol/s.

Les unités utilisées dans cette étude figurent dans le tableau suivant:

GRANDEURS PHYSIQUES	UNITES
Coefficients de perméabilité P	mol/(s.m.Pa)
Coefficients de diffusion D	m <sup>2</sup> /s
Coefficients de solubilité S	mol/(m <sup>3</sup> .Pa)
Fuites d'hélium F <sub>He</sub>	mb.l/s en pression absolu d'He ou mol/s

Tableau [I.1]: Tableaux des unités utilisées pour l'étude.

Notre unité de perméabilité est définie comme égale à 325 KiloBarrers

Soit:  $3,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$

## **2. ETUDES DES POLYMERES**

### **2.1. Généralités**

On classe généralement les polymères selon deux catégories. Les thermodurcissables qui se dégradent lorsqu'on les chauffe au-delà d'une certaine température, et les thermoplastiques qui se ramollissent dans un premier temps sans subir de modifications chimiques, puis se dégradent. Les premiers ne peuvent être mis en oeuvre qu'une fois, alors que les seconds peuvent être réutilisés. Lorsqu'ils rentrent dans la fabrication d'un composite, ces polymères constituent généralement la matrice.

Les polymères sont constitués de substances organiques ou semi organiques. Les thermodurcissables ont des masses moléculaires faibles alors que celles-ci sont élevées pour les thermoplastiques. Les propriétés sont conditionnées par le comportement individuel de chaque macromolécule, en fonction des motifs d'assemblage des monomères (motif élémentaire de la macromolécule). Ainsi pour les matériaux thermodurcissables, la polymérisation, par l'apport d'énergie en présence de catalyseur, conduit à une structure tridimensionnelle. Il y a réticulation du polymère. On appelle ces polymères des résines (ex. résines époxydes, polyester, ...). Ce sont les liaisons covalentes qui confèrent au polymère sa cohésion. Pour les polymères thermoplastiques, la polymérisation n'entraîne pas d'arrangement tridimensionnel, mais la formation de longues macromolécules linéaires. Dans ce cas, c'est l'enchevêtrement des chaînes qui assure la cohésion de l'ensemble du matériau.

### **2.2. Etudes des phénomènes de transport des gaz**

L'approche macroscopique de la perméabilité n'explique pas les phénomènes physiques mis en jeu dans les processus de migration à travers une paroi en polymère. On peut classer le transport suivant deux mécanismes, qui dépendent de l'état, vitreux ou caoutchouteux, du polymère. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la perméabilité des gaz simples les plus courants, avec une attention



particulière pour l'hélium. La migration des "grosses" molécules ou les phénomènes d'interdiffusion [9] et [10] ne seront pas abordés.

### **2.2.1. Cas des polymères caoutchouteux**

Au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) les polymères sont considérés comme caoutchouteux. Ils répondent rapidement aux sollicitations extérieures et se réorganisent facilement. L'adsorption des gaz se fait pratiquement instantanément par rapport à la migration dans le matériau.

La modélisation moléculaire représente la progression du gaz par formation et destruction de trous ayant une taille déterminée. L'importance du flux créé dépend de la quantité de trous de taille suffisante pour recevoir le gaz. Ainsi, pour une distribution donnée, plus le gaz sera volumineux plus le flux sera faible. La diffusion de l'hélium est par conséquent toujours plus élevée que pour tous les autres gaz. Ces modélisations suggérées entre autres par Meares [11], Dibenedetto [12] ou Paul [13] sont basées sur des observations expérimentales de la variation de  $D$  avec la température et sur une interprétation microscopique de l'énergie d'activation  $E_d$  (cf. Eq. [1.9]). D'autres approches, connues sous le nom de "volume libre" (Free volume) ne sont plus basées sur les phénomènes thermiques mais sur une réorganisation des volumes dans le polymère. Ainsi Fujita [14] pour les gaz simples, et Vrentas [15] pour les gaz volumineux (solvants organiques par exemple) ont proposé des expressions de  $D$  en fonction d'un taux de volume libre et de paramètres liés à la taille et la forme des gaz.

### **2.2.2. Cas des polymères vitreux**

Pour le cas où la température d'utilisation est inférieure à la  $T_g$  (ex. Epoxy à température ambiante), on considère le polymère dans un état vitreux, et les phénomènes de transport sont interprétés différemment. Les mécanismes sont plus compliqués à cause de la nature hors équilibre de ce type de polymère. On montre d'ailleurs que leurs propriétés dépendent du procédé de mise en oeuvre. Les microcavités présentes dans le polymère sont considérées comme figées du fait de diminution de mobilité des chaînes. Meares [16] et Haward [17] ont montré une



variation des propriétés de transport à la température de transition vitreuse, attribuée à cette faible réorganisation des chaînes moléculaires.

Frish [18] classe les phénomènes de diffusion dans les polymères vitreux suivant deux catégories: Le cas où l'adsorption est rapidement faite à la surface (ex. l'hélium), et le cas où l'adsorption est affectée par la présence des microcavités évoquées plus haut. On parle alors de "Dual mode sorption". Barrer et al. [19] ont proposé une approche qui consiste à identifier deux populations de gaz thermodynamiquement différentes, l'une immobile dans les trous et l'autre mobile au sein de la masse. Ils montrent aussi que, pour le CO<sub>2</sub> dans le P.E.T. (Polyéthylènetétraphthalate), il y a un retour au mode simple en dessus de la T<sub>g</sub>.

Pétropoulos [20] et Paul [21] ont proposé une modification du modèle, dans laquelle la population des trous est créditée d'un mouvement.

Plus récemment, Barbari et al. [22] proposent une comparaison des nouvelles théories de sorption dans les polymères vitreux en exposant leurs avantages et leurs inconvénients par rapport aux anciens modèles. Salomon [23] propose, quant à lui, une modélisation basée sur la friction des gaz sur le polymère. Son étude fait notamment appel à la modélisation des molécules par ordinateur, et rend ainsi l'interprétation microscopique plus aisée.

L'ensemble de ces modèles décrit correctement les observations faites, notamment au cours d'expériences avec l'eau, dans les résines époxydes [24] [25], ou avec le CO<sub>2</sub> dans le P.C. (Polycarbonate) [26] et le PAN (Polyacrylonitrile C≡N), [27].

On peut, après cette rapide étude, résumer comment varie, en fonction de chaque paramètre, la diffusion, la solubilité et la perméabilité. Nous exposerons ensuite, comment à l'aide de formules empiriques, il est possible d'évaluer le comportement d'un polymère pour un gaz donné.

### ***2.2.3. Influence de la nature du gaz sur la diffusion***

La diffusion est liée au diamètre de collision des gaz nommé  $\sigma$ . L'hélium est le gaz qui possède le plus petit diamètre de collision.

On montre que la variation de l'énergie d'activation  $E_a$ , qui est un des paramètres les plus importants pour la diffusion, est linéaire avec  $s$  pour les polymères caoutchouteux et avec  $s^2$  pour les polymères vitreux.

#### **2.2.4. Influence de la nature du polymère sur la diffusion**

La diffusion dépend du nombre et de la distribution de la taille des trous préexistant dans le polymère, ou de leur facilité de formation. Cette distribution, pour les polymères vitreux, dépend du degré de compactage des chaînes moléculaires, du taux de volume libre et de la densité. Pour les polymères caoutchouteux, la création de trous dépend de la mobilité des chaînes et de l'énergie de cohésion. Celles-ci sont représentées par le coefficient de dilatation thermique et par la température de transition vitreuse. On montre ainsi que la présence de groupes polaires ( $C\equiv N$ ) diminue la diffusion par augmentation de l'énergie de cohésion. La présence de groupes méthyles ou vinyles a le même effet. L'encombrement stérique empêche les réarrangements, et a pour effet de diminuer le coefficient de diffusion. A l'inverse, une grande mobilité des groupements, comme pour O-Si-O (Polymère Silicone), entraîne une augmentation de  $D$ .

William et al. [28] ont mis en évidence la variation linéaire de  $D$  avec la température  $T_g$  pour  $H_2$  et  $N_2$ . Ils ont montré de plus que, pour les polymères caoutchouteux, l'augmentation de cette température s'accompagnait d'une augmentation de l'énergie d'activation  $E_a$  et d'une diminution de  $D$ .

Auerbach et al. [29] ont montré qu'il y avait une relation linéaire entre  $D$  et la densité d'une part, et le coefficient de dilatation thermique d'autre part. L'introduction de plastifiant dans le polymère diminue les forces cohésives, augmente la mobilité ainsi que le coefficient de diffusion.

#### **2.2.5. Influence de l'eau sur la diffusion**

La diffusion de l'eau dans les polymères, qui est un cas particulier (exemple pour les époxyds [25] ne sera pas abordée). L'eau est une molécule de faible volume qui a de fortes tendances à former des liaisons hydrogènes avec les groupements polaires. Ceci entraîne parfois une modification importante du polymère et une influence sur la perméabilité des autres gaz. Itho [30] montre que, pour le

polyéthylène, la perméabilité au  $\text{CO}_2$  augmente de 40% pour 95% d'humidité relative. Il montre aussi que dans les mêmes conditions l'augmentation est de 200% pour le Nylon 6, et de quatre ordres de grandeur pour le polyvinylalcool.

### **2.2.6. Influence de la nature du gaz et du polymère sur la solubilité**

La solubilité des gaz dans les polymères a été beaucoup moins étudiée que la diffusion. Cependant, c'est un phénomène important qui conditionne les mesures de diffusion (On se rappellera la 1<sup>ère</sup> loi de Fick où le flux dépend de la concentration dans le matériau equ.[1.2]). L'ensemble des données présentes dans les publications fait apparaître une faible dispersion de la solubilité pour un gaz donné. On peut dire que la solubilité sera plus ou moins grande suivant la "compatibilité" du gaz avec le polymère. Les gaz polaires comme  $\text{CO}_2$  se dissolvent plus facilement si le polymère présente lui aussi des groupements polaires, alors que les gaz non polaires ( $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ .) se dissolvent mieux dans les polymères possédant peu de groupements polaires.

Une relation simple est proposée par Van Amerongen [31] pour relier  $S$  aux caractéristiques du gaz. Il montre ainsi que la solubilité est une fonction de la température d'ébullition, de la température critique et de la température de Lennard-Jones. L'ensemble de ces paramètres permet de donner une expression plus détaillée de l'équation [1.8]. De plus, cet auteur exprime la chaleur de solvation  $\Delta H_s$  comme la somme d'une énergie de condensation et d'une énergie de mélange du gaz dans le polymère.

### **2.2.7. Influence de la nature du gaz et du polymère sur la perméabilité**

Comme on l'a vu dans les deux paragraphes précédents, la perméabilité peut résulter de la combinaison d'une faible solubilité et d'une grande diffusivité (cas de l'hélium) ou d'une grande solubilité et d'une faible diffusivité (cas du  $\text{CO}_2$ ). Cependant c'est généralement la diffusion qui gouverne la perméabilité aux gaz dans les polymères.

Dans l'équation [1.9], l'énergie d'activation  $E_p$  s'exprime comme la somme de l'énergie de solvation ( $\Delta H_s$ ) et de l'énergie d'activation de diffusion ( $E_d$ ).

### 2.2.8. Modélisation simple de la solubilité, de la diffusion et de la perméabilité

Plusieurs auteurs ont établi des lois empiriques à partir de résultats expérimentaux afin de calculer S, D et P. Ainsi Van Amerongen [31] propose une expression pour la solubilité S(T) comme on l'a évoqué au chapitre précédent. D'autres, comme Van Krevelen [32] donnent une expression de D(T) (eq.[1.9]) en fonction de trois paramètres qui sont le diamètre de collision du gaz (s) la température de transition vitreuse du polymère (Tg) et le degré de cristallinité (xc). Connaissant S et D il est possible de calculer P à l'aide de l'équation [1.7].

Van Krevelen présente d'ailleurs dans son ouvrage deux calculs en accord avec les résultats expérimentaux.

Stannet et al. [33] et Frisch [34] ont montré qu'il existe des relations simples entre les différentes grandeurs pour un polymère donné. Il est ainsi possible de calculer S, D et P pour tous les gaz à partir des valeurs mesurées sur N<sub>2</sub> (gaz de référence).

Salame [35] propose une nouvelle approche empirique basée sur la loi d'Arrhénius, de la perméabilité à l'oxygène, à l'azote et au gaz carbonique. Il s'intéresse à deux grandeurs caractéristiques des polymères, la densité et le volume libre. Son approche consiste à attribuer, à chaque segment du polymère, une valeur reflétant sa participation au phénomène de perméabilité. Cette nouvelle grandeur, est appelée le Permachor  $\pi$ . La contribution du gaz est prise en compte à travers son diamètre de collision et sa température de liquéfaction. Salame exprime ainsi le coefficient P pour l'azote:

$$P = P_0 \exp(-b\pi) \quad [1.17]$$

Avec:

- $\pi$  le Permachor (Coefficient sans dimension attribué au groupement élémentaire par Salame).
- $P_0$  et b coefficient établi par Salame [36].

Salame fournit de plus un tableau de valeurs où sont présents plusieurs polymères avec des valeurs de  $\pi$  variant de 157 pour les moins perméables à -23 pour les plus perméables.

### 2.2.9. Influence de la cristallinité

Certains polymères possèdent des arrangements locaux suffisamment importants pour être considérés comme semi cristallins. On peut, par diffraction de rayon X, mesurer les paramètres de maille du réseau. On constate qu'avec l'ensemble des polymères, il est très difficile pour les gaz, compte tenu de leur taille, de s'introduire dans le réseau. On admet donc qu'il n'y a pas de migration dans les zones cristallines. En première approximation, on écrit les deux équations suivantes pour S et D, vérifiées expérimentalement par Michaels et al. [37]:

$$D = D_0 (1-x_c) \quad [1.18]$$

$$S = D_0 (1-x_c) \quad [1.19]$$

D'où d'après l'équation [1.8] l'expression de P:

$$P = P_0 (1-x_c)^2 \quad [1.20]$$

Avec:

- $S_0$  le coefficient de solubilité du polymère amorphe
- $D_0$  le coefficient de diffusion du polymère amorphe
- $P_0$  le coefficient de perméabilité du polymère amorphe
- $x_c$  le taux de cristallinité

### **2.2.10. Autres influences**

D'autres effets, tels que l'exposition aux rayonnements [38] [39], les traitements thermiques [40] [41], l'orientation des chaînes moléculaires [42] [43] [44], ou la substitution de groupements chimiques par d'autres, [45] [91] [47] influencent la perméabilité des gaz et notamment de l'hélium.



### 2.2.11. Bilan sur les propriétés de transport des gaz dans les polymères

Il existe beaucoup de polymères, expérimentaux ou diffusés plus largement, que nous n'évoquerons pas dans ce chapitre. L'ensemble des polymères caoutchouteux ne sera pas abordé à cause de leur trop grande perméabilité. Nous avons volontairement limité cette recherche car le but n'était pas de trouver un produit "idéal", mais de situer le taux de perméabilité à l'hélium des époxyes, qui sont couramment utilisées en cryogénie, par rapport, notamment, aux thermoplastiques.

Les polymères, sous forme de membrane, sont utilisés pour la séparation gazeuse entre l'hélium et  $\text{CH}_4$  ou pour d'autres couples de gaz tels que  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , ou  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . On cherche pour ces applications des polymères ayant une grande sélectivité, c'est à dire présentant une différence importante de perméabilité entre les deux gaz. Mais, contraintes industrielles obligent, on recherche aussi des valeurs de flux élevées. L'ensemble de ce secteur de recherche propose de nombreuses études sur la perméabilité des gaz, mais les buts recherchés vont dans le sens d'une augmentation de la fuite, et sont donc contraires à nos objectifs.

Dans un autre secteur, celui de l'emballage industriel, les recherches portent sur les films protecteurs en polymère. De manière générale, l'ensemble des publications portent sur la perméabilité à l'air ou à l'eau. On constate que les polymères "étanches" développés pour ces applications sont aussi les plus étanches pour l'hélium. Ce sont, pour la plupart, des polymères thermoplastiques semi-cristallins. Il existe une nouvelle génération de polymères nommés polymères à cristaux liquides qui possèdent de bonnes propriétés de barrière, mais dont l'exploitation n'en est encore qu'à son début. Ils présentent notamment certains avantages sur les thermoplastiques traditionnels pour les applications à basse température, comme une plus faible fragilité.

Allen et al. [27] proposent un classement, d'une série de polymères, disponibles industriellement, en fonction de leur taux de perméabilité pour l'oxygène et l'hélium. Il ressort que le plus étanche est le P.V.D.C. (polyvinylidènechloride), vient ensuite le P.A.N. (polyacrylonitrile), puis le P.E.T. (polyéthylèneterephtalate), le Nylon 6 (polyamide 6), le P.V.C. (polyvinylchloride) et le P.E.H.D. (polyéthylène haute densité). En fin de liste, avec des coefficients de perméabilité supérieurs de

plus de quatre ordres de grandeur, on trouve le Téflon (polytétrafluoroéthylène) et le caoutchouc naturel.

Salame [46] propose un tableau, avec les valeurs du Permachor, qui recoupe le classement effectué par Allen et al.. Le cas particulier du PVOH (polyvinylalcool) est évoqué. Il possède les taux de perméabilité les plus bas, tous gaz confondus, mais est soluble dans l'eau. De ce fait il est souvent utilisé, pour les emballages alimentaires, sous forme de sandwich avec le PVDC.

Van Krevelen [32] présente un tableau complet des coefficients de perméabilité à l'azote où figurent, parmi d'autres polymères, les résines époxydes (tableau [1.2]). On remarque qu'aucune distinction n'est faite entre les différents types de résines disponibles sur le marché. On constate que le Kapton possède des propriétés intéressantes. D'après le tableau [1.2], on peut s'attendre à obtenir une diminution d'un facteur 100 d'une fuite en remplaçant la résine époxyde par un des polymères les plus performants.

C'est le taux de cristallinité qui confère à ces plastiques les propriétés de barrière. Ainsi les films de PVDC sont d'autant plus imperméables que la teneur en VDCM (monomère dichloro-1-1-éthylène) est importante. Malheureusement, il faut limiter ce taux en introduisant d'autres monomères [48] pour éviter que le polymère devienne trop fragile et inutilisable.

Dans le cas du PET, le schéma suivant montre qu'il est difficile pour l'hélium, qui possède un diamètre de 26.3nm, de pénétrer le réseau.

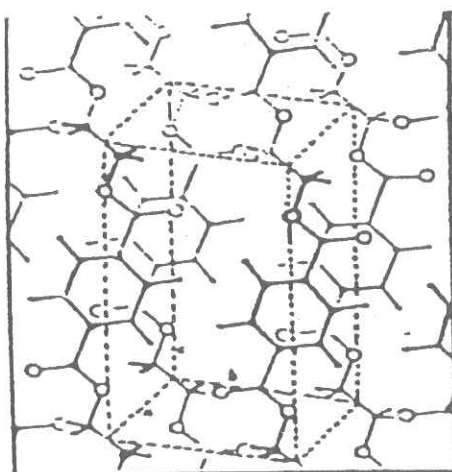
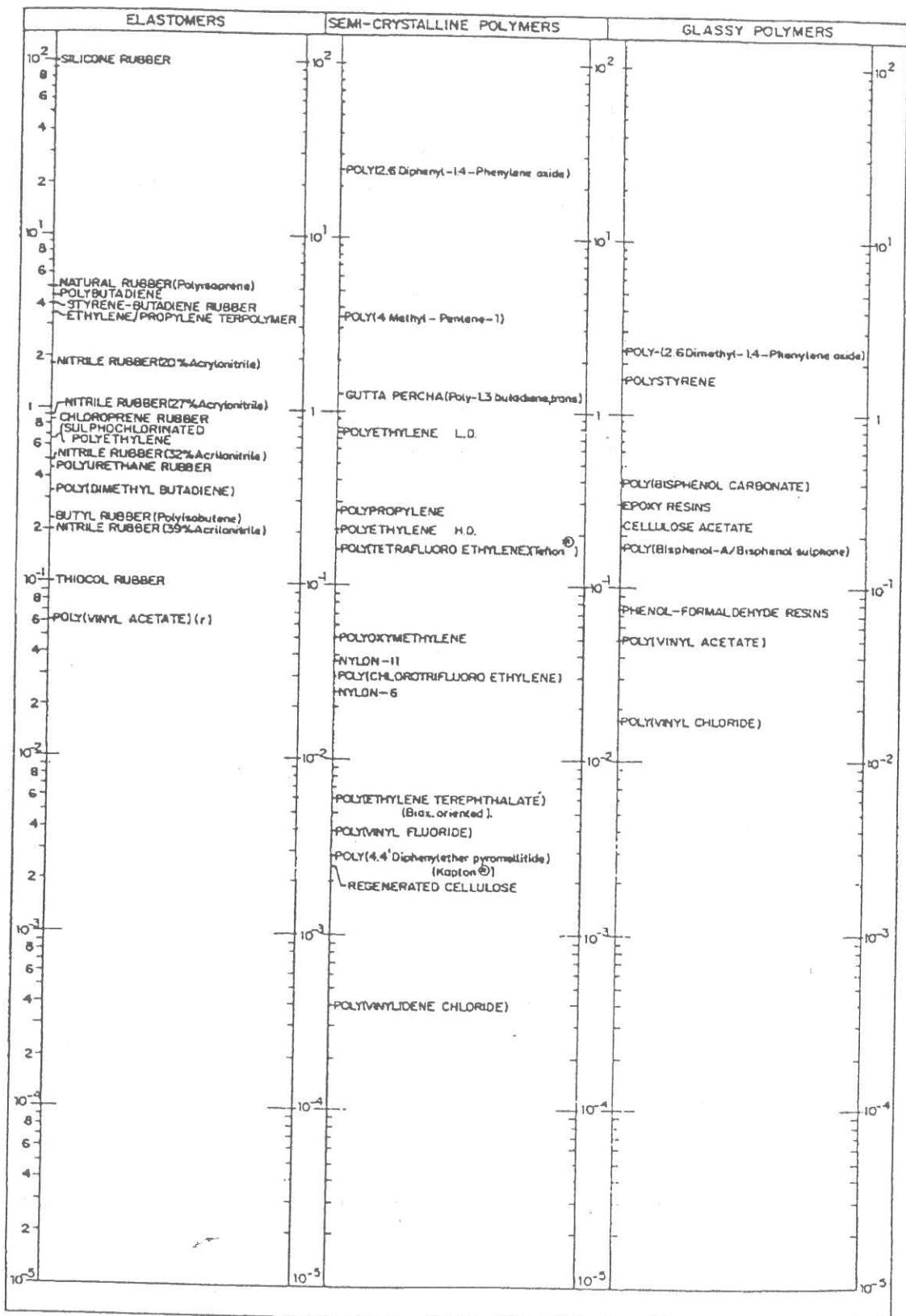


Figure [1.3]: Arrangement des molécules de PET dans le cristal. (Maille triclinique:  $a=4.56 \text{ \AA}$ ,  $b=5.94 \text{ \AA}$ ,  $c=10.75 \text{ \AA}$ .)





Permeability of polymers for nitrogen (units:  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s · bar =  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s · Pa).

Tableau [I.2]: Coefficients de perméabilité à l'azote pour différents polymères [32].

Dans le cas des thermodurcissables, les études portent principalement sur les effets de la diffusion de l'eau dans les résines époxydes, avec ses conséquences sur le comportement mécanique. Aronhime et al. [49] évoquent l'importance du cycle de polymérisation sur la densité et sur le coefficient de perméabilité pour ce type de résine. Ils notent qu'une augmentation de la température  $T_g$  s'accompagne d'une diminution de la densité. Ils montrent que la quantité d'eau absorbée par l'époxyde est fonction du volume libre, alors que le coefficient de diffusion dépend du taux de réticulation.

Rey [50] a montré qu'il existait d'autres paramètres susceptibles de modifier la perméabilité. Ses travaux sur l'hélium et sur une résine spéciale à base de TGAP (Tri-Glycidyl-Amino-Phénol), DDM (Diamino-Diphényl-Méthane, durcisseur) et d'Aniline (durcisseur) mettent en évidence l'importance du taux de phényl, et de la densité de réticulation sur le taux de perméabilité. La masse volumique globale du matériau est aussi un paramètre important. Il réalise notamment une résine ayant un taux de perméabilité à l'hélium de  $1,2 \cdot 10^{-16}$  mol/(s.m.Pa) à 25°C pour une masse volumique de 1.26 g/cm<sup>3</sup>.

On constate qu'il peut exister, d'une publication à l'autre, de très grandes disparités (2 ordres de grandeurs) sur les valeurs de taux de perméabilité, pour un même polymère. Il y a plusieurs raisons à cela. La plus importante vient des différences de compositions chimiques des produits qu'on regroupe sous un même nom générique. En effet les industriels donnent rarement la composition exacte de leurs produits, ce qui limite les comparaisons directes des valeurs expérimentales. De plus, les procédés d'élaboration et de fabrication influencent énormément le comportement d'un même polymère [40]. A titre d'exemple, sont considérées comme PVDC, toutes formulations contenant au moins 50% du monomère  $-(CH_2-CCl_2)-$ . Pour les thermodurcissables comme les époxydes, le cycle de polymérisation est très important et influence sensiblement les coefficients de perméabilité [50]. On peut aussi évoquer, dans une moindre mesure, la dispersion due aux méthodes expérimentales et les incertitudes liées aux conditions opératoires.

### 2.3. Utilisation des polymères aux basses températures

Il existe peu de polymères utilisés en cryogénie. Les plus étanches, évoqués dans le chapitre précédent (PVDC ou PVAI), ne possèdent aucune application en dessous de 0°C. En tant que plastique non chargé, on peut cependant citer pour les plus répandus, le polyimide saturé (Kapton®), le polyéthylène haute densité, le polyester saturé (thermoplastique), le polytétrafluoroéthylène (Téflon®). Ils sont pour la plupart utilisés pour leur faible conductivité thermique et électrique, ou leur tenue aux rayonnements, sous forme de joints ou de pièces de petites tailles.

Cette liste n'est pas exhaustive, et on étudie le comportement à basse température de beaucoup d'autres polymères. Ainsi Van de Voorde [51] et Ahlborn [52] présentent les propriétés mécaniques de plusieurs polymères à 4,2 K. La limite de déformation en traction, la contraction thermique, le comportement aux cycles en températures (300-77 K) sont discutés. Ils présentent aussi des mesures de chaleur spécifique, de conductivité thermique, de module de cisaillement et de  $\tan\delta$  en fonction de la température.

La plus grande proportion de polymères employés en cryogénie concerne les polymères rentrant dans la fabrication de pièces de structure en matériaux composites. Le plus souvent, ce sont les résines époxydes qui sont utilisées avec des fibres de verre continues ou courtes, ou avec des fibres de carbone. On les emploie aussi comme résines d'imprégnation [53] ou pour le collage de certaines pièces. Kasen, [54] dans sa synthèse sur les polymères et composites, conclut d'ailleurs qu'elles sont les plus adaptées aux applications cryogéniques. On trouve aussi d'autres résines développées plus récemment, comme les polyimides insaturés (P.I., bismaléique), qui ont surtout une bonne résistance aux rayonnements, ou les PEEK (poly-éther-éther-cétone) pour lesquelles les applications restent, pour l'instant, très limitées. Nous présenterons quelques résultats obtenus sur les composites réalisés à base de ces polymères (cf. paragraphe 3.4).

#### 2.4. Influence des basses températures sur les propriétés de perméabilité dans les polymères

D'après l'équation [I.10] on constate qu'aux basses températures les phénomènes de transport sont considérablement atténués voire inexistants. Le coefficient de perméabilité à l'hélium par exemple est  $10^{10}$  fois plus faible à 4,2 K qu'à 300 K, c'est à dire que pour un phénomène qui prendrait 10 secondes à température ambiante, il faudrait attendre plus de 3000 ans pour obtenir les mêmes effets à 4,2 K. De ce fait, Il n'existe pas de valeurs expérimentales de coefficient de perméabilité pour des températures inférieures à 200 K. Cependant, dans le cas d'endommagement du matériau, certains auteurs ont mesuré des fuites dues, non pas aux phénomènes de perméabilité, mais à une fissuration du matériau.

Schmidtchen [3] propose une étude (tableau [I.3]) sur deux polymères commerciaux utilisés en cryogénie, le Vespel® (résine polyimide) et le Torlon® (polyamide-imide). Il montre que pour des températures inférieures à 200 K il n'est plus possible de détecter la fuite d'hélium. Ils proposent de plus un traitement mathématique exposé par Rogers [7] pour le calcul des coefficients D et S. Ils concluent que la solubilité reste constante, quelle que soit la température, et la diffusion, qui gouverne alors la perméabilité, varie considérablement entre la température ambiante et 200 K. Les valeurs des taux de perméabilité de diffusion et de solubilité sont rassemblés dans le tableau suivant:

	Vespel®	Torlon®
Coefficients de perméabilité P en mol/(s.m.Pa)	$3,3 \cdot 10^{-16}$	$1,33 \cdot 10^{-16}$
Coefficients de diffusion D en m <sup>2</sup> /s	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Coefficients de solubilité S mol/(m <sup>3</sup> Pa)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$

Tableau [I.3]: Essais de perméabilité à l'He sur le Torlon® et Vespel® à 25°C [3].

Lors du refroidissement, les polymères subissent plusieurs transitions de phases. La plus connue est la transition bêta. Elle correspond au blocage des mouvements de rotation des liaisons covalentes autour de leur axe. Rey [50] a montré qu'il n'y avait pas de modifications des phénomènes de perméabilité dans les époxydes à cette température (200 K), ou que, si celles-ci existent, il n'a pas pu les détecter. Il montre aussi que jusqu'à 4,2 K il n'y a pas de fuite détectable et conclut qu'il n'y a donc pas d'endommagement, lié au refroidissement, sur ces polymères.

## 2.5. Influence des basses températures sur les propriétés mécaniques des polymères

Nous recherchons des polymères pour la réalisation de composites structuraux pour des applications cryogéniques. Nous ne prétendons pas donner un bilan complet des propriétés mécaniques de l'ensemble des polymères utilisés en cryogénie. Pour ceux qui sont utilisés sous forme massive, quelques références [51] [52] permettent toutefois d'aborder le sujet.

L'étude du comportement aux basses températures de ces polymères est presque exclusivement faite avec des renforts (fibres de verre ou carbone). Ce sujet sera abordé dans le paragraphe 3.4.

Les propriétés mécaniques des matériaux ont tendance à être plus intéressantes aux basses températures qu'à température ambiante [55], et c'est aussi le cas pour les polymères. Ceux-ci deviennent cependant plus fragiles et perdent, pour la plupart, le caractère ductile qu'ils possèdent à température ambiante. Les recherches en cryogénie visent à substituer les résines époxydes par des résines thermoplastiques possédant une certaine plasticité à 4,2 K.

Plusieurs chercheurs ont travaillé sur le comportement mécanique des résines époxydes. Ils ont étudié les paramètres importants pour obtenir de bonnes propriétés à 4,2 K. Ainsi Colyer et al. [56] ont montré que l'énergie de rupture à 4,2 K pour les résines époxydes est d'autant plus élevée que la densité de réticulation est faible.

Nishijima et Okada [57] ont montré que des polymères à base d'époxydes présentaient encore des mécanismes de relaxation à 77 K, et qu'il existait une transition ductile/fragile liée à la vitesse de déformation à basse température.

Rey [50] montre, qu'à température ambiante, la présence de groupements phényles augmente l'énergie de cohésion et le module d'Young, alors qu'ils les diminuent à 4,2 K. Il montre aussi qu'une polymérisation lente à température ambiante augmente l'énergie de cohésion à basse température.

Dans une plus faible proportion, les propriétés des thermoplastiques à basses températures ont aussi été étudiées. Hartwig [58] montre que la masse moléculaire joue un rôle important sur le comportement à 4,2 K et fournit une valeur de  $5 \cdot 10^5$  g/mol pour son meilleur résultat sur le HDPE (polyéthylène haute densité). Il présente les propriétés en traction pour différents polymères parmi lesquels on trouve les résines époxydes (cf. Tableau [I.4]).

	FRACTURE STRAIN %		FRACTURE STRENGTH MPA		YOUNG'S MODULUS GPA		POISSON'S RATIO	$\Delta L/L$ 293K-42K
	4,2 K	77 K	4,2 K	77 K	4,2 K	77 K		
PREPREG EPOXY RESIN	<1,6	<1,6	—	—	—	—	—	$\approx -1,1\%$
LAMINATING RESIN	2,1	3,2	175	—	8,2	7,6	—	$\approx -1,2\%$
POLYCARBONATE PC	3,5	4-6	170	150	6,5	5,2	0,39	$\approx -1,4\%$
POLYSULFONE PSU	3,2	4,2	164	120	5,6	4,8	0,413	$\approx -1,1\%$
POLYETHERSULFONE PES	2,8	5,0	144	160	—	5,9	—	—
POLYETHYLENE HDPE	3-4	—	190	—	9,8	—	—	$\approx -1,8\%$

Tableau [I.4]: Comparaison des propriétés mécaniques de différents polymères [58].



Hartwig conclut que, pour les applications futures, il serait intéressant de remplacer l'époxy par un thermoplastique. Cela permettrait de réduire les contraintes thermiques résiduelles responsables de la grande fragilité des composites à matrice organique à 4,2 K. Dans une autre publication [59], il donne l'évolution du module d'Young de plusieurs systèmes de résines époxydes et du polyéthylène (PE) (cf. figure [1.4]). A 4,2 K, le module du PE est supérieur aux autres systèmes de 1.5 GPa environ, alors que c'est l'inverse à température ambiante.

Dans un article plus récent Hartwig et Saatkamp [60] présentent un travail sur la propagation des fissures dans le HDPE, PS (polysulfone) et PC (polycarbonate). Ils concluent que, de manière générale, les différents comportements des polymères thermoplastiques sont semblables aux basses températures.

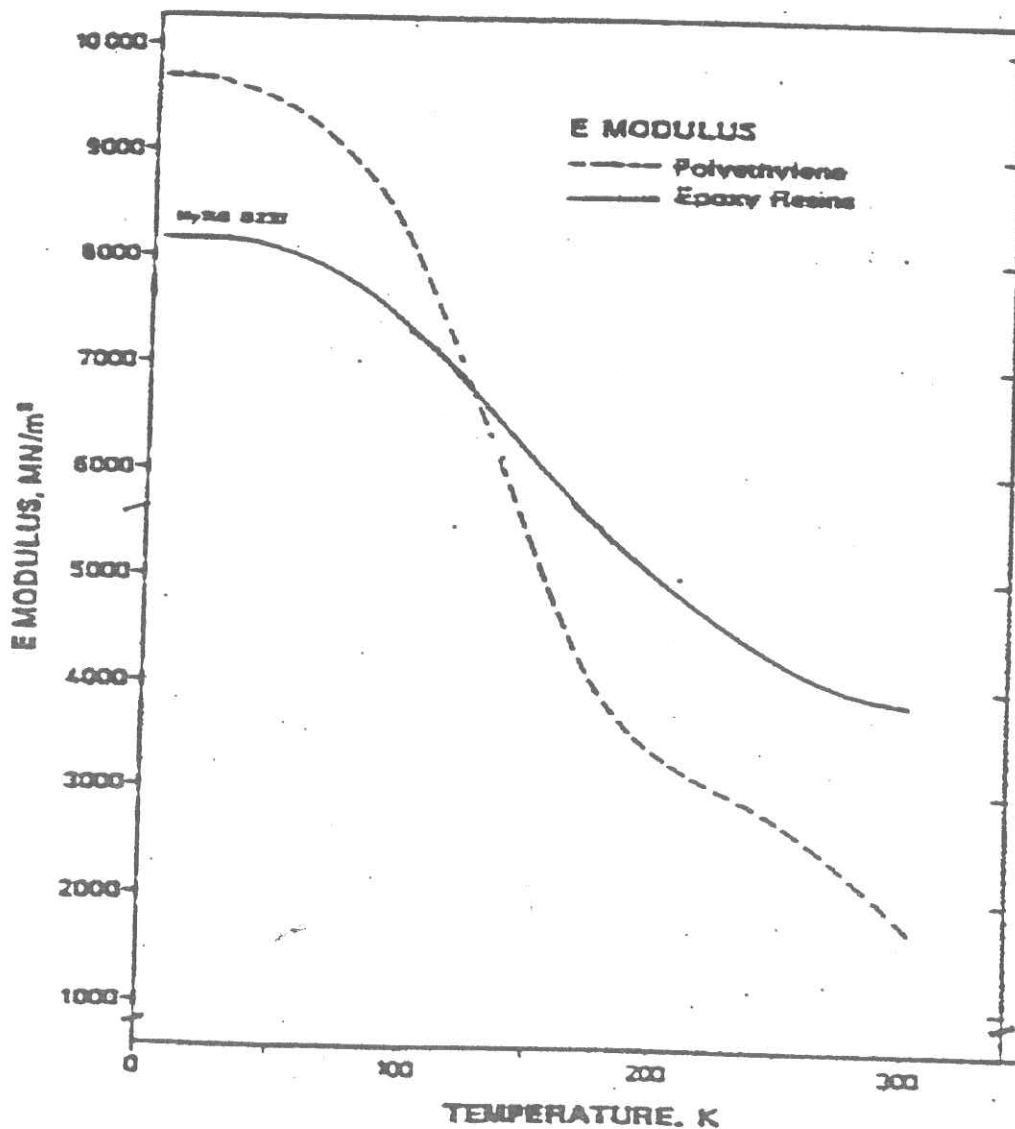


Figure [1.4]: Evolution comparée du module d'Young du polyéthylène et de l'époxy [59].

Kasen [54] présente un système résine/durcisseur développé par la N.A.S.A. pour les applications à 4,2 K. L'allongement à rupture et la ductilité de ce polymère sont supérieurs à ceux des autres résines époxydes. Cependant, dans une publication ultérieure [61] il fait état de problèmes rencontrés avec l'utilisation de ce système "flexibilisé" et conclut que les résines standards totalement polymérisées sont plus intéressantes pour la cryogénie. En effet la souplesse de cette résine à température ambiante lui confère de moins bonnes propriétés mécaniques que les autres époxydes, et sa forte contraction thermique crée des contraintes résiduelles trop élevées à 4,2 K.



### 3. ETUDES DES COMPOSITES

#### 3.1. Généralités

Les matériaux composites à matrices organiques résultent de l'association de fibres aux caractéristiques mécaniques élevées, et de polymères utilisés comme liant, que l'on appelle matrices. On classe ces plastiques renforcés suivant deux types distincts: Les composites à matrices thermoplastiques (Voir paragraphe sur polymères), qui sont le plus souvent chargés de fibres courtes (0 à 25 mm), et les composites à matrice thermodurcissable chargés de fibres longues (50 mm à continues). La première catégorie domine le marché de l'injection et est surtout employée pour les produits de grande diffusion. La deuxième est utilisée pour la fabrication de pièces de structure et regroupe des produits ayant des propriétés mécaniques plus élevées. Toutefois, cette tendance n'est plus totalement vérifiée, depuis l'apparition de composites à haute performance à base de matrice thermoplastique et fibres longues telles, que le PEEK (thermoplastique) associé aux fibres de carbone [62]. On définit souvent un composite en ne donnant que les natures de son renfort et de sa matrice (ex. verre/époxy).

#### 3.2. Etude de la perméabilité dans les composites

Nous ne traiterons dans ce paragraphe que des composites à fibre continue.

Il y a peu d'études portant sur le transport de l'hélium dans les composites. La majorité des publications concerne la diffusion de l'eau et ses effets sur le comportement mécanique. Quelques auteurs évoquent la perméabilité à l'hélium ou à l'hydrogène dans des articles exposant les propriétés de composites aux basses températures.

Pour les phénomènes de transport des gaz, la modélisation employée consiste à considérer la diffusion dans le verre, nulle. Cette diffusion a bien lieu, mais, dans le cas des composites exposés ici, elle est de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à la diffusion dans la matrice. De ce fait, on applique des expressions similaires aux équations [I.16] [I.17] [I.18] pour évaluer le coefficient de

refroidissement. L'ensemble de ces composites possède des coefficients de perméabilité à l'hélium compris entre  $5,5 \cdot 10^{-16}$  et  $2,3 \cdot 10^{-17}$  mol/(s.m.Pa).

Nishijima et al. [67] expliquent que si le composite est réalisé correctement (taux de porosité faible c'est à dire une bonne imprégnation des fibres), on augmente la résistance aux fissures qui peuvent être la cause de ces fuites à basse température.

En ce qui concerne, maintenant, l'endommagement lié aux cycles thermiques, Will [68] présente des résultats obtenus sur des tubes composés de verre et de différentes résines organiques. Il montre l'influence des cycles thermiques à 77 K sur la perméabilité à température ambiante. Il fixe quatre critères pour la sélection d'une résine à utilisation cryogénique:

- le faible taux de perméabilité à 300 K
- la bonne tenue aux cycles thermiques (pas d'effet des cycles à 4,2 K sur la fuite à 300 K)
- les bonnes performances mécaniques générales à 4,2 K (principalement un module de cisaillement élevé)
- la compatibilité du procédé d'élaboration avec les applications.

La résine que Will sélectionne répond à ces critères. Le tube réalisé à base de cette résine possède un taux de perméabilité à 25°C de  $5,67 \cdot 10^{-17}$  mol/(s.m.Pa) et ne présente ni fuite à 4,2 K, ni endommagement après 10 cycles à 77 K.

Evans et Morgan [69] ne relèvent aucune modification du coefficient de perméabilité après 10 cycles à 77 K sur deux systèmes de résines époxydes de Ciba (CY1300/HY932/D200 et LZ578/MY750/X83). Ils trouvent respectivement  $4,1 \cdot 10^{-13}$  et  $10^{-12}$  mol/(s.m.Pa) pour les deux systèmes. On peut relever qu'ils consacrent un paragraphe aux problèmes de dispersion des mesures qu'ils rapportent au procédé de fabrication du matériau. Leur meilleur échantillon a un coefficient de perméabilité de  $10^{-19}$  mol/(s.m.Pa) Pour un conteneur sphérique en époxy/verre, ils donnent une valeur maximale du coefficient de perméabilité à l'hélium pour une perte de vide de 0.5 Torr par an. Cette valeur ne doit pas dépasser  $10^{-18}$  mol/(s.m.Pa) pour un conteneur de 10 litres.

Dans un article antérieur [70], ils abordent le dégazage des composites époxyde/verre et donnent une valeur de  $2,2 \cdot 10^{-16}$  mol/(s.m.Pa) pour le coefficient de perméabilité à l'hélium et  $1,4 \cdot 10^{-8}$  mol/(m<sup>3</sup>.Pa) pour la solubilité.

On peut remarquer que, pour les thermoplastiques utilisés en cryogénie, seules quelques valeurs de coefficient de perméabilité à l'hélium ou à l'hydrogène sont présentes dans la littérature. Callaghan [71] mentionne que la perméabilité est plus faible dans le PEEK ou le PEI (poly-ether-imide) que dans les époxydes. Jackel et al. [72] présentent des coefficients pour l'hydrogène sur deux composites (PEEK/fibre de carbone et époxyde/fibre de carbone), avant et après cycles thermiques à 77 K. Ils concluent qu'après 50 cycles le composite à base de thermoplastique (PEEK) est inutilisable pour une application sous vide, car les fuites sont trop importantes, alors qu'il n'y a aucune modification de la perméabilité pour le système époxyde.

### **3.4. Influence des basses températures sur les propriétés mécaniques des composites**

Nous n'évoquerons dans ce paragraphe que les composites à fibre longue de verre ou de carbone. Beaucoup d'auteurs proposent des résultats sur les propriétés mécaniques des composites, des fibres et des résines à basses températures [59] [92] [73] [74] [75] [76]. Ils proposent aussi un ensemble de données sur les propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique), ou électriques (conductivité électrique).

#### **3.4.1. Approche théorique**

Il est très difficile de modéliser le comportement mécanique d'un composite réalisé à base de tissus. Le cas du comportement en traction, dans le sens des fibres, des composites unidirectionnels a été abordé par J.Aveston, G.A. Cooper et A. Kelly [77]. Ils proposent un modèle portant le nom d' A.C.K..

Dans ce modèle, on distingue le cas où la fibre possède une déformation à rupture  $\varepsilon_{FR}$  inférieure à celle de la matrice  $\varepsilon_{MR}$ , et le cas inverse ( $\varepsilon_{MR} < \varepsilon_{FR}$ ). (Cas (a) figure [I.5]). Aux basses températures, avec des fibres de verre ou de carbone et une résine époxyde, on se trouve dans le deuxième cas de figure (cas (b) figure [I.5]).

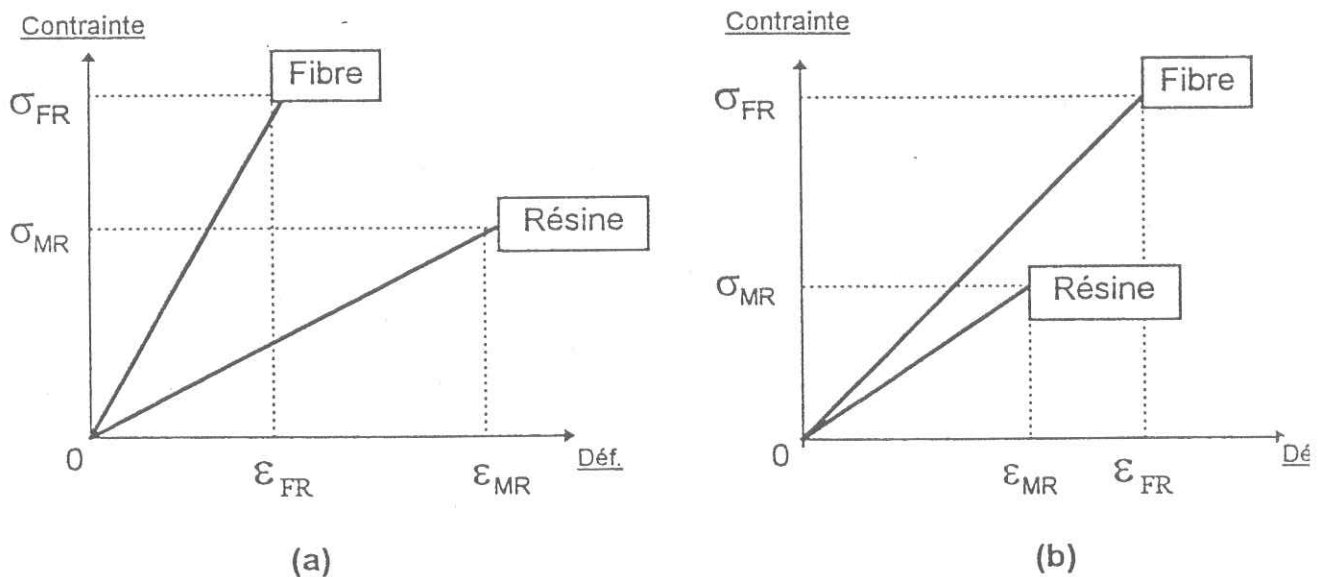


Figure [I.5]: Schémas de comparaison du comportement en traction de la fibre et de la résine. Echelles différentes et arbitraires des axes entre les deux cas. (a) comparaison à 300 K. (b) comparaison à 4,2 K.

On a:  $\sigma_{MR} < \sigma_{FR}$  et  $\varepsilon_{MR} < \varepsilon_{FR}$ .

[I.24]

Avec  $\sigma_{MR}$  et  $\sigma_{FR}$  les contraintes à rupture de la résine et de la fibre.

Lorsqu'on applique une charge en traction, la matrice se rompt en premier à  $\sigma_{MR} V_M$ . Si la quantité de fibre présente dans le composite n'est pas suffisante, il y aura rupture du composite. On peut écrire l'expression suivante exprimant ce comportement:

$$\sigma_{MR} V_M > (\sigma_{FR} - \sigma'_F) V_F$$

[I.25]

Avec:  $\sigma'_F$  la contrainte supplémentaire due au transfert de charge de la matrice sur les fibres.

$V_F$  et  $V_M$  respectivement le taux de verre et de résine dans le composite.

Ce type de rupture (rupture unique du composite) intervient lorsque le taux de verre est faible ( $V_F$  petit devant  $V_M$ )

Dans le cas le plus courant (taux de verre proche de 60%) si la condition suivante est vérifiée il y a rupture multiple de la matrice avant la rupture totale du composite:

$$\sigma_{MR} V_M < (\sigma_{FR} - \sigma'_F) V_F \quad [1.26]$$

Les fissures dans la matrice apparaissent distantes d'une longueur comprise entre  $x$  et  $2x$ , avec  $x$  déterminé par le transfert de charge de la matrice sur la fibre. Ce transfert dépend de la contrainte de cisaillement interfaciale maximale  $\tau_{CIM}$  du composite. En écrivant l'équilibre des forces entre l'interface et la fibre sur l'ensemble du composite on obtient:

$$2 \cdot N \cdot \pi \cdot r \cdot \tau_{CIM} \cdot x = \sigma_{MR} V_M \quad [1.27]$$

Avec  $N$  la densité surfacique de fibres et  $r$  le rayon d'une fibre.

Sachant que  $V_M = N\pi r^2$  on déduit:

$$x = \frac{V_M}{V_F} \left( \frac{r \cdot \sigma_{MR}}{2 \cdot \tau_{CIM}} \right) \quad [1.28]$$

Ainsi lors de l'essai, les fissures apparaissent pour une contrainte  $\sigma_{MR} V_M$ , il y a transfert de charge de la matrice sur les fibres traversant les fissures. Les fibres s'allongent, sous l'effet de cette contrainte supplémentaire, et retransmettent sur une longueur  $x$  de part et d'autre de la fissure la charge sur la matrice. Cette contrainte

supplémentaire  $\sigma_{Ffis}$  est maximale au niveau des fissures et décroît linéairement jusqu'à une distance  $x$  de part et d'autre de celles-ci.

$\sigma_{Ffis}$  se calcule à l'aide de l'égalité suivante:  $\sigma_{MR} V_M = \sigma_{Ffis} V_F$

$$\sigma_{Ffis} = \sigma_{MR} \frac{V_M}{V_F} \quad [1.29]$$

La déformation  $\varepsilon_{Ffis}$  créée par cette contrainte sur une distance  $2x$  est calculée à l'aide de la relation suivante:

$$\text{On obtient: } \varepsilon_{Ffis} = \varepsilon_{MR} K \quad [1.30]$$

$$\text{Avec } K = \frac{E_M V_M}{E_F V_F} \quad [1.31]$$

où  $E_M$  et  $E_F$  sont les modules d'Young de la matrice et de la fibre.

Si la matrice possède une seule valeur d'allongement à rupture  $\varepsilon_{MR}$ , la fissuration va progresser à une valeur constante de la contrainte  $E_c \varepsilon_{MR}$  (avec  $E_c$  module d'Young du composite) jusqu'à ce que la matrice soit totalement fissurée en élément de longueur compris entre  $x$  et  $2x$ . Pour les éléments de longueur  $x$  la contrainte maximale  $\sigma_{Ffis}$  dans la fibre au niveau de la fissure n'est plus transférée que sur une longueur  $x/2$  et donc seulement la moitié de  $\sigma_{Ffis}$  pourra être transmise. Dans ces conditions, en fin de fissuration de la matrice, on peut donner un encadrement pour la valeur de la déformation du composite:

$$\varepsilon_{MR} \left(1 + \frac{K}{2}\right) < \varepsilon_{MR} < \left(1 + \frac{3K}{4}\right) \varepsilon_{MR} \quad [1.32]$$

L'augmentation de la contrainte après rupture complète de la matrice est entièrement reprise par les fibres. La rupture du composite a lieu pour une contrainte  $\sigma_{FR} V_F$  et pour une déformation  $\varepsilon_{CR}$  du composite comprise entre les deux valeurs suivantes:

$$\epsilon_{FR} - \frac{K\epsilon_{MR}}{2} < \epsilon_{CR} < \epsilon_{FR} - \frac{3K\epsilon_{MR}}{4} \quad [I.33]$$

La figure [I.6] représente une courbe théorique contrainte/déformation d'un essai de traction à basse température sur un composite unidirectionnel ainsi qu'une courbe expérimentale.

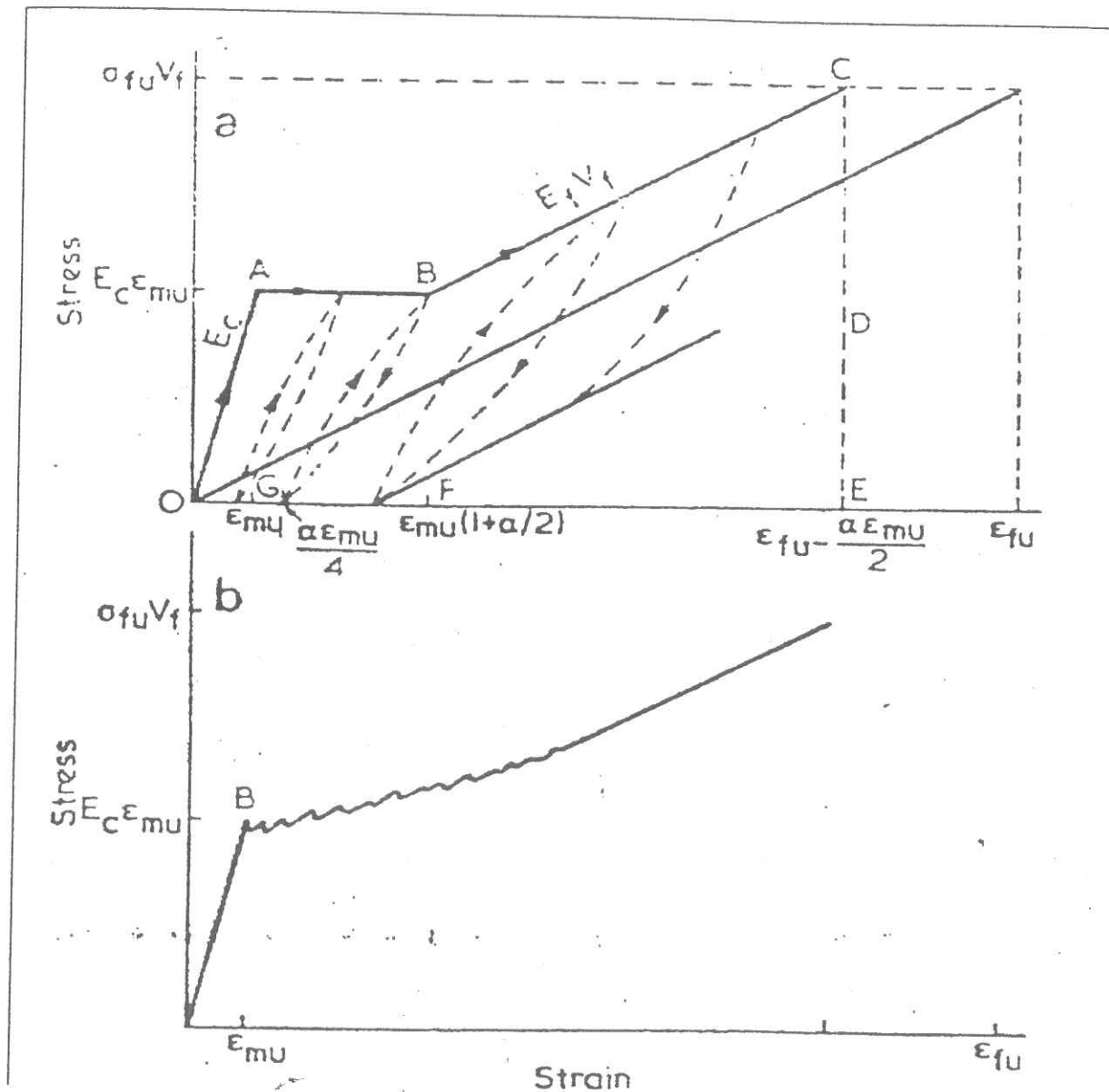


Figure [I.6]: Courbes, théorique(a) et expérimentale(b), du comportement mécanique en traction d'un unidirectionnel à basse température [77]. Avec  $E_c$  et  $E_f$  les modules d'élasticité du composite et des fibres,  $E_{mu}$  égale  $\epsilon_{MR}$  et  $\sigma_{fu}$  égale  $\sigma_{FR}$ .



### 3.4.2. Aspect bibliographique du comportement mécanique

Kriz R.D. [78] propose une modélisation du comportement mécanique d'un composite réalisé à base de tissus lors du refroidissement. Il montre que les contraintes thermiques sont maximales à l'interface entre les fibres et la matrice.

Les composites les plus utilisés en cryogénie sont des époxydes/fibres de verre référencés G10-CR et G11-CR par le NEMA (National Electrical Manufacturers Association).

Récemment Reed et Golda [73] ont publié un article complet sur les propriétés mécaniques de composites unidirectionnels aux basses températures. Ils proposent plusieurs tableaux où figurent les modules d'Young et les contraintes à rupture en traction de différents composites réalisés à partir de fibres de bore, de verre E ou S, d'alumine, de Kevlar et de carbone, avec des résines époxydes ou PEEK. Ils fournissent aussi des données sur le comportement en fatigue, le coefficient de dilatation thermique ou la conductivité thermique. Les résultats montrent que la contrainte à rupture maximale et le module à 4,2 K dépendent de la fibre utilisée, alors que la contrainte maximale de compression et le comportement en fatigue dépendent de la résine. Ils concluent que pour une application cryogénique, en se basant sur les propriétés mécaniques, leur choix se porte sur la fibre de verre S, pour une utilisation supérieure à 20 K, et sur la fibre de carbone, pour une utilisation inférieure à 20 K.

L'utilisation de thermoplastiques en cryogénie est intéressante car ils possèdent une déformation à rupture plus importante que les époxydes (cf. Tableau [I.4]), et une meilleure stabilité dimensionnelle [79]. Mais, comme le montrent plusieurs études récentes, [80] [81] le comportement en fatigue à la traction des PEEK/carbone, par exemple, est encore moins bon que celui des époxydes/carbone.

Wang et al. [79] ont travaillé sur le PEEK et le PPS (polyphénylène sulfide) et concluent que la contrainte de cisaillement interfacial est trop faible à 77 K pour le PPS (23 MPa) par rapport à la résine époxyde (72 MPa).



En ce qui concerne les propriétés des fibres de verre aux basses températures, Cameron [82] a montré que l'augmentation de la contrainte à rupture est, entre 77 et 4,2 K, d'environ 50%. Cette augmentation a été attribuée par Bunsell et al. [83] à une diminution de la vitesse de propagation des fissures liée à la diminution de la température.

#### 4. ETUDES DE LA PERMEABILITE DANS D'AUTRES MATERIAUX

##### 4.1. Dans le verre

Il existe une grande diversité de verres et nous nous proposons d'évoquer succinctement les phénomènes de transports dans ce type de matériau, à titre de comparaison avec les polymères. Nous présenterons quelques résultats sur des études menées sur la perméabilité à l'hélium dans le verre.

L'approche microscopique permet d'expliquer la migration du gaz grâce à la présence de "trous" dans l'arrangement atomique. Norton [8] et Altemose [84] mettent en évidence la dépendance de la perméabilité à l'hélium avec le pourcentage en poids de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le verre. Ils montrent aussi que, pour une température donnée, le coefficient de perméabilité  $P$  peut être jusqu'à 10000 fois plus grand suivant la composition du verre. Norton propose une comparaison schématique de l'arrangement cristallin dans le quartz ( $\text{SiO}_2$  cristallin) et dans la silice ( $\text{SiO}_2$  amorphe) qui reflète l'importance de l'arrangement atomique dans le verre.

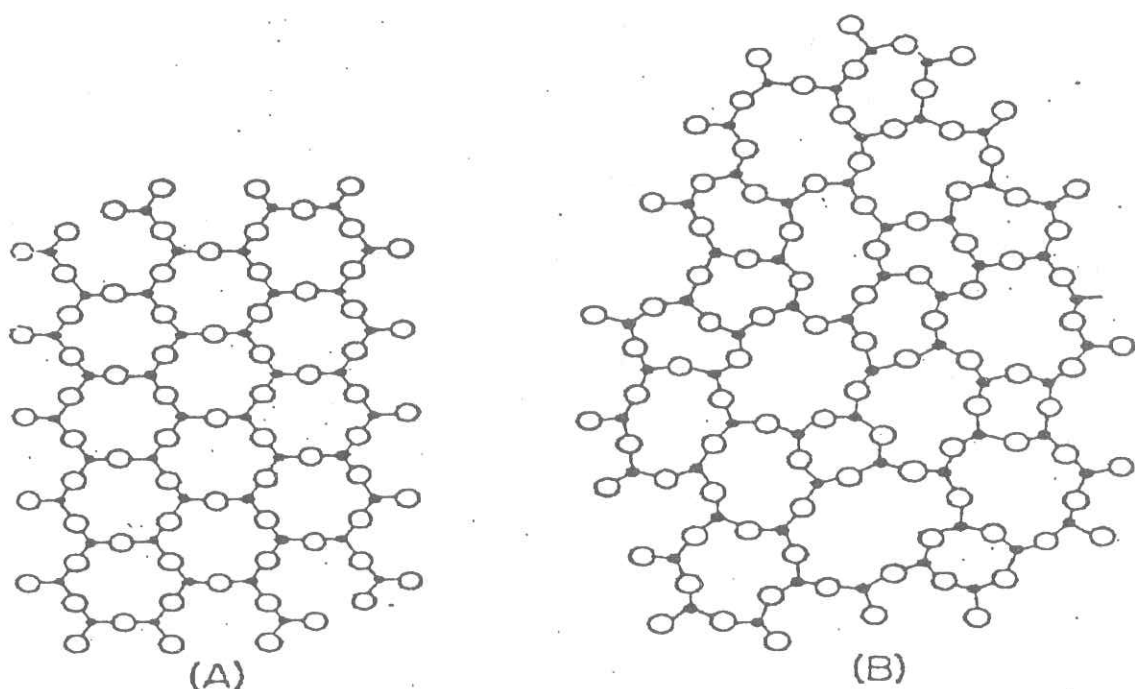


Figure [1.7]: Comparaison de l'arrangement atomique au sein du verre. (A) verre cristallin; (B) verre amorphe [8].

Les coefficients de perméabilité à l'hélium pour l'ensemble des verres varient de  $10^{-17}$  à  $10^{-22}$  mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>. Avec ces valeurs, comparativement aux polymères, les verres peuvent être considérés comme non perméables.

#### 4.2. Dans les métaux

En ce qui concerne les métaux, c'est par des sauts d'une position d'équilibre à une autre, que se déplacent les atomes. La migration s'effectue suivant le type de réseau par des mécanismes lacunaires ou interstitiels [85]. La taille des gaz limite leur migration, et l'énergie d'activation nécessaire au passage d'un site à l'autre, est élevée. On montre que c'est principalement dans les joints de grains qu'a lieu le transport. Avec cette approche microscopique, on comprend mieux les faibles taux de perméabilité attribuée aux métaux. Pour les métaux, la solubilité est interprétée comme un phénomène d'interface qui régit le passage du gaz dans le matériau. On montre par exemple, que pour l'hydrogène dans l'acier, la perméabilité est gouvernée par la solubilité. La dissolution ne se fait que très lentement et en faible quantité, et malgré une diffusion très élevée, l'acier est considéré comme étanche. Il est ainsi possible de stocker de l'hydrogène, en bouteille, sous 150 bars.

A titre indicatif, on peut compléter en écrivant que la dissolution s'effectue suivant deux modes simples. Elle est soit moléculaire avec  $C = K.p$ , soit atomique avec  $C = K \cdot \sqrt{P}$  pour le cas d'une molécule diatomique.  $K$  étant la constante de Sievert.

## 5. ETUDE DU DEGAZAGE

Le dégazage des polymères est une donnée importante lorsqu'on travaille avec le vide. L'évolution de la pression dans une enceinte pompée n'est plus, dans le domaine des vides secondaires, fonction du volume et des capacités des pompes, mais de la surface des parois. En effet, les gaz désorbants sont les constituants principaux de l'atmosphère résiduelle d'une enceinte proche de son vide limite. On peut définir le dégazage comme étant la quantité de gaz émise par une surface exposée à un vide poussé. L'unité souvent employée est le Pa.m/s. à savoir une unité de fuite  $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  pour un  $\text{m}^2$  de surface. Le dégazage est, en première approximation, indépendant de la pression et corrélé à la température. Dans les polymères, il est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celui des métaux [86] et constitué pour l'essentiel d'eau, d'azote, d'oxygène, de gaz carbonique et d'hydrogène. Dans le cadre de réalisation de conteneur à hélium liquide, il est important de maîtriser le dégazage des matériaux dans les enceintes à vide utilisées pour l'isolation thermique. Pour cela, on place généralement des absorbants ou des getters pour maintenir une pression assez faible, afin de limiter les pertes par conduction. Il est donc très important de connaître le taux de dégazage de l'ensemble des matériaux utilisés. Pour cela, on a coutume de représenter l'évolution du dégazage en fonction du temps sur un graphique aux axes logarithmiques. La courbe obtenue est une droite (figure [I.8]).

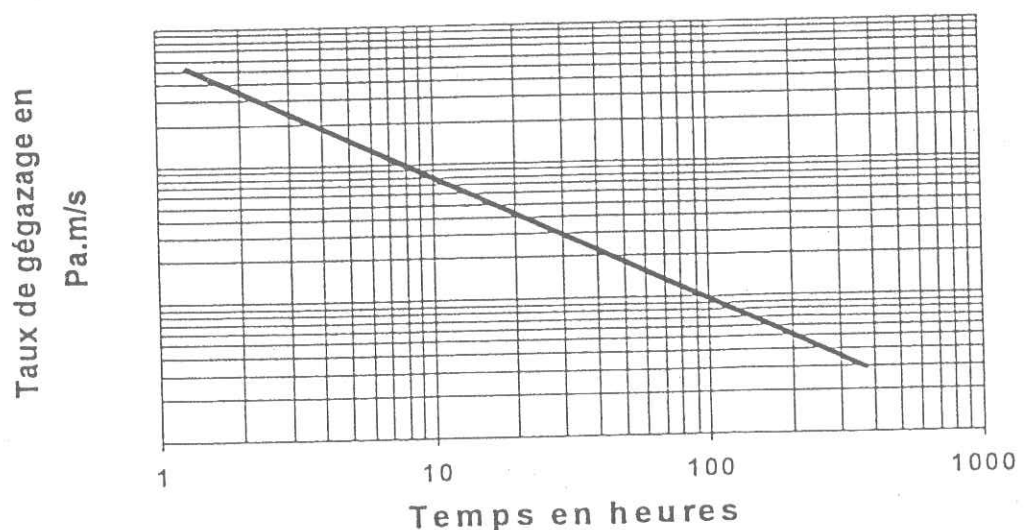


Figure [I.8]: Courbe type du dégazage en fonction du temps.

Au cours du temps, le flux de dégazage varie, et une valeur de taux n'a de sens que si on connaît le temps depuis lequel le matériau dégaze. Il est aussi important de connaître les traitements éventuels, comme l'étuvage, qu'il a pu subir. Rommel et al. [87] proposent un ensemble de résultats sur le dégazage de différents matériaux à 25°C. Il donne le dégazage après 10 heures de pompage et la pente des droites pour différents matériaux. Il est ensuite possible de calculer le dégazage à tout moment.

Holland [88] présente un tableau récapitulatif de quelques taux après 1, 10 ou 100 heures de pompage (figure [1.9]).

Outgassing from various materials *in vacuo*. No distinction is made between desorption of gas, volatilization and permeation. Data compiled from Blears, Greer and Nightingale (1960), Santeler, Holkeboer, Jones and Pagano (1966), Dayton (1959), Flecken and Nöller (1961), Connor, Buritz and Von Zweck (1961), Steinherz (1963), Diels and Jaeckel (1962)

Material	Pre-treatment	Time <i>in vacuo</i> (hour)	Outgassing rate in $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ from a surface of $1 \text{ m}^2$ area
Aluminium	Cleaned in stergene	10	$1.1 \times 10^{-5}$
	Anodized	10	$1.3 \times 10^{-4}$
	None	1	$1.7 \times 10^{-3}$
Araldite D <sup>1</sup>	None	10	$1.3 \times 10^{-3}$
		100	$5.3 \times 10^{-4}$
Brass	Cast, washed	10	$4 \times 10^{-4}$
Butyl rubber	None	1	$2 \times 10^{-3}$
Chrome-plated steel	Polished, vapour degreased	1	$1.3 \times 10^{-5}$
Copper	None	1	$3 \times 10^{-3}$
Copper at 450°C	None	1	$2 \times 10^{-3}$
	Degreased, pickled	1	$3.5 \times 10^{-4}$
	Degreased	1	$2 \times 10^{-3}$
Epoxy resins	None	1	$1.4 \times 10^{-2}$
No. 200	Degassed, then 24 h in dry nitrogen	1	$2.6 \times 10^{-5}$
Epon	None	1	$5 \times 10^{-3}$
		4	$1.1 \times 10^{-3}$
Kel F	None	1	$5.3 \times 10^{-5}$
Mild steel	Shot-blasted	10	$8 \times 10^{-5}$
Molybdenum	None	1	$9 \times 10^{-4}$
Mylar	None	1	$4 \times 10^{-3}$
	Degassed	1	$2.7 \times 10^{-4}$
Neoprene	None	1	$4 \times 10^{-2}$
		10	$2 \times 10^{-2}$
Nickel	None	1	$8 \times 10^{-4}$
Nickel-plated steel	Polished, vapour degreased	1	$7.5 \times 10^{-4}$
Nylon <sup>2</sup>	None	1	$1.6 \times 10^{-2}$
Plexiglass	Degassed	1	$1.3 \times 10^{-3}$
Polyethylene	None	1	$3.5 \times 10^{-4}$
Porcelain	Glazed	1	$8.6 \times 10^{-4}$
PVC <sup>3</sup>	None	1	$7 \times 10^{-3}$
Silicone rubber	None	1	$4 \times 10^{-2}$
Stainless steel	None	1	$3 \times 10^{-4}$
		10	$2.6 \times 10^{-5}$
		10	$1.9 \times 10^{-6}$
Silver	None	1	$8 \times 10^{-4}$
Steatite	None	1	$1.2 \times 10^{-4}$
Tantalum	None	1	$1.2 \times 10^{-3}$
Teflon <sup>4</sup>	None	1	$6.5 \times 10^{-3}$
Tungsten	None	1	$2.6 \times 10^{-4}$
Viton A <sup>5</sup>	None	1	$3.0 \times 10^{-5}$
Zirconium	None	1	$1.8 \times 10^{-3}$

1 Hot-setting Araldite 1 has a low outgassing rate ( $< 5 \times 10^{-6} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  per  $\text{m}^2$ ), the gas evolved being chiefly water vapour

2 Nylon is very hygroscopic.

3 Results of other workers for PVC indicate an outgassing rate of  $8 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}/\text{m}^2$  even after several weeks of pumping; it should be avoided in vacuum systems.

4 Polytetrafluoroethylene (PTFE) (same as Teflon, Fluon) after an initial pump-down of about 50 hours at  $100^\circ\text{C}$  has an outgassing rate below  $4 \times 10^{-6} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}/\text{m}^2$ .

5 Value given by Farkass and Barry (1961) who, however, give outgassing rate figures some 100 times lower than those recorded in this table for other O-ring elastomers at room temperature.

Figure [I.9]: Tableau récapitulatif de quelques valeurs de dégazage [88]

## 6. DISCUSSION SUR L'ETUDE

Il ressort de cette étude que l'hélium a très peu d'interaction avec les polymères. Pour cette raison, sa solubilité est faible et elle varie peu avec la température. Son faible volume explique en grande partie les coefficients de diffusion élevés. La solubilité de l'hélium suit la loi de Henry, et les variations, en fonction de la température, des différentes grandeurs, suivent la loi d'Arrhénius.

Pour les polymères, il ressort que plus la densité augmente, plus la perméabilité des gaz diminue. C'est le même effet pour le taux de cristallinité, le taux de réticulation, les forces interchaines (liaisons hydrogènes) ou la quantité de fibres de verre pour un composite. Dans ce cas, le procédé de fabrication est très important car l'endommagement du matériau, après plusieurs cycles thermiques, peut entraîner des fuites parasites. L'enroulement filamentaire semble être une bonne technique pour la réalisation de tubes. L'interface entre la fibre et la matrice n'est pas, lorsqu'il n'y a pas d'endommagement, un lieu où les phénomènes de migration sont amplifiés. Ainsi l'introduction de fibres de verre améliore toujours la perméabilité des matériaux. Elles pourraient aussi diminuer la perméabilité propre des résines, en entraînant une modification de la structure moléculaire suite aux liaisons avec l'ensimage. Cependant, si cette modification est clairement observée au microscope, notamment pour le PET [89] en présence de fibres (croissance cristalline), ou sur des mesures de conductibilité thermique, dans le cas de résines époxydes [90], aucune étude n'a clairement mis en évidence ce phénomène pour la perméabilité à l'hélium.

Le dégazage des gaz présents dans les polymères est un facteur important pour la réalisation d'enceintes de fluides cryogéniques car il perturbe le maintien des vides d'isolement.

Van Krevelen propose dans son ouvrage "Properties of polymer" [32] un tableau récapitulatif des coefficients proposés par Stannet et Frisch [33] [34] pour le calcul de P, S et D à partir des données sur l'azote (tableau [1.5]). A l'aide de ce tableau, il est possible d'évaluer les coefficients pour l'hélium et pour d'autres gaz.



On trouve dans la littérature, pour le Kapton des valeurs variant de  $4 \cdot 10^{-16}$  à  $9 \cdot 10^{-18}$  mol/(s.m.Pa) et pour le PVDC de  $8 \cdot 10^{-17}$  à  $2 \cdot 10^{-18}$  mol/(s.m.Pa). Cela montre qu'il est très difficile d'avoir une idée exacte de la perméabilité d'un polymère sans effectuer ses propres mesures.

Gas	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
P	1	1.2	3.4	3.8	15	22.5	24	550
D	1	1.1	0.7	1.7	60	30	1	5
S	1	1.1	4.9	2.2	0.25	0.75	24	-
E <sub>p</sub>	1	1	1	0.86	0.62	0.7	0.75	0.75
E <sub>D</sub>	1	1	1	0.9	0.45	0.65	1.03	0.75

Tableau [I.5]: Tableau des coefficients permettant de calculer la perméabilité, la solubilité et la diffusion à tous les gaz à partir des valeurs obtenus avec l'azote [34].

D'après la modélisation exposée par V.Krevelen [34] le taux de perméabilité le plus faible, pour les polymères vitreux, est donné pour une T<sub>g</sub> de 300 K. Cette tendance est en accord avec ce qu'annonce Rey [50] et Aronnhine [49] pour les résines époxydes. Cependant, on constate que le Kapton possède un coefficient de perméabilité plus faible (avec une T<sub>g</sub> de 360-410°C) que les époxyds (T<sub>g</sub> de 120-190°C).

Pour les composites, les expressions proposées pour la modélisation de la présence de verre ne sont pas toujours vérifiées par l'expérience. On montre que certains types d'arrangements sont moins perméable que d'autres [63].



Du point de vue mécanique, le comportement aux basses températures des résines époxydes, pour les composites structuraux, semble très intéressant surtout pour des applications sous vide. Ces résines présentent toutefois, à température ambiante, de forts taux de dégazage et de fuite à l'hélium qui perturbent le vide des enceintes d'isolation.

On constate que l'utilisation de résines époxydes pour les composites à base de fibres de verre sont les matériaux les plus utilisés. Si Will [68] considère que les taux de fuite sont trop importants avec la résine qu'il a sélectionnée (valeur de  $5,7 \cdot 10^{-17}$  mol/(s.m.Pa), Okada prétend qu'avec des coefficients de  $10^{-18}$  mol/(s.m.Pa), la réalisation d'un cryostat est possible. En prenant cette valeur pour seuil, les composites les plus étanches proposés par Rey [50] possèdent des coefficients dix fois trop élevés, alors que ceux de Brydges répondent aux exigences, du moins sur les fuites d'hélium à 25°C. Il faudrait approfondir les études sur le comportement de ce type de matériaux à 4,2 K, car il faut aussi prendre en compte les fuites engendrées par la fissuration de la matrice ou la décohésion fibre/matrice. C'est d'ailleurs un problème pour le PEEK et PEI, comme le mentionne Jackell [72], puisqu'ils sont inutilisables après 50 cycles thermiques à 77 K alors que leur perméabilité est plus faible que les résines époxydes.



## OBJECTIFS DE RECHERCHE

### 1. CONCERNANT LES MATERIAUX ET LES CONCEPTS A ADOPTER

L'étude se propose d'apporter des éléments d'aide au choix d'un concept en vue de la réalisation d'enceintes non métalliques destinées aux stockages des fluides cryogéniques. Les deux axes étudiés ici sont, soit le découplage des fonctions d'étanchéité et de tenue mécanique à 4 K, à l'aide de deux composés différents (utilisation d'un revêtement non métallique), soit l'utilisation d'un même matériau pour assurer ces deux fonctions.

On tentera de trouver un polymère, disponible industriellement, plus étanche à l'hélium à 300 K, que les résines époxydes couramment utilisées comme matrice de composite. Ce polymère sera ensuite utilisé, soit comme matrice de composite, soit comme revêtement sur une structure porteuse. Dans les deux cas, on étudiera sa perméabilité, et sa tenue mécanique à basse température. Les résultats seront comparés aux résultats obtenus parallèlement avec des composites, tissus de verre/époxy "standards".

Le problème le plus important, pour nos applications, étant la perméabilité à 300 K, les mesures de fuite seront principalement réalisées à température ambiante (25°C). Une corrélation, entre sollicitations mécaniques ou thermiques et endommagement des échantillons, sera faite sur les composites tissés verre/époxy à l'aide de l'exploitation des courbes de perméabilité (ou courbes de fuites). Nous donnerons une limite théorique de la perméabilité à l'hélium de ces matériaux.

## 2. CONCERNANT L'APPAREIL DE MESURE DE FUITE

L'expression [I.4] montre que la fuite à mesurer est inversement proportionnelle à l'épaisseur des échantillons. Ainsi, pour des matériaux épais, les signaux à détecter seront d'intensité faible. De plus, dans notre cas, les coefficients de perméabilité sont très faibles. Pour les matériaux organiques, le dégazage est important, et pour utiliser la méthode de remontée de pression, un étuvage des échantillons avant de commencer les mesures est nécessaire. De ce fait, les temps de mise en condition de l'expérience sont très importants. On peut s'affranchir de ces problèmes en détectant l'hélium à l'aide d'un spectromètre de masse. Nous proposons de concevoir et de réaliser un appareil susceptible de mesurer de très faibles fuites sur des échantillons plans ou cylindriques, avec un seuil de détection d'environ  $10^{-11}$  mb.l/s, et une précision d'environ  $\pm 15\%$ . Cet appareil permettra en outre de mesurer les taux de dégazage des échantillons.

## 3. CONCERNANT LA METHODE DE CALCUL DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES

Les deux techniques employées pour mesurer la perméabilité à l'hélium sont la remontée de pression et la détection de fuite par spectrométrie de masse. Dans le premier cas, comme on l'a vu, on peut calculer S et D à l'aide du temps caractéristique  $t_c$  (time lag). Lorsqu'on mesure une fuite, une grande partie de l'information se trouve dans la partie transitoire de la courbe. Nous nous proposons d'exploiter l'ensemble de cette courbe en exposant une nouvelle méthode de calcul de S et D. Elle nous permettra ensuite de corréler l'endommagement des matériaux avec la modification des profils des courbes de perméabilité.

Nous présenterons de plus une méthode originale de modélisation du phénomène de perméabilité, à l'aide d'un code de calcul par éléments finis.

# CHOIX DES MATERIAUX ETUDIES

## 1. INTRODUCTION

Nous avons testé pour cette étude un grand nombre d'échantillons de polymères et de composites disponibles industriellement. Certains ne seront décrits que très rapidement, puisque nous ne donnerons que leur nom commercial et leur fournisseur. D'autres ont été réalisés spécialement pour cette étude et seront présentés plus en détail.

## 2. POLYMERES UTILISES COMME REVETEMENT

Comme le montre l'étude bibliographique (Chapitre I), il existe quelques polymères présentant des taux de perméabilité à l'hélium suffisamment bas pour être utilisés comme revêtements sur une structure composite. Nous avons sélectionné plusieurs d'entre eux, et testé leurs propriétés de perméabilité à l'hélium à 300 K. Cette sélection est basée sur la possibilité de réduire de deux ou trois ordres de grandeur le coefficient de perméabilité d'un composite (fibres de verre/époxy) ayant un taux de perméabilité de  $5 \cdot 10^{-16}$  mol/(s.m.Pa).

Notre choix s'est porté vers les produits les plus étanches et répandus industriellement, à savoir: le P.V.D.C. (polyvinylidènechloride), le P.A.N. (polyacrylonitrile), et le polyimide.

Le PVDC choisi est un produit de Dow Chemical nommé Saran®. Les échantillons testés sont de 11.7 et 50 microns d'épaisseur et sont référencés 8E. Ils possèdent un taux de cristallinité d'environ 50%. Aucune donnée sur la perméabilité

à l'hélium n'a pu nous être communiquée par le fournisseur. Sa masse volumique est d'environ  $1.7 \text{ g/cm}^3$ .

Le PAN choisi est un produit de marque Ecobar® à base de Barex®. C'est un copolymère d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle ayant une masse volumique de  $1.15 \text{ kg/m}^3$ .

Le polyimide sélectionné est un Kapton® HN de Dupont de Nemours. Les échantillons testés, fournis par la société Micel, présentent trois épaisseurs différentes: 50, 75 et 125 microns. C'est un polymère très utilisé en cryogénie car il possède de remarquables propriétés à basse température. C'est aussi un produit présentant d'excellentes tenues aux rayonnements. Sa masse volumique est de  $1.42 \text{ g/cm}^3$ .

Nous avons aussi testé d'autres polymères à titre de comparaison:

le polybutadiène PB (Fourniture Elf-Athochem)

le polyéthylène haute densité PEHD (Cestidur®)  $d=0.94$

le polytétrafluoroéthylène PTFE (Téflon®)

le polyvinylalcool PVOH (Rhodoviol®)

le polyamide PA66 (Rhone-Poulenc Ref.A 216)

### 3. CHOIX DE MATRICE POUR UN COMPOSITE A BASE DE VERRE

En plus des polymères présentés au paragraphe précédent, il en existe d'autres, utilisables comme matrice pour la réalisation de composites à base de verre. Certains possèdent des taux de perméabilité à l'hélium intéressants. Pour notre étude, nous nous sommes orientés vers le P.E.T. (polyéthylènetéraphthalate) qui est un polymère possédant l'un des plus faibles coefficients de perméabilité à l'hélium, et qui est utilisable comme matrice de composite à base de verre. Il en existe de très nombreuses sortes, toutes différentes par leur composition et donc leurs propriétés. Nous avons testé trois types d'échantillons provenant de trois sociétés différentes:

PET amorphe fourni par la société Goodfellow sous forme de plaque de 1 mm d'épaisseur, et de masse volumique de  $1.3-1.4 \text{ g/cm}^3$ .

PET amorphe Techester® E29400 fourni par la société Rhone-Poulenc possédant une épaisseur de 3.3 mm.

PET amorphe Rynite® chargé de fibres de verre courtes (30% en poids) fourni par Dupont de Nemours. Les épaisseurs des échantillons sont de 2, 3 et 5 mm. La masse volumique est de  $1.56 \text{ g/cm}^3$ .

Nous avons choisi deux résines époxydes pour avoir des résultats comparables obtenus sur le même appareil de mesure.

#### Résine Ly 5052/Hy 5052

Cette résine est un système standard à basse viscosité durcissant à froid ou à chaud, destiné à la fabrication de pièces de hautes performances. Pour la réalisation des plaques, la résine est maintenue à  $60^\circ\text{C}$  pendant 12 H. Sa masse volumique est comprise entre 1,15 et  $1,18 \text{ g/cm}^3$ .

#### Résine N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

Cette résine a été mise au point par Rey [50]. Elle est fabriquée à base de résines TGAP (triglicidylaminophénol) de DDM (diaminodiphénylméthane) et propylamine, et présente la particularité d'être très fluide à température ambiante. Sa masse volumique est de  $1.22 \text{ g/m}^3$ .

## 4. CHOIX DES COMPOSITES

Afin de mener à bien notre étude sur l'endommagement des matériaux composites, nous avons choisi de travailler sur des produits "standards" constitués de tissus de verre et matrice époxy. Ces matériaux sont normalisés par le N.E.M.A. (National Electrical Manufacturers Association) suivant trois normes, G10, G11, Fr4.

Ces normes sont principalement reliées à la tenue mécanique en température. Ces produits ont un domaine de polymérisation (réticulation à 120°C) qui limite les contraintes d'origine thermique lors de la mise en oeuvre.

#### Echantillons de la société UDD FIM

- Vétronite® G11 Référence 64120 Epaisseur de 0.5 et 3 mm
- Vétronite® G10 Référence 64060 Epaisseur de 1mm

Ces échantillons sont des composites stratifiés à base de tissus de verre type E taffetas de 200 g/m<sup>2</sup> et 85 g/m<sup>2</sup> (couches externes) avec un taux massique de verre compris entre 65 et 70%. Les résines employées sont des formulations spéciales à base de diglycidyl éther du bisphénol A. La polymérisation est effectuée à chaud sous haute pression. Les couches de tissus sont disposées les unes sur les autres avec le même axe d'orientation.

- Vétronite® Référence 64160

Ces échantillons sont des composites stratifiés à base de tissus de verre type E et de résine polyimide. Ils possèdent un taux massique de verre de 65 à 70%.

#### Echantillons de la société Permali

- |                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| - Permaglass® FR4 TE 602        | Epaisseurs 0.6 et 1 mm |
| - Permaglass® G11 TE 630        | Epaisseur 0.8 mm       |
| - Permaglass® G11 Ref. Spéciale | Epaisseur 1 mm         |

Ces échantillons sont des composites stratifiés à base de tissus de verre type E et de résine époxy, avec un taux massique de 65%. Les résines sont des formulations propres. La masse volumique est donnée autour de 1.9 g/cm<sup>3</sup>.



La référence spéciale correspond à quatre séries d'échantillons ayant des taux massiques de verre différents. Les taux visés, lors de l'élaboration sont de 42, 49, 68 et 79%.

#### Echantillons réalisés à base de préimprégnés (Ref. PrP)

Le préimprégné utilisé est un produit Brochier référencé 1452/50%/1664. La polymérisation est réalisée à chaud sous presse. Les échantillons ont une épaisseur de 1.5 mm. Le tissu de verre est un satin de 8 de 305 g/m<sup>2</sup>.

#### Echantillons réalisés par injection sous vide (Ref. A et B)

Nous avons réalisé des composites stratifiés à base de verre type E et de résine époxy (DivinylCyclohexene et DGEBA). Le tissu utilisé est un satin 2-2 de 105g/m<sup>2</sup> et dont le diamètre moyen des fibres est de 12 microns. Les échantillons contiennent 20 couches de tissus empilés à 0° et ±45°. Ils sont réalisés par injection sous vide selon un procédé propre.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les références utilisées au cours de notre étude et dans cet ouvrage. Pour chacune d'elles nous avons présenté le type de matériau correspondant.

<b>POLYMERES</b>	
<b>Références</b>	<b>Description</b>
PVDC	Feuille de Saran® de 50 microns
Bar	Feuille de Barex®
Ka50	Feuille de Kapton® de 50 microns d'épaisseur
Ka75	Feuille de Kapton® de 75 microns d'épaisseur
Ka125	Feuille de Kapton® de 125 microns d'épaisseur
PETGf	PET goodfellow
PETTech	PET Techester® E29400
EPN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	Résine époxy de formulation spéciale N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
EP5052	Résine époxy LY 5052-Durcisseur HY5052

Tableau [III.1]: Descriptions des références des échantillons (polymères).

<b>COMPOSITES</b>	
Références	Description
PETRY5 PETRY3 PETRY2	Rynite® (composites à fibres de verre courtes)
U11A U11B U11C U11D U11E U11F U11Ta U11Tb	Composites G11 fournis par UDD-Fim Ref.64120
U10	Composite G10 fourni par UDD-Fim Ref.64060
UPI	Composite fournie par UDD-Fim Ref.64160
G11Perm	Composite G11 fourni par Permali Ref.Te630
Fr4Perm	Composite Fr4 fourni par Permali Ref.Te602
Perm1	Composite avec 41% de taux de verre
Perm2	Composite avec 48% de taux de verre
Perm3	Composite avec 69% de taux de verre
Perm4	Composite avec 78% de taux de verre
PrP	Préimprégné M14
A	Fabrication artisanale
A'	Echantillon A usiné au tour
B	Fabrication artisanale
B'	Echantillon B usiné au tour

Tableau [III.2]: Descriptions des références des échantillons (composites).

# DEVELOPPEMENT D'UNE EXPERIENCE DE MESURE DE FUITES

I

## 1. INTRODUCTION

Dans cette étude, les échantillons à tester ont des épaisseurs comprises entre 0.1 et 3 mm. De plus, compte tenu du fait que l'on cherche à minimiser les fuites, les flux d'hélium à mesurer sont plus faibles que les flux de dégazage propres des échantillons (figure [IV.1.1]). Il est donc délicat de faire des mesures de perméabilité par remontée de pression. Une des solutions [3] [50] consiste à détecter séparément le gaz diffusant des autres gaz présents dans l'enceinte, en utilisant un spectromètre de masse (On ne tient compte dans ce cas que du gaz étudié).

On trouve sur le marché des appareils de détection de fuite basés sur la détection de l'hélium par spectroscopie de masse, et tout naturellement on pense à les utiliser pour les mesures de perméabilité. Cependant, ils posent différents problèmes susceptibles de fausser les résultats. Nous avons donc décidé de concevoir et de réaliser un appareil de mesure de fuite afin de mener à bien notre étude sur la perméabilité à l'hélium des matériaux composites.

Après un bref rappel sur les détecteurs du marché et une étude de leurs principaux inconvénients, nous décrirons de manière détaillée la composition et les possibilités de notre montage expérimental.

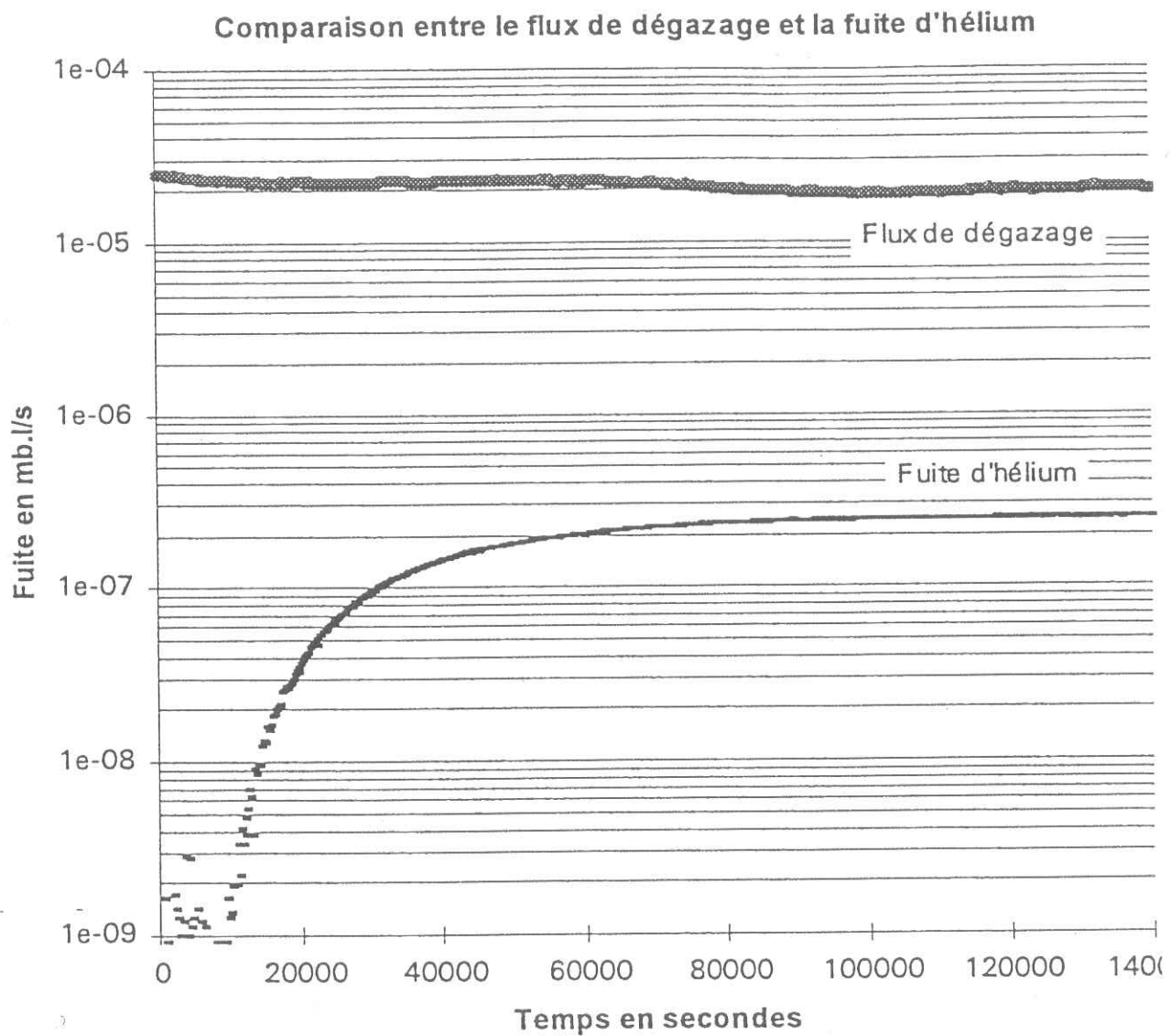


Figure [IV.1.1]: Mise en évidence du niveau de fuite d'hélium à mesurer par rapport au dégazage de l'échantillon. Essai réalisé sur  $N_2P_2$  après 48H de pompage à 25°C. Echantillon sous 1016 mb de pression d'hélium.

## 2. APPAREILS DU MARCHÉ

### 2.1. Rappels

La plupart des appareils commerciaux de détection de fuite sont constitués d'un groupe de pompage permettant d'obtenir des vides secondaires, d'un spectromètre de masse ne détectant que l'hélium, d'un piège à azote pour l'amélioration du vide, et généralement d'une vanne de laminage qui autorise une grande plage d'utilisation. Ils sont conçus pour effectuer des tests d'étanchéité sur des enceintes fermées, l'hélium étant utilisé comme gaz révélateur de défauts. Ils mesurent de manière qualitative des fuites comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$  mb.l/s.

En raccordant ce détecteur à un porte-échantillon, il est possible de réaliser des mesures quantitatives de fuite comme nous le verrons. Cependant, ces mesures sont souvent entachées d'une trop grande imprécision.

Nous allons maintenant décrire les problèmes rencontrés lors de l'utilisation de ce type d'appareils.

### 2.2. Problèmes d'étalonnage de la fuite

L'étalonnage s'effectue à l'aide de fuites étalons qui permettent de corréler une intensité (hauteur d'un pic), fournie par le spectromètre de masse, à une fuite de gaz. Le facteur de proportionnalité reliant  $I$  (Intensité) à  $Q_{He}$  (Fuite He) dépend de la vitesse de pompage du gaz considéré, de la quantité de gaz passant dans la cellule de mesure, et de la sensibilité du spectromètre. En supposant une dépendance linéaire, on peut tracer la droite d'étalonnage  $Q_{He} = f(I)$ . Son point d'origine (c'est à dire dans le cas où la fuite est nulle) est donné par le bruit de fond de l'appareil ( $I_0$ ). Les autres points se définissent à partir des valeurs mesurées avec les fuites étalons.

L'expérience montre que le signal résiduel provenant du bruit de fond évolue au cours d'un essai de perméabilité et qu'il est donc difficile d'évaluer précisément la fuite réelle. De plus, la comparaison de plusieurs étalons montre que les différentes droites d'étalonnage ne se superposent pas.

### 2.3. Problèmes inhérents aux dégazages et aux fuites parasites

La conception des appareils du commerce est le résultat de compromis entre les performances, la facilité d'emploi, et le prix de revient. Ainsi ces détecteurs comportent des brides et des vannes à joints polymères, plus pratiques d'emploi et moins chères, mais dont le taux de dégazage est important, des canalisations de faibles diamètres (<20 mm) qui ne favorisent pas la vitesse de pompage, et des pompes à vide de faible débit. De ce fait, les pressions au niveau de la cellule de mesure, sont assez élevées. L'adjonction d'un piège à azote liquide permet toutefois de protéger la cellule de mesure même en conditions d'utilisation difficiles (ex: vapeurs de pompes à vide). Le piège à azote n'influence pas le cheminement des gaz légers comme l'hélium et ne perturbe donc pas l'expérience. Mais il crée une dépendance qui interdit les expériences de longue durée, sauf si on s'équipe d'un système de remplissage automatique. Pour toutes ces raisons, les mesures réalisées avec ce type de détecteur sont délicates, peu précises et prennent beaucoup de temps.

L'ensemble de ces problèmes, rencontrés au cours d'une précédente étude [50], nous a conduits à construire un appareil de détection de fuite spécifique, destiné aux mesures de très faibles flux de gaz.



### 3. APPAREIL EXPERIMENTAL

#### 3.1. Objectifs

Nous nous sommes fixé pour la réalisation de cet appareil quatre objectifs principaux afin d'effectuer des mesures fiables et reproductibles. Le premier est d'obtenir un seuil de détection suffisamment bas pour mesurer la fuite d'un matériau peu perméable susceptible d'être utilisé pour nos applications. Le deuxième est de pouvoir comparer ces matériaux entre eux. Le troisième est de pouvoir étalonner la fuite en s'affranchissant d'étalons plus fondamentaux, et le dernier, d'avoir des temps d'essais les plus courts possibles.

#### 3.2. Principe de mesure et définition

L'échantillon étudié sépare deux volumes. Dans l'un, on introduit de l'hélium sous une pression connue, tandis que dans l'autre, on fait le vide. La pression crée un flux de gaz dans le second volume. Celui-ci est lui même séparé en deux chambres par un trou calibré. On en déduit le flux en relevant les pressions partielles de part et d'autre du trou aussi appelé diaphragme. Son rôle est d'imposer une vitesse de pompage indépendante de la pression. Le spectromètre de masse utilisé pour cette mesure, nous renseigne sur la pression partielle d'hélium, ainsi que sur celles des autres gaz présents dans l'enceinte. Il nous renseigne également sur d'éventuelles fuites parasites. Ce type d'appareil impose de travailler sous de très bons vides, à des pressions maximales d'environ  $10^{-5}$  mb ( $10^{-3}$  Pa).

La fuite s'exprime comme le produit de la conductance donnée pour le diamètre du trou et du différentiel de pression relevé entre les deux chambres, soit :

$$F_{\text{He}} = C_{\text{He}} \cdot \Delta(P) \quad [\text{IV.1}]$$

A ce stade, les concepts de base de notre appareil sont posés. La figure [IV.1.2] représente un schéma de principe du banc de mesure. Dans la suite de l'ouvrage, les indices 1 et 2 seront attribués respectivement aux grandeurs relatives à la chambre 1 et 2. De même on appellera "pression amont" la pression de

gaz appliquée à l'échantillon et "pression aval" la pression dans l'enceinte de mesure.

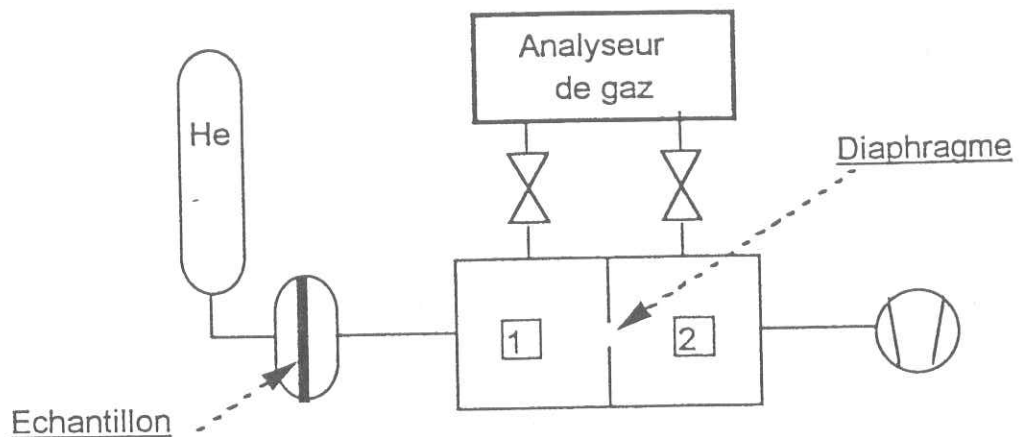


Figure [IV.1.2]: Schéma de principe de l'expérience de mesure de fuite.

### 3.3. Présentation et description du montage

#### 3.3.1. Introduction et approximations

La première condition à réaliser pour disposer d'un appareil suffisamment sensible est que l'analyseur de gaz ait un seuil de détection suffisamment bas. Nous avons choisi un spectromètre de masse Balzers QMA 120 dont la limite basse de mesure de pression partielle est donnée pour  $10^{-11}$  mb ( $10^{-9}$  Pa). De plus, il possède un multiplicateur d'électrons secondaires avec lequel on peut atteindre une pression de  $10^{-13}$  mb ( $10^{-11}$  Pa). De telles valeurs nécessitent des vides poussés ( $<10^{-7}$  mb). Les joints en polymères doivent être proscrits, et seules les techniques utilisées pour l'ultra-vide sont applicables. Notre installation n'est donc constituée, dans la partie mesure, que de vannes à joint métallique et de brides types C.F. à joint cuivre. Nous avons réduit au minimum les longueurs des canalisations et obtenu un volume total à pomper de 6.5 litres. Le groupe de pompage principal est équipé d'une pompe turbo moléculaire à fort taux de compression et d'une pompe primaire. L'ensemble du montage peut être étuvé jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$ . Le porte échantillon est lui aussi exempt de joint polymère pour ne pas perturber le vide. Dans ces conditions, on atteint des



pressions de l'ordre de  $10^{-9}$  mb ( $10^{-7}$  Pa) en entrée de pompe, et d'environ  $10^{-7}$  mb ( $10^{-5}$  Pa), à proximité de l'analyseur. De ce fait, l'utilisation de piège à azote liquide n'est pas nécessaire.

Le deuxième point essentiel est l'étalonnage de la fuite mesurée. Nous avons choisi une méthode basée sur la mesure de pression, de part et d'autre d'un trou calibré dont on calcule la conductance, comme exposé dans le paragraphe suivant. Une partie du montage est réalisée suivant les spécifications empruntées à la norme NFX10519 [93] utilisée pour mesurer les caractéristiques de pompes turbo moléculaires. Cette norme est d'ailleurs couramment utilisée pour des mesures de dégazage [94]. Cette technique permet d'utiliser directement la méthode mise en oeuvre pour étalonner les fuites étalons et rend possible la mesure sur d'autres gaz que l'hélium. Elle permet ainsi de s'affranchir d'étalons commerciaux peu fiables.

Les développements de l'appareil d'origine, qui seront exposés au paragraphe 3.5, ont abouti, après deux ans de travail, au montage représenté sur la figure [IV.1.3].

La figure [IV.1.4] représente une photo de l'ensemble de l'expérience.

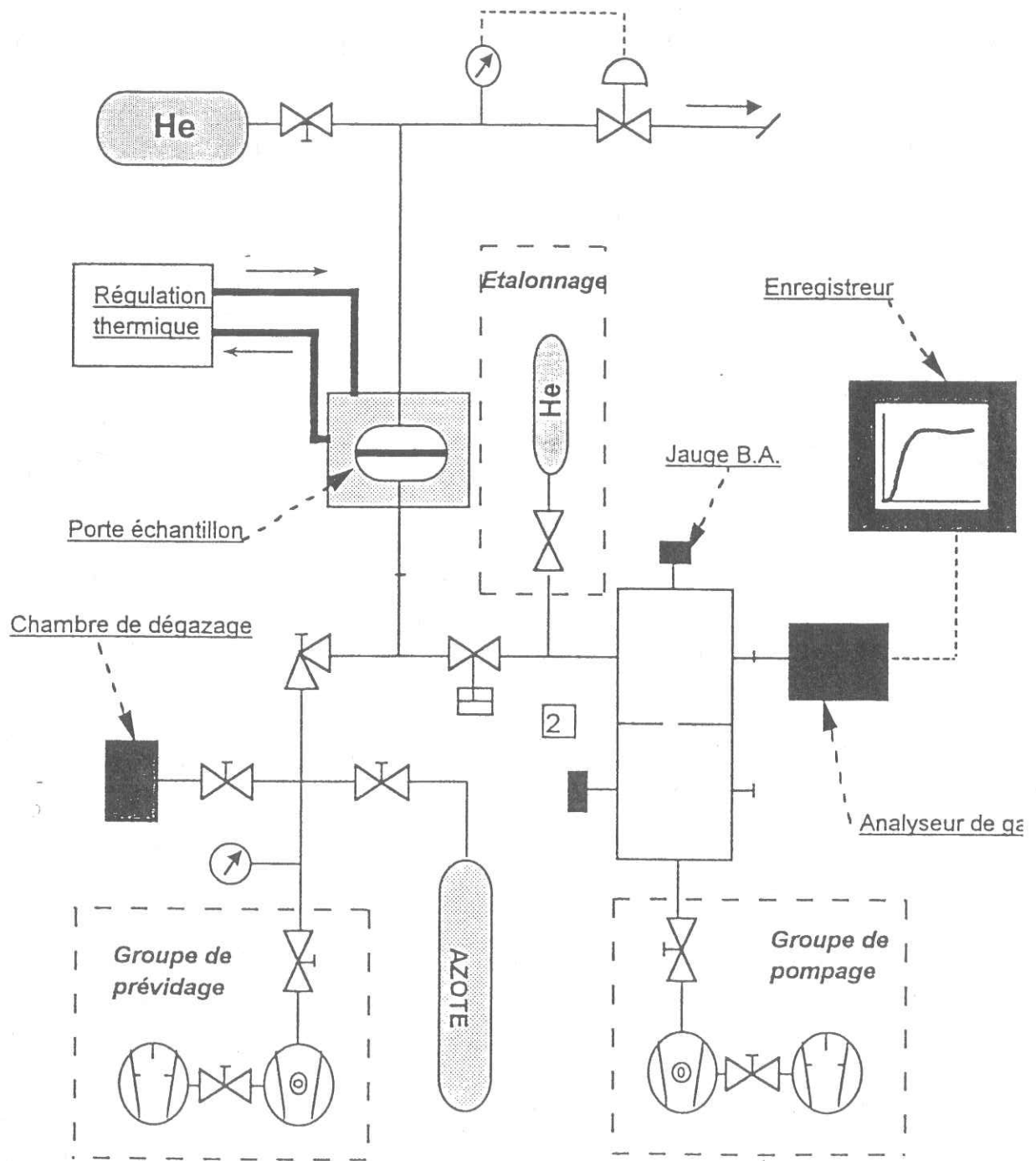


Figure [IV.1.3]: Schéma de l'expérience de mesure de perméabilité.

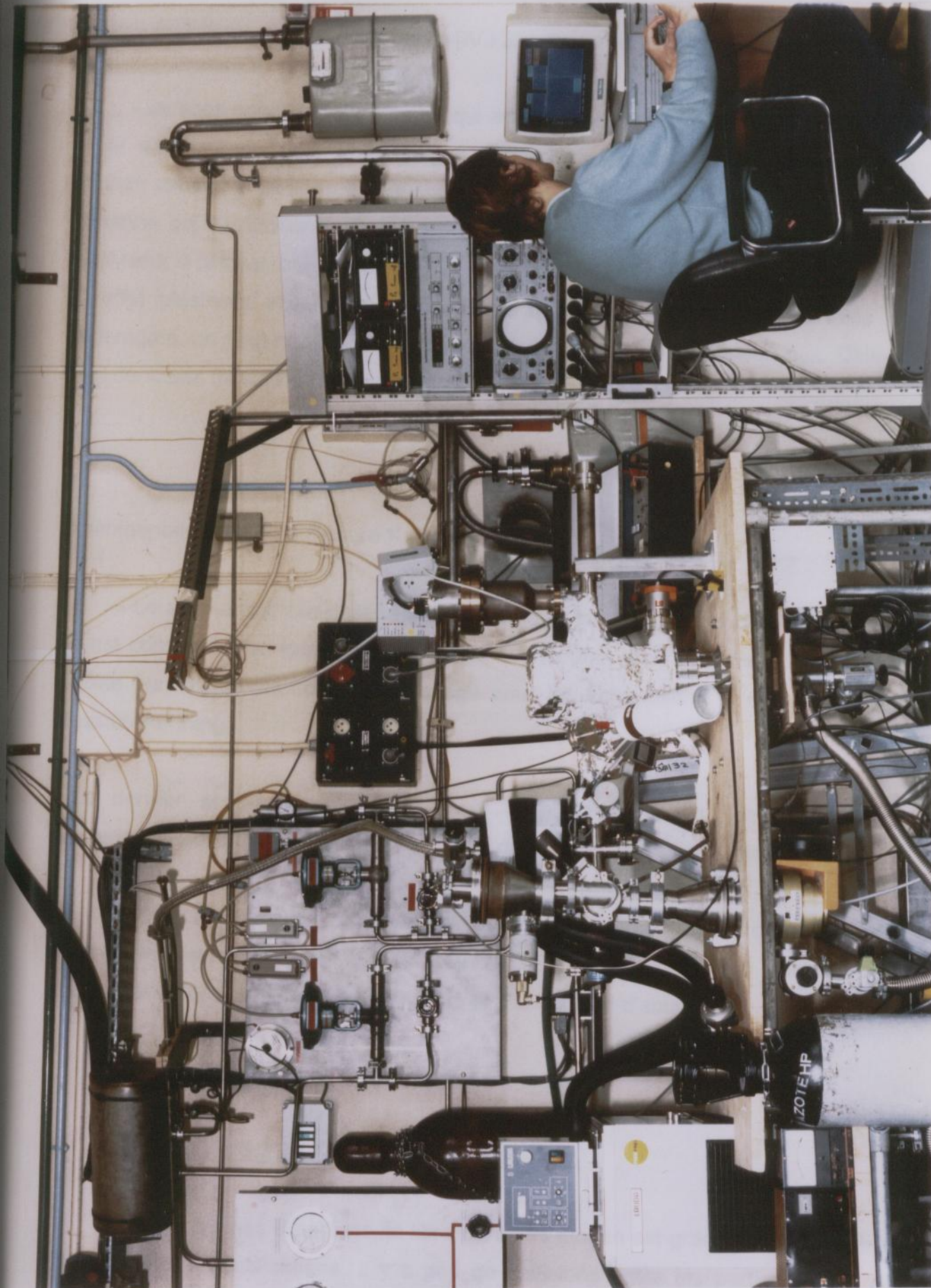


Figure [IV.1.4]: Photographie de l'expérience de mesure de fuite.





On peut diviser le schéma de la figure [IV.1.3] suivant trois sous-ensemble:

- Le sous ensemble de mesure qui est composé du système d'étalonnage sur lequel viennent se fixer deux jauges Bayard-Alpert, un système d'introduction d'hélium servant à l'étalonnage, le groupe de pompage et le spectromètre de masse. La vanne de distribution notée 2, qui sur le schéma de principe (Fig. IV.1.2) relie l'analyseur à la chambre deux n'a finalement pas été installée dans notre montage. En effet plusieurs expériences ont montré que grâce au choix de la taille du diaphragme, on peut négliger la pression  $p_{2\text{He}}$  par rapport à la pression  $p_{1\text{He}}$ . Celle-ci n'est donc pas mesurée. La fuite s'exprime donc par:

$$Q_{\text{He}} = C_{\text{He}} P_1 \cdot K \quad [\text{IV.2}]$$

Expérimentalement on a mesuré  $K = 0.97$

- Le sous-ensemble destiné au prévidage et aux dégazages des échantillons, qui est composé d'un groupe de pompage secondaire, d'un système d'introduction d'azote pur, d'une chambre de dégazage pour les échantillons et d'une jauge de pression Penning.

- Le dernier sous-ensemble comprenant le porte échantillon est muni d'une régulation thermique ainsi que d'un système de contrôle de la pression amont.

Ces trois secteurs sont reliés par deux vannes, "tiroir et d'équerre", entièrement métalliques ou à joint Kalrez®. L'enregistrement des données est assuré par un ordinateur muni d'une carte et d'un logiciel d'acquisition.

### 3.3.2. Système d'étalonnage de la fuite

#### 3.3.2.1. Principes théoriques

Pour les basses pressions, le libre parcours moyen est grand par rapport aux dimensions des canalisations, il y a peu de collisions entre les particules, on se trouve en régime moléculaire. Les écoulements de gaz se traitent de manière

probabiliste. Maxwell puis Boltzman ont donné une équation de la courbe de distribution des vitesses des particules (molécules ou atomes) d'un gaz. Ils ont montré que  $dn$  (le nombre de particules par unité de volume) dont les composantes des vitesses sont comprises entre  $\vec{V}$  et  $\vec{V} + d\vec{V}$  s'écrit:

$$dn = \frac{n_1}{2} \sqrt{\frac{m^3}{2(\pi k T)^3}} \exp\left(\frac{-m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)}{2kT}\right) \cdot dV_x + dV_y + dV_z \quad [\text{IV.3}]$$

Si on intègre de  $-\infty$  à  $+\infty$  suivant les directions  $y$  et  $z$ , on obtient l'expression de  $dn_x$  suivante:

$$dn_x = n_1 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \exp\left(\frac{-mV_x^2}{2kT}\right) \cdot dV_x \quad [\text{IV.4}]$$

Où  $n_1$  est le nombre total de particules par unité de volume

Si on considère une paroi de surface unité et  $x$  la direction perpendiculaire, le nombre de molécules qui frappent la surface  $ds$  par unité de temps est donné par:

$$v = \int_0^{+\infty} V_x dn_x \quad [\text{IV.5}]$$

En remplaçant  $dn_x$  par son expression on trouve:

$$v = \frac{1}{4} n_1 V_m \quad [\text{IV.6}]$$

Avec  $V_m$  la vitesse quadratique moyenne

Dans le cas où il n'y a pas de paroi mais un trou de surface unité on peut considérer que c'est le nombre de particules qui vont traverser, par unité de temps, cet orifice.

On écrit d'après la loi des gaz parfaits que le flux  $Q_1$  d'un volume 1 à un volume 2 séparés par un trou s'exprime par:

$$Q_1 = P_1 V = n \kappa T \quad [\text{IV.7}]$$

Avec  $V$  le volume de gaz pour une pression  $p_1$  à  $T$  fixé.  
En remplaçant  $n$  par son expression on obtient:

$$Q_1 = \frac{n_1}{4} \sqrt{\frac{8\kappa T}{m}} \kappa T \quad [\text{IV.8}]$$

$n_1$  étant le nombre de particules à la pression  $p_1$  dans un volume unité son expression s'écrit:  $n_1 = \frac{p_1}{\kappa T}$

Il suffit de multiplier  $Q_1$  par la surface  $A_d$  pour obtenir l'expression de la fuite  $F_1$  du volume 1 vers le volume 2, soit:

$$F_1 = \sqrt{\frac{\kappa T}{2\pi m}} \cdot p_1 \cdot A_d \quad [\text{IV.9}]$$

En régime moléculaire les trajectoires des particules étant aléatoires, il faut aussi tenir compte du flux opposé à  $Q_1$ . De manière identique, on établit  $F_2$  la fuite du volume 2 vers le volume 1:

$$F_2 = \sqrt{\frac{\kappa T}{2\pi m}} \cdot p_2 \cdot A_d \quad [\text{IV.10}]$$

En effectuant le bilan des flux, on peut écrire que le flux résultant  $F = F_2 - F_1$  s'exprime par :

$$F = \sqrt{\frac{\kappa T}{2\pi m}} \cdot (p_1 - p_2) \cdot A_d \quad [\text{IV.11}]$$

Ainsi en régime moléculaire, l'introduction d'un trou calibré permet d'écrire la valeur de la fuite si on connaît les pressions  $p_1$  et  $p_2$ . Dans notre cas, ce seront des pressions partielles d'hélium qui seront prises en compte.

### 3.3.2.2. Aspect expérimental

Le système d'étalonnage est composé de deux parties cylindriques en inox de 150 mm de diamètre, pour une hauteur totale de 300 mm. Ces parties sont séparées par un disque de 2 mm d'épaisseur en cuivre OFHC percé en son centre. Le diamètre du trou est de 0,56 cm. A l'aide de l'équation établie au chapitre précédent, on peut calculer la conductance à 25°C pour l'hélium  $C_{\text{He}} = 6.28$  l/s.

La fuite s'exprime donc par:

$$F_{\text{He}} = 6.09(p_{1_{\text{He}}}) \quad [\text{IV.12}]$$

### **3.3.3. Système de pompage (vide)**

Il se compose de deux groupes. Le premier assure le vide de la partie mesure et est composé d'une pompe turbo moléculaire Macrotor V 250 Varian. Cette pompe possède un taux de compression élevé ( $10^5$  mb) pour les gaz légers comme l'hélium et un fort débit d'aspiration (250 l/s). Couplée à une pompe primaire Alcatel, elle maintient un vide d'environ  $3 \cdot 10^{-9}$  mb en sortie de pompe et de  $10^{-7}$  mb dans le volume 1. Pendant les mesures de perméabilité, le dégazage de l'échantillon augmente les pressions respectivement à environ  $10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-6}$  mb.

Le deuxième groupe, destiné au prévidage et dégazage des échantillons, est composé d'une pompe turbomoléculaire Alcatel et d'une pompe primaire. Cette partie du montage, contrairement à la précédente n'est pas constituée de joint métallique mais de joint Viton®.

Enfin, avant chaque introduction d'hélium sur l'échantillon, on effectue un prévidage à l'aide d'une pompe primaire Alcatel.



### 3.3.4. Mesure du vide

La mesure du vide dans la partie mesure est assurée par deux jauges à ionisation. Celles-ci possèdent chacune trois électrodes (figure [IV.1.5]). Une cathode chaude qui produit les électrons, une anode qui les accélère et un collecteur sur lequel viennent se décharger les gaz ionisés. Le courant  $I^*$  qui se crée sur le collecteur est proportionnel à la pression totale  $p_t$ , et s'exprime par:  $I^* = C \cdot I \cdot p_t$  Où  $I$  est le courant sur l'anode et  $C$  une constante de proportionnalité.

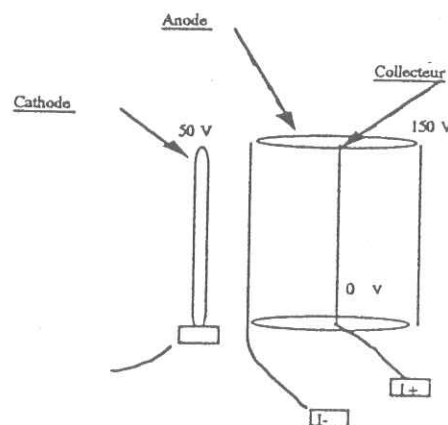


Figure [IV.1.5] : Schéma de principe d'une jauge à ionisation type Bayart-Alpert.

Les jauges utilisées sont des Leybold EI 211. Elles sont positionnées de part et d'autre du trou calibré et permettent l'étalonnage de l'analyseur ainsi que les mesures de dégazage. Leur plage d'utilisation s'étend de  $10^{-3}$  à  $10^{-10}$  mb. Elles possèdent des sorties analogiques 0-10V destinées à l'enregistrement de la pression. Elles sont montées sur des brides ultra-vide et peuvent être étuvées à  $150^\circ\text{C}$ . Le coefficient correcteur, qui s'applique à la valeur fournie lorsque le gaz détecté n'est pas de l'azote ou de l'air, dépend de la probabilité d'ionisation du gaz par les électrons. Pour l'hélium, ce coefficient est de 5,9. L'étalonnage des jauges est supposé correct et donné à  $\pm 10\%$  par le constructeur.

Pour la partie de prévidage, c'est une jauge Penning placée à proximité de la chambre de dégazage qui indique le moment où l'expérience de perméabilité peut débuter.

### 3.3.5. Analyseur de gaz

L'analyseur de gaz utilisé est un spectromètre de masse à quadrupole. Il mesure les pressions partielles de tous les gaz. La gamme des masses accessibles, de 0 à 100 est tout à fait suffisante pour nos applications puisque nous nous intéressons principalement aux traces de gaz tels que l'hydrogène ( $M=1$  ou  $M=2$ ), l'eau ( $M=18$ ), l'azote ( $M=28$ ), l'oxygène ( $M=32$ ), l'argon ( $M=40$ ) et bien sur, l'hélium ( $M=4$ ).

L'appareil se compose d'une tête de mesure (Balzers QMA 120), d'un pré-ampli (Balzers EP 125) auquel on raccorde un générateur de haute fréquence (Balzers QME 125). Celui-ci est relié à un boîtier de commande sur lequel on peut lire l'intensité du pic sélectionné. Il est de plus muni de plusieurs sorties 0-10 Volts servant à l'enregistrement des données. Pour la mesure de fuite d'hélium, on suit l'évolution du pic correspondant à la masse quatre.

#### 3.3.5.1. Principe de fonctionnement de la tête de mesure

La tête de mesure est composée de trois parties qui permettent successivement, d'ioniser les gaz présents dans l'enceinte par chocs électroniques, d'effectuer une séparation spatiale de l'un d'entre eux en fonction du rapport  $m/e$  ( $m$ : masse atomique du gaz,  $e$ : charge) et de le diriger vers la troisième partie, le détecteur.

##### *3.3.5.1.1. Dispositif d'ionisation*

Il est constitué d'un filament de tungstène (cathode) parcouru par un courant de 1mA. Une anode, se trouvant à un potentiel de 100 volts, accélère les électrons émis. L'ensemble des gaz ionisés est accéléré pour être introduit dans la partie séparatrice du spectromètre. Les réglages de cette partie influencent la reproductivité et la sensibilité de la mesure.

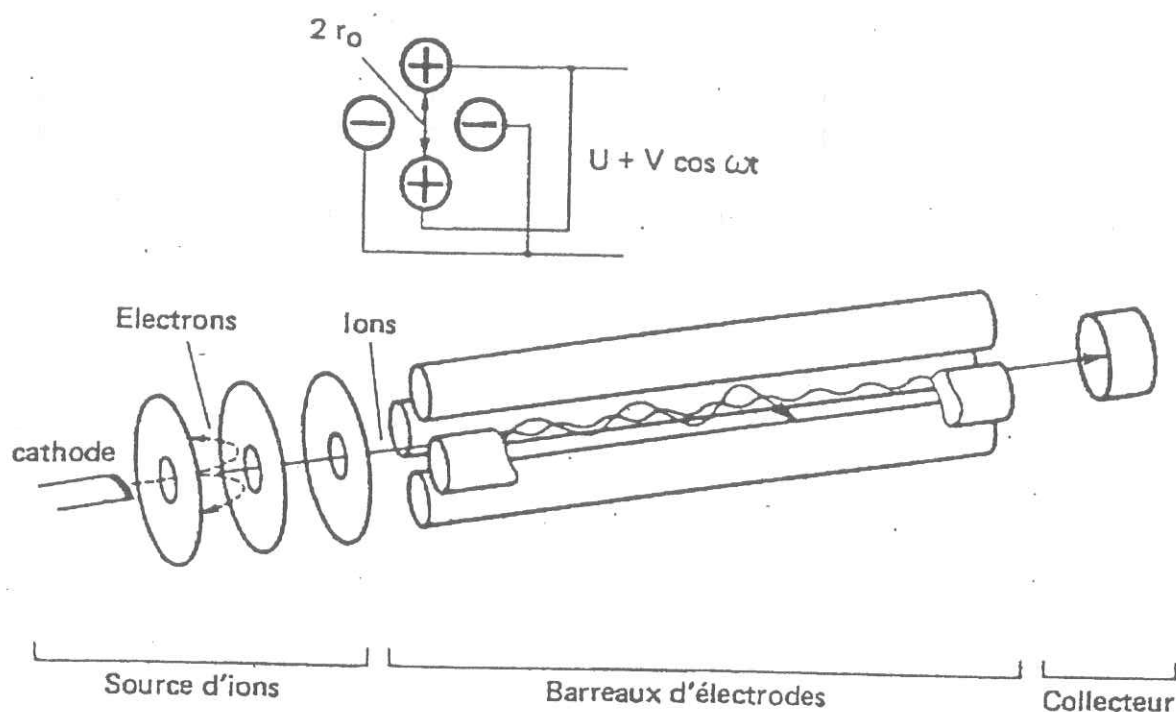


Figure [IV.1.6] : Schéma de principe de la cellule de mesure [96]

### 3.3.5.1.2. Dispositif de séparation

Il est constitué de quatre barres cylindriques disposées symétriquement par rapport à l'axe. Les deux barres situées face à face sont reliées électriquement. On leur applique une tension alternative à haute fréquence à laquelle on superpose une tension continue  $V$ . Les ions émis dans le système de barres dans le sens  $z$  sont excités par le champ en oscillations suivant  $x$  et  $y$ . La résolution des équations de mouvement (Equation de Mathieu) [95] fait apparaître deux types de trajectoires. Les unes sont dites stables entre les barres et font que les ions atteignent le détecteur. Les autres, instables, font que les ions heurtent les barres et se déchargent. A fréquence constante  $m/e$  est proportionnel à la tension  $V$  appliquée aux barres cylindriques. On obtient donc une échelle linéaire des masses en faisant simplement varier  $V$ . Les réglages de cette partie, influencent principalement la quantité et la vitesse des ions.

### 3.3.5.1.3. Dispositif de détection

La détection se fait de manière électrique. On utilise un collecteur de Faraday sur lequel les ions viennent se décharger. Le courant résultant est converti en un signal proportionnel par un convertisseur courant-tension. Lorsqu'on utilise le Quadropole en détecteur de fuite d'hélium (Détection de la masse 4), on mesure une tension proportionnelle à la quantité de gaz présents dans l'enceinte.

### 3.3.5.2. Réglages de l'analyseur - Définitions

Outre les réglages de zéro, à effectuer régulièrement suivant les instructions du constructeur, il existe plusieurs autres grandeurs à optimiser en fonction de l'utilisation envisagée. Avant d'aborder les réglages, nous allons définir quelques termes qui seront utilisés par la suite.

- La sensibilité est définie comme étant le rapport entre le courant fourni par la cage de Faraday et la pression partielle du gaz considéré. Elle est déterminée pour des réglages précis de tension d'accélération ou d'intensité de filament.

- La résolution qui varie en sens inverse de la sensibilité, caractérise le pouvoir de séparer deux pics voisins. Il s'exprime par  $R = m/\Delta m$  avec  $m$  la masse du gaz et  $\Delta m$  la différence entre deux pics de masses voisines. Dans notre cas, le pic d'hélium de masse quatre, n'est perturbé par aucun autre pic. Il sera donc possible de régler l'appareil en optimisant la sensibilité.

#### 3.3.5.2.1. Réglage de l'intensité du filament et de la tension d'accélération

Les grandeurs, intensité du filament et tension d'accélération du dispositif d'ionisation influencent respectivement la quantité d'électrons émise et leurs énergies. Les réglages doivent être tels que la fraction de gaz ionisé soit la plus importante possible avec le maximum de reproductibilité. Pour cela, on ajuste la tension de l'anode (100 V) et l'intensité du filament (1 mA) en fonction des courbes présentées sur les figures [IV.1.7] et [IV.1.8].

Dans le cas où la pression de travail est élevée ( $>10^{-5}$  mbar), les électrons émis sont en partie neutralisés par la présence importante d'ions. Ceci entraîne une perturbation non linéaire de la sensibilité qui rend les mesures incorrectes. Pour éviter ceci, on réduit l'intensité du filament vers 0.2 mA.

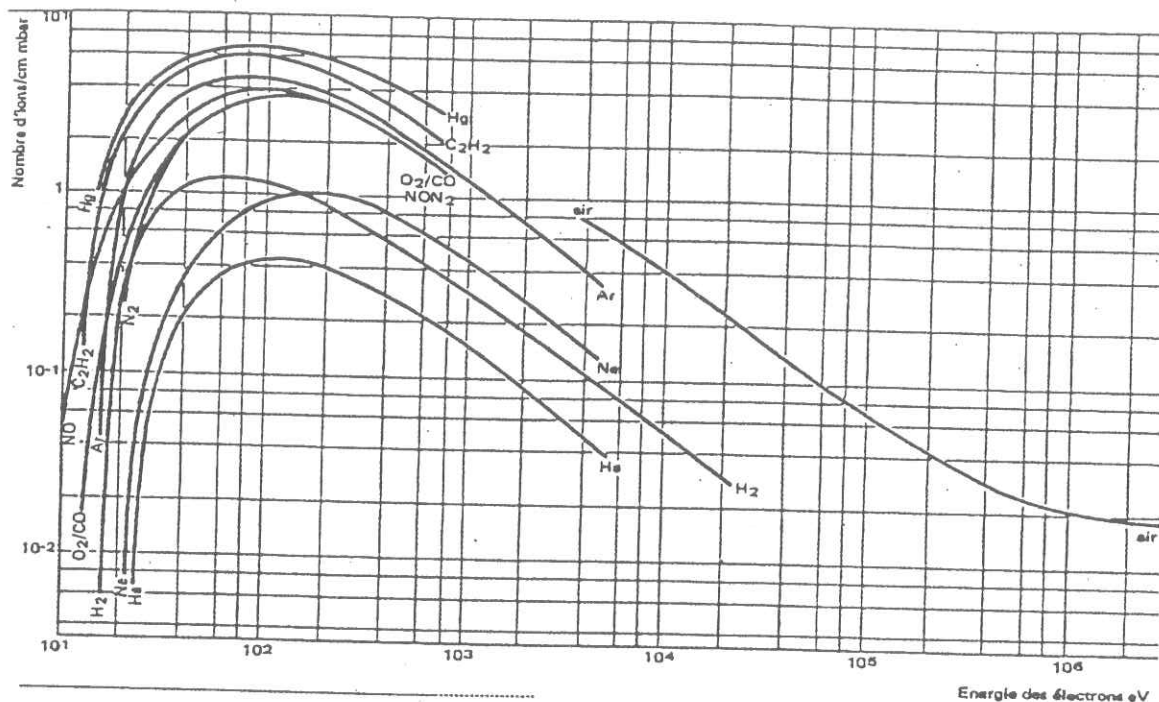


Figure [IV.1.7]: Courbes du nombre d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons incidents pour différents gaz [96].

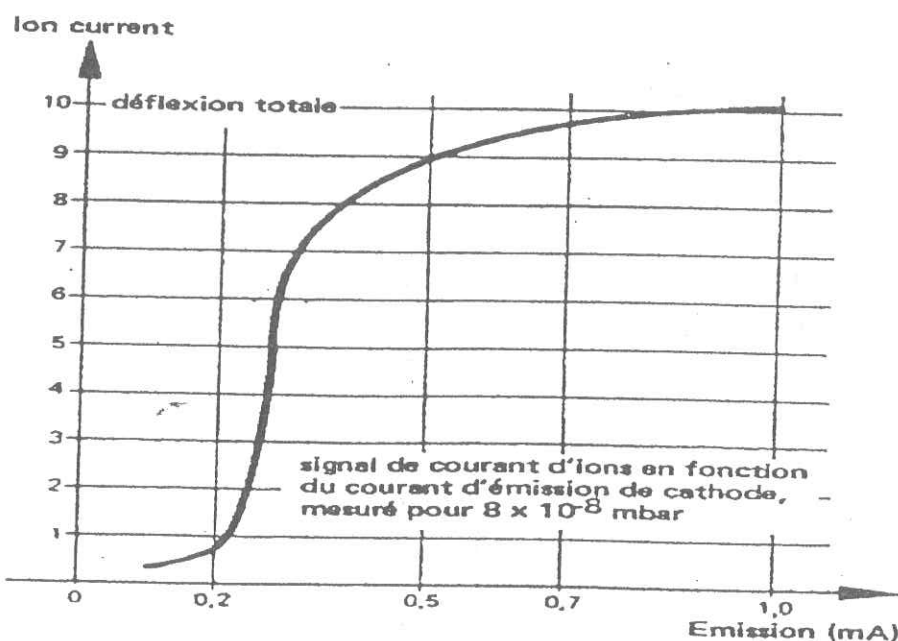


Figure [IV.1.8]: Courbe de l'évolution du nombre d'électrons émis en fonction de l'intensité du filament [96].

### 3.3.5.2.2. Réglage de la sensibilité et de la résolution

L'utilisation spécifique pour la détection de l'hélium de notre appareil nous a amenés à favoriser la sensibilité au détriment de la résolution. Ainsi, le réglage du dispositif de séparation à l'aide de la tension "field axis" et du potentiomètre de résolution permet une augmentation de la hauteur de pic (augmentation de la sensibilité) qui s'accompagne d'une augmentation de sa largeur (diminution de la résolution).

### 3.3.5.2.3. Réglage de la vitesse de balayage des masses

Le réglage de la vitesse de balayage des masses (Commutateur SPEED) dépend de la vitesse des phénomènes observés. Lors de l'acquisition d'un spectre, on observe le dégazage des gaz. C'est un phénomène très lent en comparaison des possibilités de l'analyseur. En conséquence, on vise surtout à diminuer le bruit de fond en utilisant les positions les plus lentes. Pour l'acquisition d'un spectre on choisit 1 u/s ou 3 u/s, et pour la détection de la fuite, la position pour laquelle l'amortissement est le plus important, à savoir 10 u/s.

### 3.3.5.2.4. Choix du calibre d'amplification du signal

Le calibre d'amplification du pré-ampli est choisi en fonction de l'intensité maximale à détecter au cours d'un essai, car le changement ne peut pas se faire automatiquement. On travaille avec des échelles linéaires plutôt que logarithmique pour augmenter la précision. De ce fait, on ne peut suivre l'évolution de la fuite que sur deux ordres de grandeurs, ce qui est suffisant pour obtenir une courbe de perméabilité exploitable. Nous avons travaillé sur les calibres  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ , et  $10^{-11}$ .

### 3.3.5.3. Etalonnage de l'analyseur de gaz

L'étalonnage consiste à mesurer la sensibilité du spectromètre de masse pour l'hélium. On l'exprime par:

$$S = \frac{\text{Hauteur du pic } m/e = 4 \text{ en A}}{\text{Pression partielle d'he en mb}}$$



On règle l'analyseur de manière à obtenir l'intensité maximum du pic d'hélium. La pression est donnée par la jauge Bayard-Alpert du volume 1.

Expérimentalement, on pompe dans l'enceinte pour obtenir un vide de l'ordre de ( $10^{-7}$  mb). On relève la pression et l'intensité résiduelle  $P_0$  et  $I_0$  fourni par la jauge et le spectromètre. On introduit ensuite de l'hélium, pur par la micro vanne. La pression partielle d'hélium se calcule alors à partir de la nouvelle valeur de la pression totale ( $P_1$ ) relevée par la jauge, multipliée par un facteur correctif (5.9) qui prend en compte la nature du gaz, et la nouvelle intensité ( $I_1$ ) fournit par le spectromètre. L'expression de la sensibilité du spectromètre de masse à l'hélium s'écrit donc:

$$S = \frac{I_1 - I_0}{(P_1 - P_0)5,9} \quad [\text{IV.14}]$$

On s'assure qu'il n'y a pas eu introduction d'autre gaz en effectuant un balayage des masses. Si c'est le cas, on peut attribuer la différence de pression à l'hélium.

La sensibilité calculée par cette méthode avec notre analyseur varie entre 3 et  $3,5 \cdot 10^{-5}$  A/mb. Plusieurs expériences montrent une dépendance entre la valeur de l'intensité fournie par l'analyseur et la température de la pièce. Elle s'explique par la très grande sensibilité de l'électronique, notamment celle du pré-ampli. On tiendra compte de cette fluctuation dans le calcul d'erreur et pour le calcul des grandeurs caractéristiques.

#### 3.3.5.4.Limite de détection

Le quadropole est toujours réglé de manière à obtenir un pic d'hélium le plus élevé possible. Le bruit de fond sur le pic d'hélium, pour une pression totale de travail de  $2 \cdot 10^{-7}$  mb ( $2 \cdot 10^{-5}$  Pa), est d'environ ( $1 \cdot 10^{-14}$  A), soit une pression résiduelle estimée de  $3 \cdot 10^{-10}$  mb. En se fixant un rapport signal sur bruit acceptable de 4, la pression limite de détection est d'environ  $10^{-9}$  mb ( $10^{-7}$  Pa). Cette pression est la pression mesurée expérimentalement pour une pression totale donnée sur le calibre  $10^{-12}$ . Il serait possible de gagner un facteur dix à l'aide du calibre  $10^{-13}$  à condition de diminuer le bruit de fond. Il faudrait pour cela faire davantage décroître la pression totale de travail.

### 3.3.5.5. Sources d'erreurs

Lorsque l'analyseur est correctement réglé, il fournit des pics de masse dont la forme est gaussienne. La loi de probabilité qui mène à cette distribution ne changeant pas lorsque la fuite varie, il n'y a pas d'erreur commise à considérer que la quantité d'hélium est proportionnel à la hauteur du pic de l'hélium. Celle-ci est bien représentative du nombre de particules de gaz détectées.

La linéarité, ainsi que la reproductibilité est un aspect important de l'utilisation des spectromètres de masse. Souchet et al. [97] ont montré qu'elle était bonne dans le cas de quadrupole

L'erreur sur la lecture du maximum du pic est estimée à 2%. Elle résulte des fluctuations du signal. Cette erreur est cependant négligeable par rapport à l'erreur induite par l'étalonnage de la sensibilité. Elle est estimée expérimentalement à  $\pm 10\%$ .

### **3.3.6. Porte-échantillon et régulation thermique**

Le porte échantillon (Figures [IV.1.9] et [IV.1.10]) a été développé en tenant compte des trois objectifs de départ. Il ne contient pas de joints en polymère afin d'éviter les fuites parasites par perméabilité, et le dégazage qui perturberait le vide. L'échantillon est placé entre deux brides plates. Du côté de la mesure, l'étanchéité est assurée par un joint torique en indium de 2 mm de diamètre. Celui-ci est placé dans une gorge usinée sur la bride. Du côté de la pression amont, on a choisi un joint plat en caoutchouc pour des raisons de simplicité. Les échantillons ont des diamètres au maximum compris entre 84 mm et 66 mm. Les surfaces de perméabilité sont de 43 cm<sup>2</sup> ou 24.3 cm<sup>2</sup>. Un fritté en inox de 2 mm d'épaisseur permet de soutenir les échantillons. Il est surtout très utile pour tester les matériaux dont l'épaisseur est inférieure à 1 mm car il limite les déformations imposées par le différentiel de pression. On a modifié le système de serrage pour effectuer des mesures sur des plaques de 84 mm de côté, et de longueurs comprises entre 84 et 150 mm.



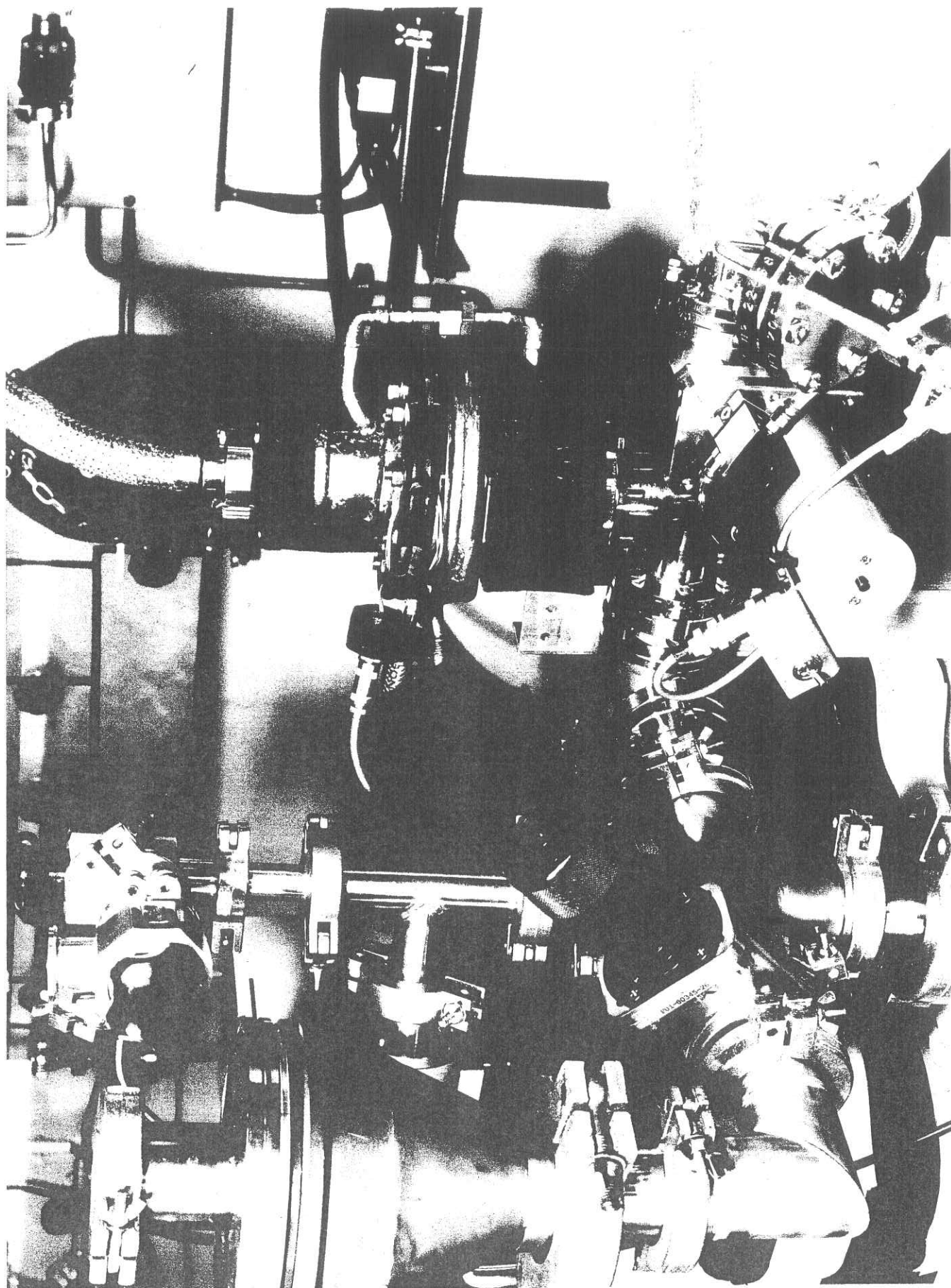


Figure [IV.1.9]: Photographie du porte-échantillon sans son isolation thermique.



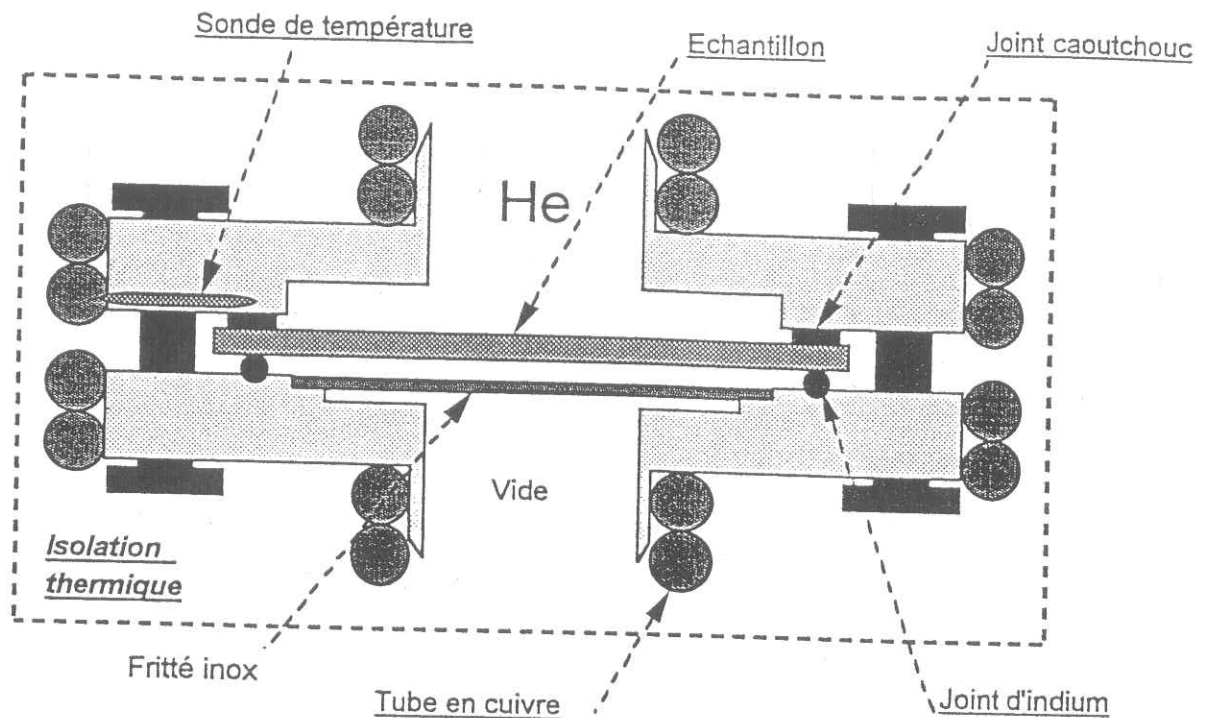


Figure [IV.1.10]: Schéma du porte-échantillon.

Un cryothermostat (Lauda 25) assure la régulation thermique avec une précision de  $0.1^{\circ}\text{C}$ , par circulation d'un liquide dans un tube en cuivre brasé sur le porte échantillon. L'échantillon est maintenu à température constante par conduction thermique. La plage d'utilisation s'étend de  $-30$  à  $150^{\circ}\text{C}$ . La sonde de température est située à proximité de l'échantillon (cf. Figure [IV.1.10]). Ce système conçu pour améliorer la précision des tests permet aussi de mesurer les énergies d'activation liées aux phénomènes de perméabilité.

### 3.3.7. Système d'introduction d'hélium sur le porte échantillon

La pression de gaz appliquée doit être connue avec précision, car elle intervient dans le calcul du coefficient de perméabilité. Il est, de plus, important que celle-ci soit stable. On utilise pour cela un capteur de pression absolu piézorésistif (Schlumberger type C79140) relié à un P.I.D. qui pilote une vanne de régulation en fonction d'une consigne que l'on ajuste. Ce système permet d'assurer une pression constante d'hélium à  $0.05\%$  près dans une gamme variant de  $0$  à  $200$  mb en

pression relative. Ce système très précis pourrait aussi bien fonctionner avec d'autres gaz que l'hélium.

### 3.3.8. Système d'acquisition et de traitement des données

Un ordinateur P.C. muni d'un convertisseur analogique numérique Labmaster DMA DAS55712 PGH permet l'acquisition des données nécessaires aux calculs de la perméabilité, à savoir les pressions de part et d'autre du diaphragme, la température de la pièce et les signaux en provenance du spectromètre de masse. Un logiciel d'acquisition (NOTEBOOK®) est utilisé pour la visualisation des grandeurs physiques en temps réels, et le stockage des données. Leur traitement ultérieur se fait sur tableur Qpro® ou Cricket Graph®.

## 3.4. Discussion sur les problèmes rencontrés

Les premières mesures réalisées avec l'appareil présentaient une grande dispersion. Ainsi, pour un même échantillon, les profils des courbes pouvaient être très différents. La figure [IV.1.11] représente trois tests réalisés dans les mêmes conditions opératoires, sur un composite époxy/verre. On constate que la dispersion peut atteindre 40%. De plus, on montre clairement que le signal dépend de la température de la pièce, en remarquant la variation périodique de 24 heures. Pour des essais courts, cela ne pose pas de problèmes. Par contre, il est difficile d'effectuer des comparaisons d'un essai à l'autre, sans connaître les lois de variation de la fuite en fonction de la température. De même, il est délicat de comparer deux essais réalisés sur deux échantillons différents. Pour les essais longs, les courbes sont difficilement exploitables.

D'autres problèmes comme la variation de la sensibilité de l'analyseur et de la pression d'hélium appliquée à l'échantillon, ou les temps excessifs de mise en place des conditions de mesure (pression totale suffisamment basse d'environ  $10^{-5}$  mb ( $10^{-3}$  Pa) et un signal résiduel d'hélium faible ( $I = 10^{-14}$  A)), nous ont amené à modifier notre montage.

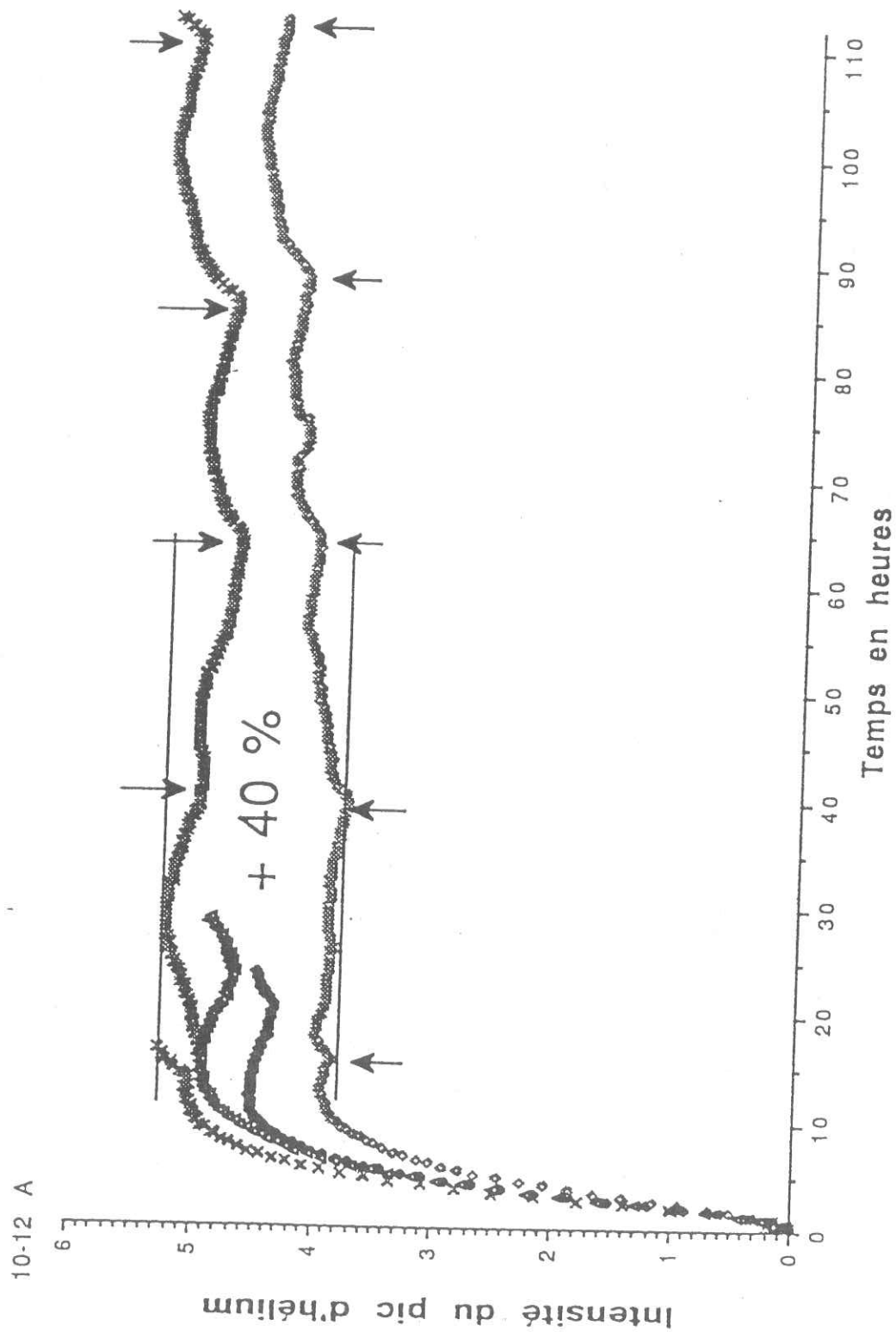


Figure [IV.1.11]: Essais de mesure de fuite sans régulation thermique, sur un composite verre/époxy. Essais réalisées à 25°C sous 1 atm de pression d'hélium.

### 3.5. Description des améliorations apportées au montage

#### 3.5.1. Conception générale

Sur la figure [IV.1.12], représentant la première version de notre appareil, on constate que, lors du changement d'échantillon, il faut arrêter l'ensemble des appareils de mesure et "casser" le vide. Pour diminuer les temps de pompage, éviter la contamination de l'enceinte de mesure, et pour ne plus éteindre nos appareils, nous avons ajouté à notre montage, un groupe de pompage de prévidage qui a été décrit dans le paragraphe 3.3.3. La vanne séparant les deux volumes (cf. figure [IV.1.12]) possède un joint Kalrez qui présente un faible taux de dégazage. La conséquence principale de cette modification est, que le spectromètre de masse, qui n'est maintenant jamais éteint, est beaucoup plus stable. De plus, il est utilisable immédiatement, dès lors que la pression de travail est atteinte dans le circuit de prévidage. Le temps des expériences s'en trouve ainsi raccourci et la mesure plus précise. Parallèlement à ce changement, nous avons thermostaté notre porte-échantillon afin de ne plus avoir de variation de la fuite en régime stationnaire.

Il résulte de ces améliorations une dispersion des mesures beaucoup plus faible que précédemment. En effet, les courbes de perméabilité pour un même échantillon sont maintenant identiques (à l'incertitude de l'analyseur de gaz près). On a montré que sur une période de deux mois, il y avait une bonne stabilité de la cellule de mesure, alors qu'un arrêt avec remise à la pression atmosphérique pouvait la perturber de manière importante, notamment au niveau de la sensibilité (variation de 60%).

Le second axe de développement concernait le temps pour réaliser un essai. Ce temps se partage en un temps de mise sous vide de l'échantillon et un temps de mesure, correspondant à l'essai proprement dit. Le premier est gouverné par le dégazage des parois et du matériau étudié. Plus il est important, plus le vide est long à s'établir. Pour éviter la contamination par l'eau, par exemple, on a décidé d'effectuer le changement d'échantillon sous un balayage d'azote. Pour limiter les flux de dégazage des échantillons, on procède à un pré-dégazage dans une enceinte prévue à cet effet sur le montage. Pour la durée des essais, sachant que le



temps d'établissement du flux varie quadratiquement avec l'épaisseur, on a choisi de travailler avec des échantillons peu épais.

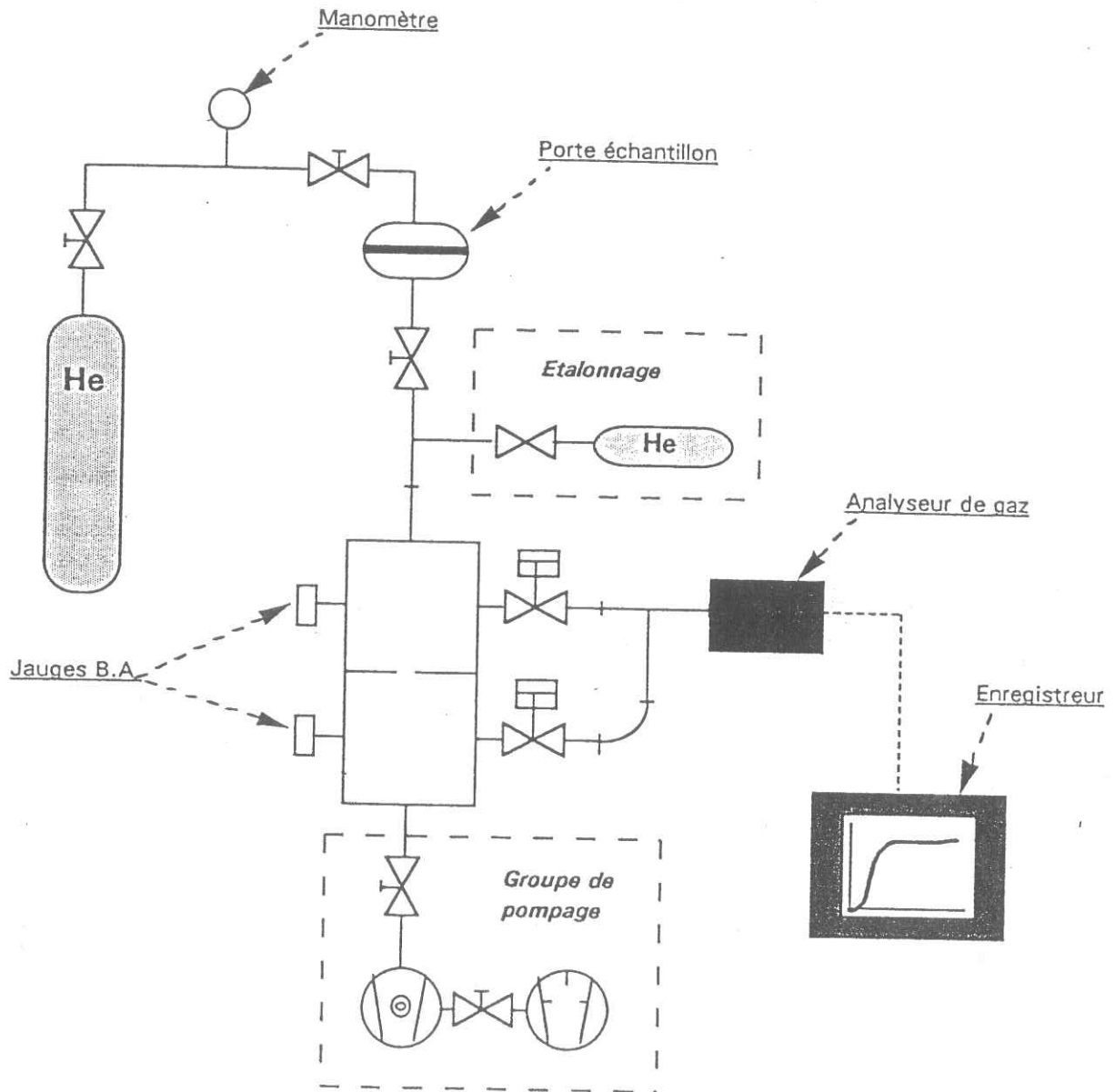


Figure [IV.1.12]: Première version de l'appareil de mesure de fuite.

L'ensemble de ces améliorations permet de faire une expérience en une journée, alors qu'il en fallait trois auparavant. La précision de mesure est, de plus, améliorée d'un facteur deux.

### 3.5.2. Amélioration du porte-échantillon

Dans la première version, l'échantillon était directement pincé dans une bride à couteau C.F. standard. L'étanchéité était bonne, mais il y avait endommagement du matériau. Les mesures sur les thermoplastiques étaient possibles mais elles devenaient problématiques pour les thermodurcissables du fait de leur fragilité. Très rapidement, on a remplacé ce système par un collage sur un joint en cuivre spécial qui venait se serrer entre les brides (figure [IV.1.13]). Des mesures préliminaires de dégazage et de perméabilité ont montré que la colle n'induisait qu'une erreur négligeable sur les valeurs de fuite annoncées (<1%). Cependant une fois démonté, l'échantillon ne pouvait plus être retesté, le joint n'étant utilisable qu'une fois. De plus, il était impossible de tester les échantillons minces (< 0.5 mm). Nous avons donc développé un porte-échantillon à joint métallique souple, et sans collage.

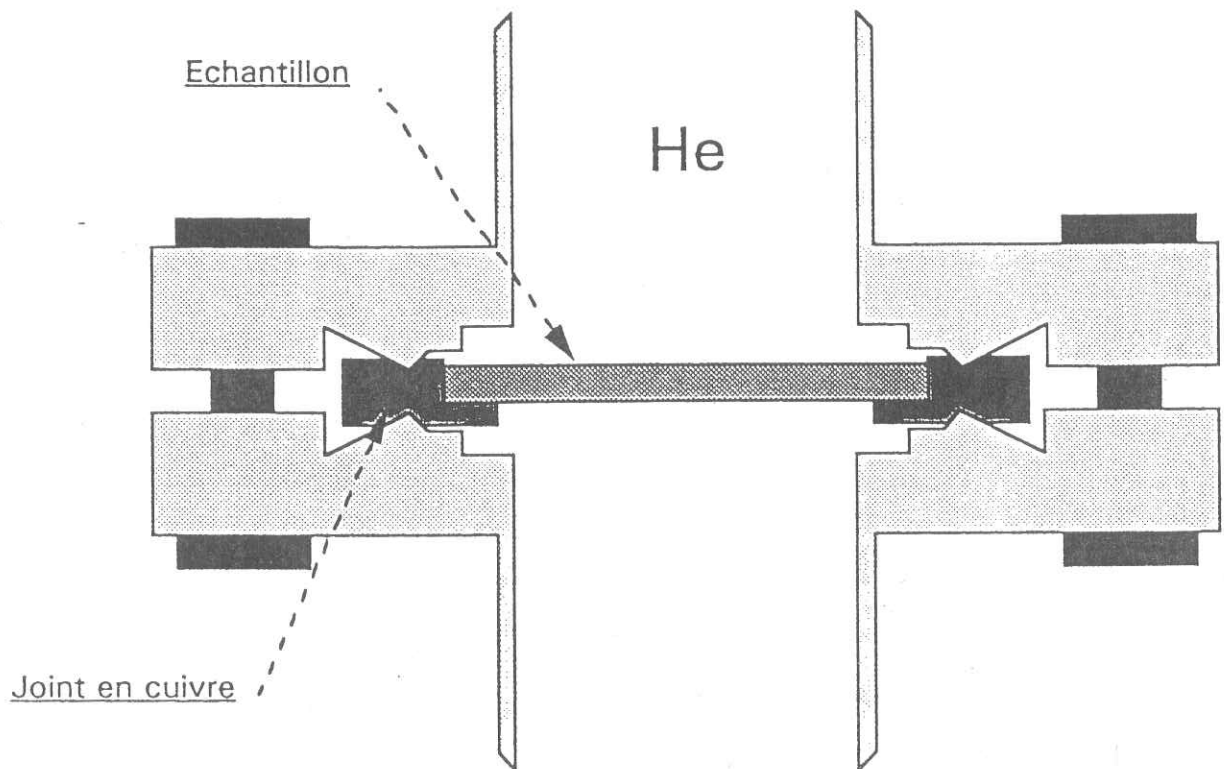


Figure [IV.1.13]: Schéma du premier porte-échantillon.



Ce porte-échantillon reprenait la géométrie de la première version. Le diamètre des échantillons passant de 72 à 84 mm et la surface de perméabilité de 30.2 à 43 cm<sup>2</sup>. L'épaisseur pouvait varier de 0.5 à 5 mm.

A la suite de plusieurs séries de mesure nous avons constaté que la fuite était très sensible à la température de l'échantillon. Afin d'obtenir une plus grande précision pour comparer nos matériaux, nous avons thermostaté notre porte échantillon.

La grille en inox servant de support aux échantillons, initialement prévue, a été remplacée par un fritté ne subissant aucune déformation.

### 3.5.3. Amélioration du système d'introduction d'hélium en amont de l'échantillon

Une autre source d'erreur du premier montage était liée au système d'introduction d'hélium sur l'échantillon. La fuite mesurée dépend de cette pression comme le montre la figure [IV.1.14]. La pression de travail étant proche de la pression atmosphérique, on utilisait pour la mesurer un manomètre de pression à lame -1000/+1000 mb. L'étalonnage de ce type de manomètre n'était pas accessible à l'utilisateur et seul le réglage de zéro restait possible. La mesure était estimée à une graduation près soit -10 mb. Les imprécisions liées à ce système non régulé nous ont conduits à modifier notre montage.

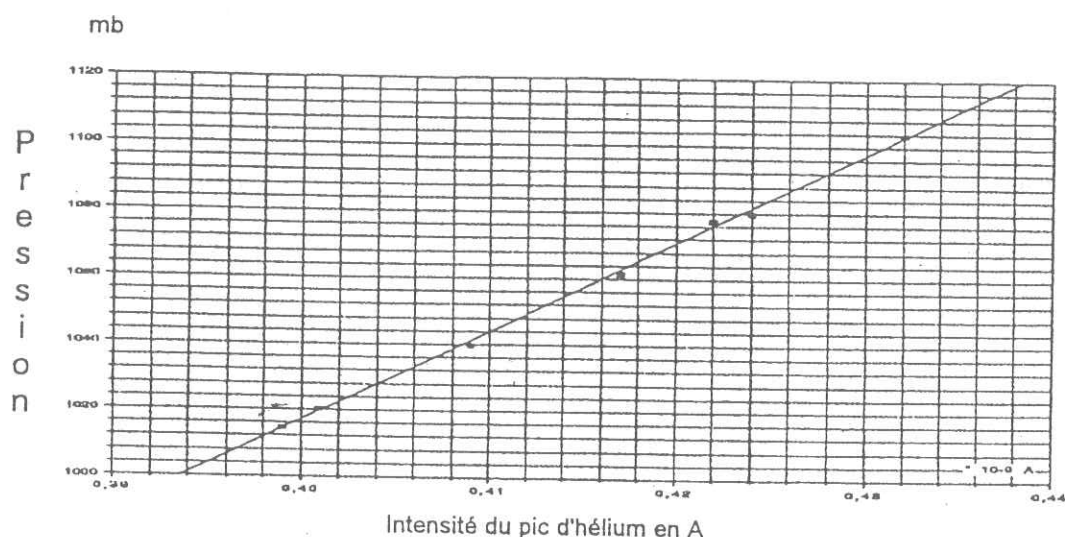


Figure [IV.1.14]: Variation de la fuite en fonction de la pression d'hélium appliquée.  
Essais réalisés à 25°C sur Ka125.

### 3.6. Limites de détection

La limite basse de détection de la fuite d'hélium, dans la configuration présente, est donnée par le produit de la pression limite détectable et de la valeur de la conductance calculée pour l'hélium à partir du diamètre du diaphragme, soit une valeur de  $6 \cdot 10^{-9}$  mb.l/s.

La limite haute de détection de la fuite est donnée par la pression maximale d'utilisation du spectromètre de masse ainsi que la limite d'utilisation du système d'étalonnage de la fuite. Plusieurs expériences montrent qu'il est délicat de travailler avec une pression totale supérieure à  $10^{-5}$  mb. La sensibilité de l'analyseur n'est plus linéaire, et les mesures difficilement exploitables. On peut donc considérer que la limite haute de détection est voisine de  $10^{-5}$  mb l/s.

Pour connaître les limites de détection sur le coefficient de perméabilité, il faut prendre en compte les limites des différents paramètres de l'expérience, que sont la pression d'hélium applicable à l'échantillon, son épaisseur, la surface de perméabilité et la température. A titre d'exemple, pour un composite de 1 mm d'épaisseur, la limite basse est de  $5 \cdot 10^{-19}$  mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> à 25°C dans la configuration actuelle.

### 3.7. Protocole d'essai

Les essais de mesure de fuite sont basés sur un protocole développé avec l'expérience. La procédure mise en place vise à maintenir un vide dans l'enceinte de mesure inférieure à  $10^{-5}$  mb, et à réaliser des essais dans des conditions optimales. Le test d'un échantillon s'effectue suivant plusieurs étapes. Tout d'abord il subit un dégazage dans la chambre prévue à cet effet. Cette opération s'effectue généralement pendant qu'un autre échantillon est testé, à l'aide du groupe pré pompage. Lors du changement d'échantillon, la chambre de dégazage est isolée (fermeture de la vanne), la vanne de séparation de la partie "mesure" fermée, et la vanne d'équerre ouverte. L'arrivée d'hélium en amont de l'échantillon est coupée et le circuit est pompé à l'aide d'une pompe primaire. Dans cette configuration, l'hélium "sortant" de l'échantillon continue à être évacué. On procède ensuite à l'arrêt du groupe de pré-pompage, et à la remise à la pression atmosphérique par introduction d'azote pur. L'échantillon est démonté, le joint d'indium est changé à l'aide de gants

pour éviter toute pollution. Le nouvel échantillon est ensuite sorti de la chambre de dégazage, après remise à la pression atmosphérique à l'azote pur, et placé sur le porte échantillon. Durant toutes ces opérations, un léger balayage d'azote limite la pollution des parois par la vapeur d'eau notamment. La deuxième étape consiste à suivre l'évolution de la pression totale une fois la remise en fonctionnement du groupe de pré-pompage, et du pompage en amont de l'échantillon. Si le dégazage, dans la chambre prévue à cet effet, a été suffisant, la pression doit être de l'ordre de  $10^{-7}$  mb après 30 minutes. Pendant ce temps, on fait un étalonnage du spectromètre de masse comme décrit précédemment (chapitre 3.3.5.3). Une fois cette pression atteinte, on bascule le pompage de l'échantillon sur le groupe principal. On relève une augmentation de la pression  $P_1$  et  $P_2$ , qui est en rapport avec le dégazage de l'échantillon. Il est possible de le mesurer à l'aide du système. Dans tous les cas, il ne doit pas induire d'augmentation de pression supérieure à  $10^{-5}$  mb. Après s'être assuré que l'échantillon ne dégaze pas d'hélium, on peut commencer l'expérience de mesure de fuite. L'acquisition des données est démarrée manuellement en même temps que l'introduction d'hélium en amont de l'échantillon. D'autres échantillons sont placés dans la chambre de dégazage en attendant d'être testés.

#### 4. DISCUSSION SUR L'APPAREIL DE MESURE

Les améliorations du système expérimental permettent des résultats plus précis pour l'étude de la perméabilité à l'hélium et le dégazage des matériaux. Le système est adaptable à d'autres gaz et permet de travailler à différentes températures. Il existe cependant plusieurs sujets méritant d'être discutés.

##### **4.1. Discussion sur le système d'étalonnage de la fuite**

Le calcul donnant les équations de distribution des vitesses des particules, en régime moléculaire, n'est valable que si l'enceinte considérée est sphérique. Expérimentalement, on utilise des volumes cylindriques pour réduire les coûts de fabrication. L'erreur induite sur l'utilisation de l'expression [IV.11] est négligeable à condition que le diamètre du diaphragme soit inférieur à 0.1 fois le diamètre de l'enceinte. L'épaisseur de la plaque de cuivre doit être la plus faible possible pour ne pas perturber le flux de particules. Aussi, on biseaute l'orifice pour réduire l'épaisseur apparente (figure [IV.1.15] et [IV.1.19]).



**Figure [IV.1.15]:** Schéma de la coupe transversale du diaphragme en cuivre.

Toutes les mesures sont faites avec un seul diamètre de diaphragme. Henry [98] montre qu'il peut y avoir une variation des résultats si on utilise différents diamètres de trous. Nous n'avons pas réalisé cette expérience sur notre montage.

La vitesse de pompage du groupe utilisé n'est, semble-t-il, pas un paramètre important, à condition de maintenir un vide moléculaire.

La température qui intervient dans le calcul de la conductance (équation [IV.11]) évolue avec la température de la pièce. Elle n'est pas régulée mais seulement mesurée par un thermocouple pour être prise en compte dans le calcul de la fuite.

#### 4.2. Discussion sur le porte-échantillon

Dans sa dernière version, (Figure [IV.1.10]) le porte-échantillon présente encore quelques inconvénients: Le plus contraignant est qu'il n'est pas possible de maîtriser l'espace interjoint (cf. Figure [IV.1.16]) Volume B ). La simplicité recherchée lors de la conception nous a induits en erreur lors de l'exploitation de collages de feuilles de Kapton®. Pour des matériaux massifs, les flux de diffusion dépendent du gradient de pression (équation [I.1]). Or, dans le volume B, la pression partielle d'hélium est donnée par la quantité d'hélium dans l'air. Elle est voisine de  $10^{-3}$  mb. De ce fait, il existe un flux entre les volumes A (pression d'hélium 1016 mb) et B (flèche de gauche). La pression étant de l'ordre de  $10^{-8}$  mb dans le volume C, il s'établit aussi une fuite entre les volumes B et C (flèche de droite). Lorsque les dimensions des échantillons sont correctement choisis, ces deux flux sont négligeables devant le flux normal aux surfaces (entre les volumes A et C). Dans le cas où il existe, dans le matériau, des directions favorisées pour la diffusion, il peut y avoir perte d'une partie du flux. C'est ce qui se produit lorsque l'interface entre deux feuilles collées n'est pas excellent ou lorsqu'il existe des fissures transverses.

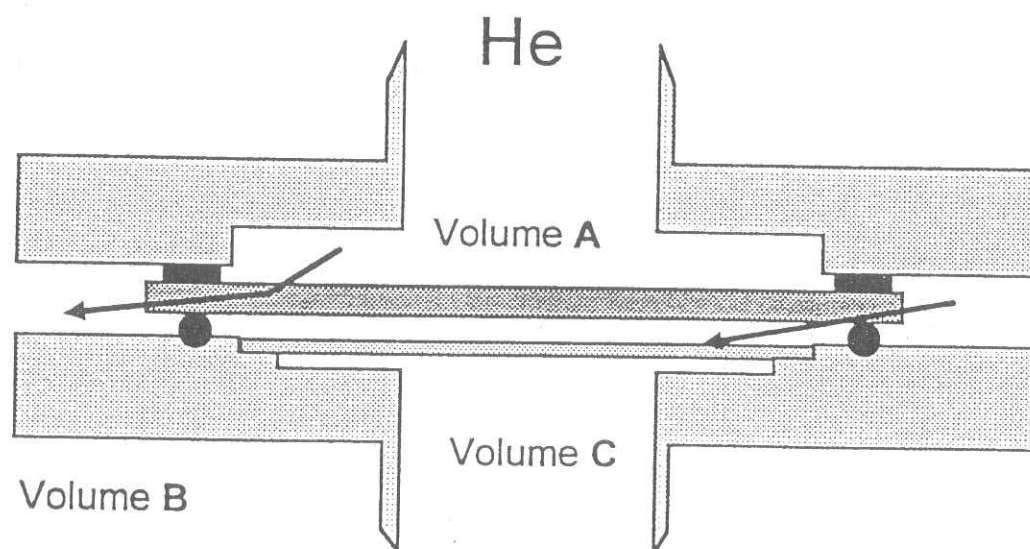


Figure [IV.1.16]: Mise en évidence des différents flux parasites susceptibles de perturber l'expérience de perméabilité.

En omettant de prendre en compte ces effets, lors d'essais de perméabilité sur des échantillons de verre/époxy sur lesquels nous avons collé une ou deux

feuilles de Kapton®, le gain apparent sur le coefficient de perméabilité était de 25 %, dans le premier cas, et de 40 % dans le deuxième (tableau [IV.1.1]).

Echantillons	Référence	1 feuille de Ka	2 feuilles de Ka
Perméabilité en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$	6.3e-17	4.64e-17	3.7e-17

Tableau [IV.1.1]: Coefficients de perméabilité sur des échantillons comportant une et deux feuilles de Kapton®.

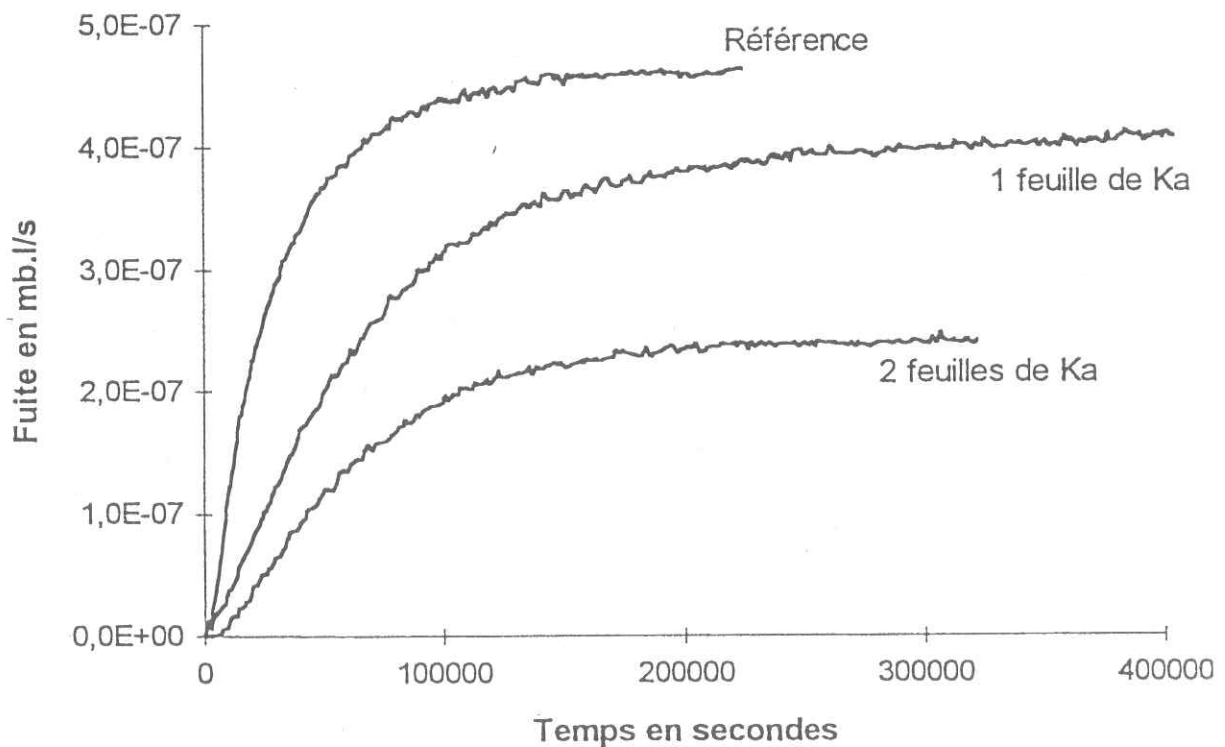


Figure [IV.1.17]: Comparaison entre un essai réalisé sur l'échantillon PrP, et sur deux échantillons possédant une ou deux feuilles de Kapton®.

La diminution de la fuite causée par les feuilles de Kapton®, n'est pas conforme aux prédictions généralement admises dans le cas d'un matériau multicouche. La perméabilité se calcule à l'aide de l'équation suivante:



$$\frac{1}{P} = \sum_i \frac{x_i}{e} * \frac{1}{P_i}$$

Avec  $X_i$  et  $P_i$ , l'épaisseur et la perméabilité de la couche  $i$   
 $P$  la perméabilité globale  
 $e$  épaisseur totale de l'échantillon

Nous avons réalisé plusieurs collages de feuilles de Kapton® pour étudier l'effet de la multiplication des interfaces, et ces conséquences sur la perméabilité. Les résultats rapportés sur la figure [IV.1.18], montrent qu'il n'y a pas d'intérêt particulier, du point de vue de la perméabilité, à multiplier les couches. Les valeurs de fuites sont en accord avec la théorie de superposition des matériaux, présentée par Rogers et Al. [99].

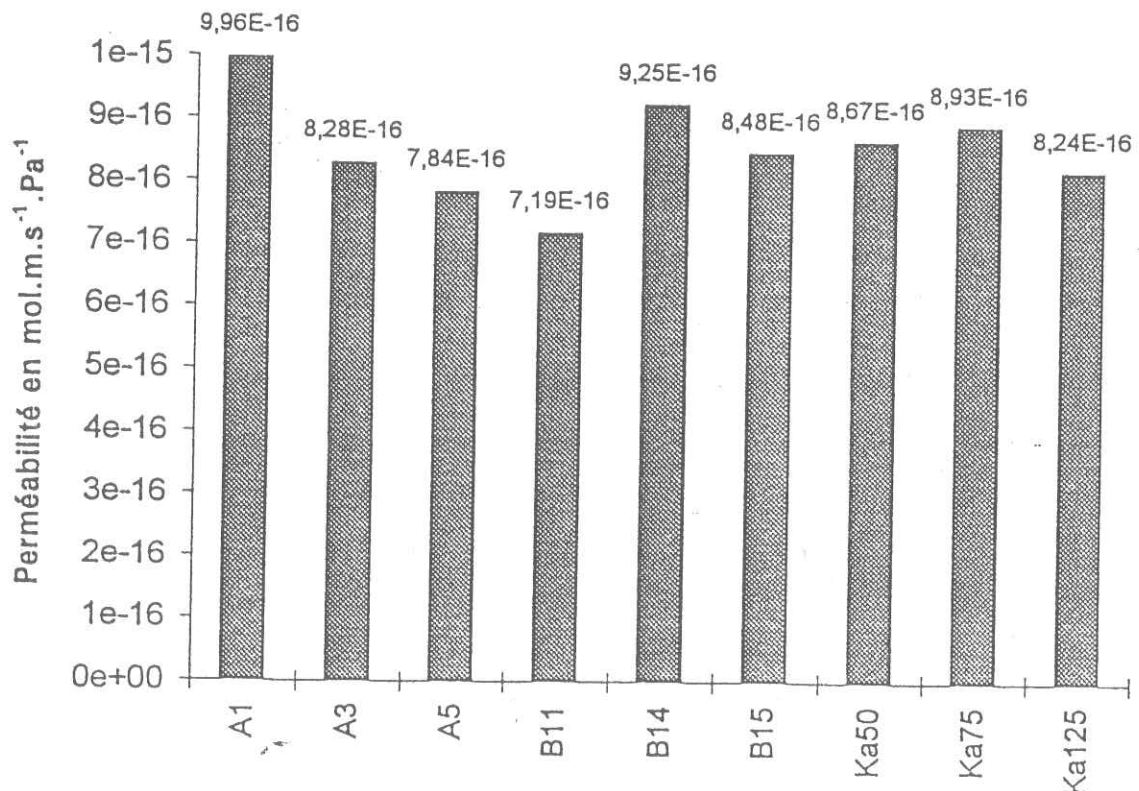


Figure [IV.1.18]: Perméabilité à 25 °C de différents collages de feuilles de Kapton à l'aide d'une colle époxyde (AW 103). Référence A échantillons avec deux feuilles de Kapton® de 125 microns. Référence B échantillons avec 5 feuilles de 50 microns.



Nous avons séparé en deux l'échantillon composé de deux feuilles de Kapton®, et testé chacune des deux parties. Les résultats montrent que le gain sur la perméabilité est comparable aux échantillons ne possédant qu'une feuille de Kapton®.

Ces expériences, sur le collage de feuilles de Kapton® entre elles, ou sur des échantillons de composites, mettent en évidence les faiblesses de notre porte-échantillon. Si l'épaisseur des échantillons est faible par rapport à la surface de perméabilité, les effets de bord sont négligeables, les flux latéraux sont faibles. Pour un échantillon de 1 mm la "surface de sortie" des flux parasites, correspondant au périmètre de l'échantillon multiplié par son épaisseur, est de 2.6 cm<sup>2</sup>. En supposant un coefficient de diffusion D isotrope ( $D_x = D_y = D_z$ ), la comparaison des surfaces d'échanges revient à la comparaison des flux. Avec l'expérience de mesure de fuite, le schéma de la figure [IV.1.16] montre que le gaz doit parcourir transversalement une certaine distance avant d'atteindre le volume B. L'estimation faite avec les seules surfaces d'échange est donc pessimiste. Cependant avec 43 cm<sup>2</sup>, le flux de gaz principal de A vers C n'est pratiquement pas perturbé par ces fuites parasites. Pour des échantillons plus épais, il faut tenir compte de cette perte, en évaluant précisément les effets de bord.

Cette discussion est basée sur le fait que la diffusion est identique quelle que soit la direction. Cette hypothèse n'est plus vérifiée lorsqu'on colle une feuille de kapton® sur un échantillon épais. Les irrégularités de l'interface favorisent les flux de gaz. Il y a une augmentation de la diffusion dans le sens transverse, et les flux latéraux sont favorisés. La chute de concentration qu'ils entraînent dans le matériau influe sur le flux principal. Les valeurs mesurées sont donc plus faibles. Dans le cas de collages de feuilles de kapton® entre elles, l'épaisseur totale des échantillons est très faible, et les flux qui en résultent sont moins sensibles aux phénomènes de pertes latérales que les échantillons plus épais.

Ce porte-échantillon doit donc être utilisé avec précaution pour les matériaux fortement anisotropes, pouvant engendrer des flux latéraux plus importants, et jouant sur les flux normaux mesurés.

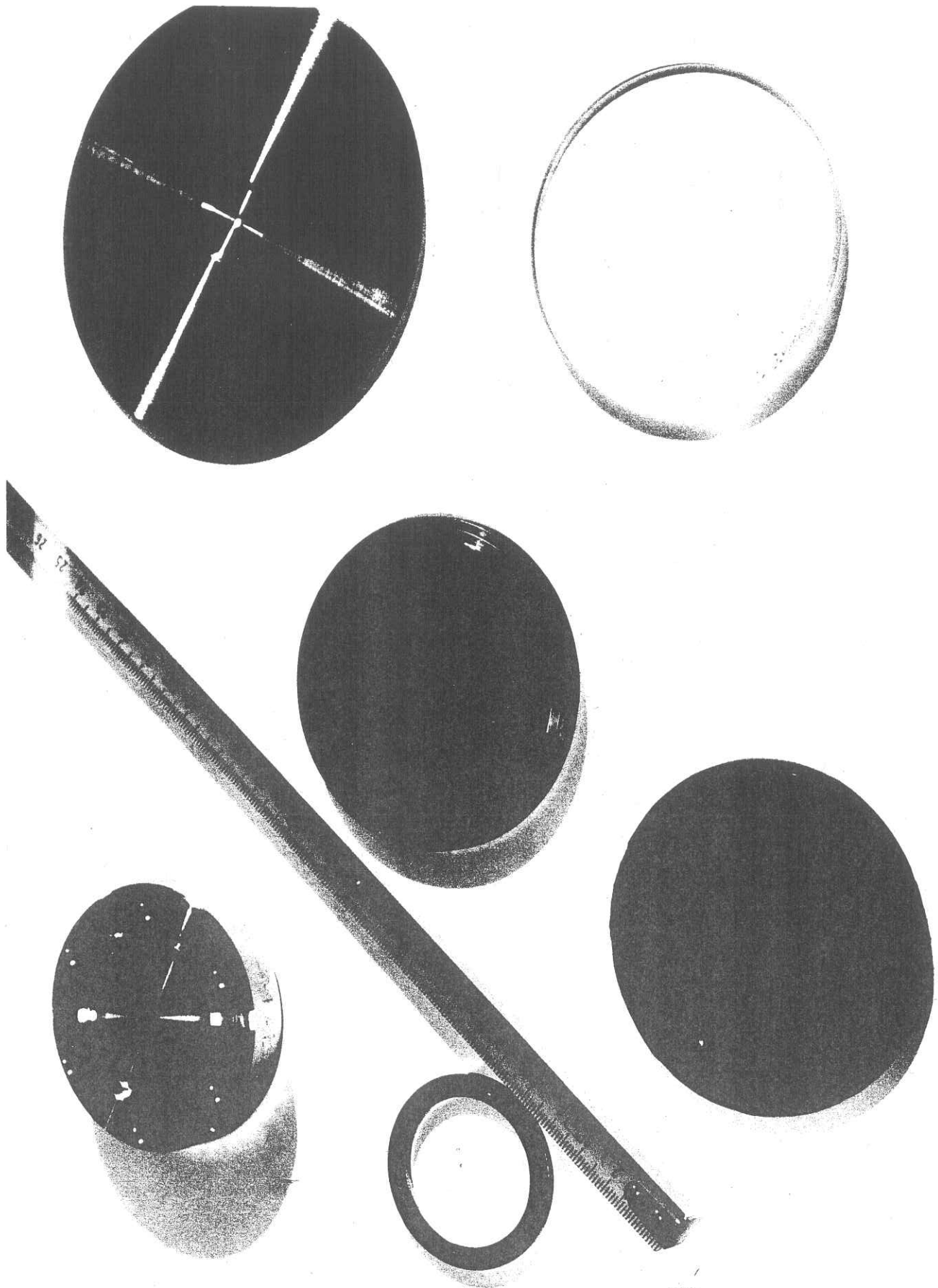
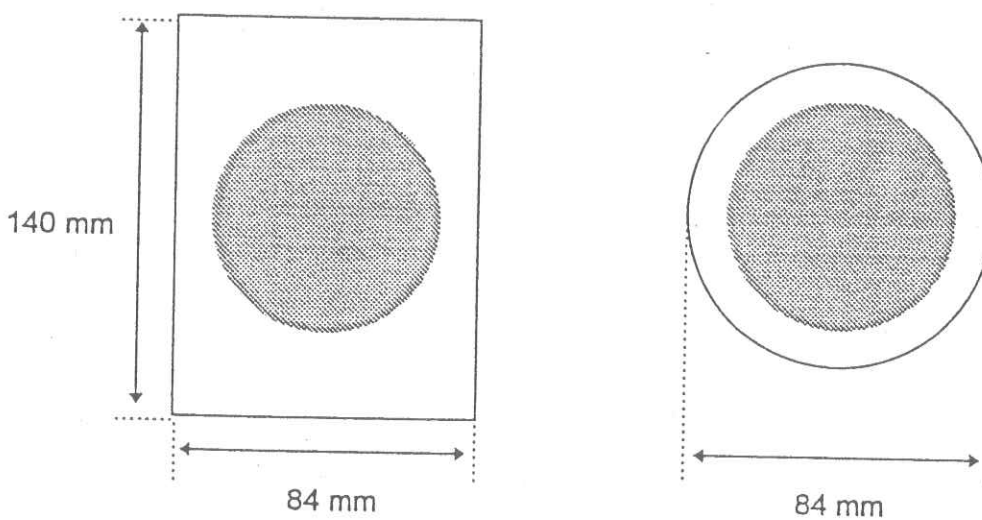


Figure [IV.1.19]: Photographie du diaphragme de cuivre présenté au paragraphe 4.1, ainsi que quelques échantillons de polymères. Au centre de la photo nous voyons un collage destiné au premier porte-échantillon (cf.paragraphe 3.5.2). On présente aussi une bride et un joint utilisés dans le montage expérimental.



Les échantillons utilisés sont, soit des disques, soit des plaques rectangulaires. Dans le cas des plaques, nous avons montré que seule la surface exposée au vide est à prendre en compte, quelle que soit la forme de l'échantillon. Ainsi il n'y a pas de différence notable entre les valeurs mesurées sur un disque et sur une plaque.

Echantillons pour les mesures de perméabilité



Surfaces de diffusion égale à  $43 \text{ cm}^2$

### 4.3. Discussion sur l'étalonnage du spectromètre de masse

L'étalonnage des appareils de mesure est toujours une étape délicate. Dans notre cas, l'étalonnage concerne principalement le spectromètre de masse. Le protocole présenté au paragraphe 3.3.5.3 rapporte la valeur de l'intensité du pic d'hélium, à la valeur fournie par la jauge Bayart-Alpert. Or cette valeur résulte de l'étalonnage du constructeur. Nous nous sommes assurés, à l'aide des deux jauges dont dispose le montage, que la valeur affichée pour une pression donnée était bien la même. Ainsi, dans la suite de l'étude, les résultats présentés ont pour référence les valeurs données par les deux jauges B.A. Le constructeur donne l'étalonnage de ces jauges à  $\pm 10\%$ . Nous avons aussi, à titre de comparaison, rapporté les mesures faites sur des jauges étalons (figure [IV.1.20]). On remarque que les mesures faites avec notre appareil donne systématiquement des fuites plus élevées (jusqu'à + 40%).

Il est possible d'étalonner le spectromètre de masse en mesurant la pression à l'aide d'un manomètre absolu. Il faut, pour cela, détendre le gaz dans deux enceintes à l'aide de diaphragmes correctement calculés, car la mesure absolue est impossible pour des pressions inférieures à  $10^{-4}$  mb.

### 4.4. Discussion sur la variation du signal avec la température

Nous avons rencontré, à plusieurs reprises, des problèmes de décroissance du signal de fuite dans le domaine stationnaire des courbes. Ces phénomènes ont disparu après l'amélioration du montage, principalement après la mise en place du groupe de pré-pompage. Cependant il existe encore des variations du signal. Les courbes de la figure [IV.1.21] montrent l'évolution de la température de la pièce et de l'intensité du pic d'hélium. Les fluctuations observées ne sont pas attribuées au phénomène de perméabilité comme dans le cas des courbes présentées au paragraphe 3.4 figure [IV.1.11], mais à une variation de la sensibilité du spectromètre de masse. On a pu montrer, de manière qualitative, que l'électronique de notre appareil était très sensible à la température. D'autres expériences réalisées sur un même échantillon montrent la variation de la valeur de la fuite selon que le test est

réalisé dans une pièce à 20°C ou à 30°C. En supposant que ces fluctuations sont linéaires entre ces deux températures, on appliquera un coefficient correcteur sur tous les tests en prenant pour référence arbitraire une température de 21°C.

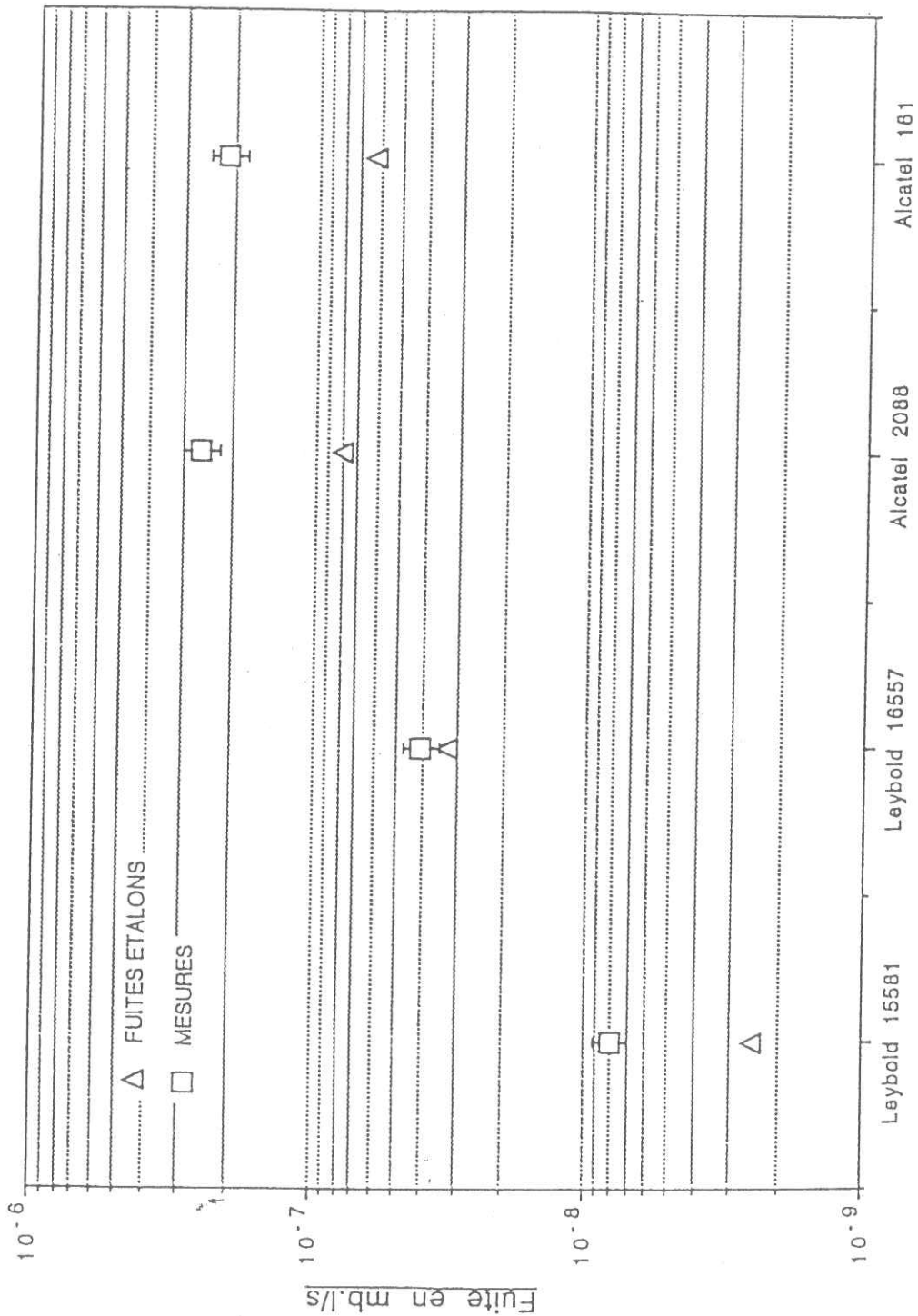


Figure [IV.1.20]: Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs de plusieurs fuites étalons.

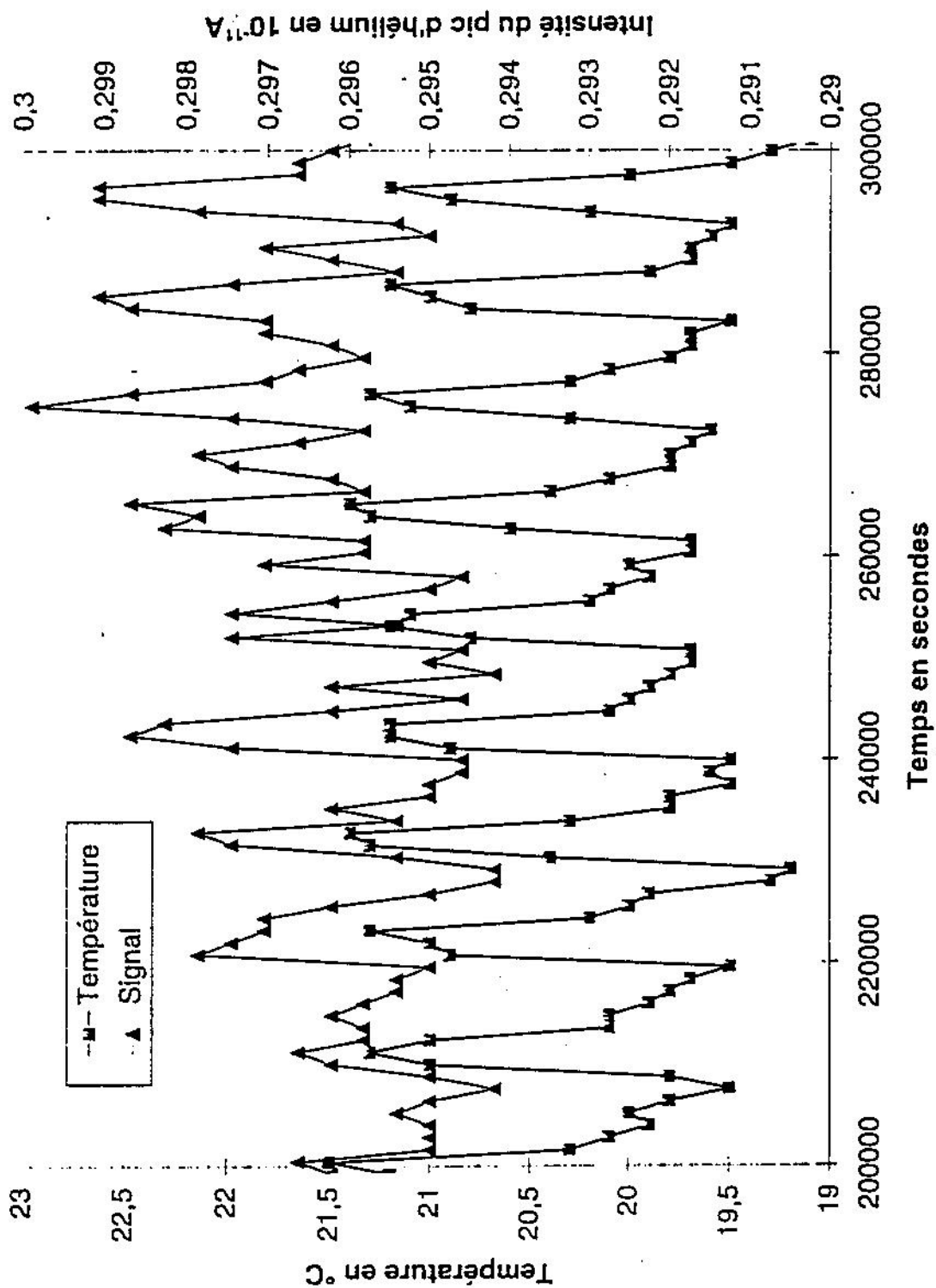


Figure [IV.1.21]: Comparaison des variations de la fuite d'hélium avec la température de la pièce. Essai réalisé à 25°C sous 1016 mb d'hélium.



#### 4.5. Discussion sur les améliorations possibles

Les améliorations à apporter au montage sont de plusieurs ordres. En premier lieu, il serait important de s'affranchir des variations du signal dues aux variations de température de la pièce. Il faudrait, pour cela, thermostatier l'ensemble du montage et de l'électronique de mesure, ou travailler dans une pièce climatisée.

L'amélioration des performances de l'appareil, c'est à dire la diminution du seuil de détection peut être faite de différentes manières. La plus directe consiste à utiliser l'amplification maximale du spectromètre de masse. On gagne un facteur dix sur la limite de détection ( $10^{-10}$  mb). Cependant, pour employer ce calibre, il faut introduire un piège à azote qui fait chuter la pression totale par cryopompage, et ainsi diminue le bruit de fond. Une autre solution consiste à utiliser, non plus la cage de Faraday, mais le multiplicateur d'électrons secondaires, comme détecteur. La pression totale doit être plus faible ( $<10^{-8}$  mb), mais le seuil de détection est amélioré d'environ deux ordres de grandeur. Toutefois l'utilisation de ce type d'appareil n'est pas satisfaisante pour des mesures quantitatives, son incertitude étant bien trop importante.

Une autre méthode consiste à accumuler l'hélium avant d'effectuer la mesure. Il ne faut pas oublier, dans ce cas, que la pression totale ne doit pas dépasser  $10^{-5}$  mb pour le bon fonctionnement du spectromètre de masse. On peut diminuer la taille du diaphragme pour "retenir" l'hélium dans l'enceinte de la cellule de mesure. Dans ce cas, il faut maîtriser le dégazage des matériaux pour assurer le maintien de la pression de travail. La taille du diaphragme s'optimise en fonction du dégazage, des taux de perméabilité des échantillons et des capacités d'aspiration des pompes à vide.



# MACHINE DE TRACTION

## II

Ce chapitre décrit les moyens de caractérisation mécanique en traction à 300 et 4,2 K. Nous présenterons la machine utilisée ainsi que les différents types d'essais réalisés.

### 1. PRINCIPES DES ESSAIS

#### 1.1. Essai de traction

L'essai de traction consiste à appliquer à une éprouvette normalisée, suivant son axe, une force croissante jusqu'à rupture. Les grandeurs brutes enregistrées sont le déplacement et la force appliquée. La connaissance des dimensions de l'éprouvette permet de calculer le module d'Young, la contrainte à rupture, la déformation à rupture et pour les essais aux basses températures, la contrainte et la déformation au changement de pente. Les éprouvettes utilisées sont des altères. Elles sont usinées suivant la norme NFT51-034 [100]. La figure [IV.II.1] représente le schéma d'une éprouvette utilisée pour les essais mécaniques des matériaux composites.

#### 1.2. Essai d'endommagement mécanique

L'essai consiste à appliquer sur une plaque rectangulaire une force constante jusqu'à une contrainte prédéterminée. On teste ensuite sa perméabilité, avant de la solliciter en traction à une contrainte supérieure à la précédente. La figure [IV.II.2]

représente une plaque en place dans les mors de la machine. L'extensomètre est fixé dans ce cas à l'aide de deux couteaux et deux ressorts.

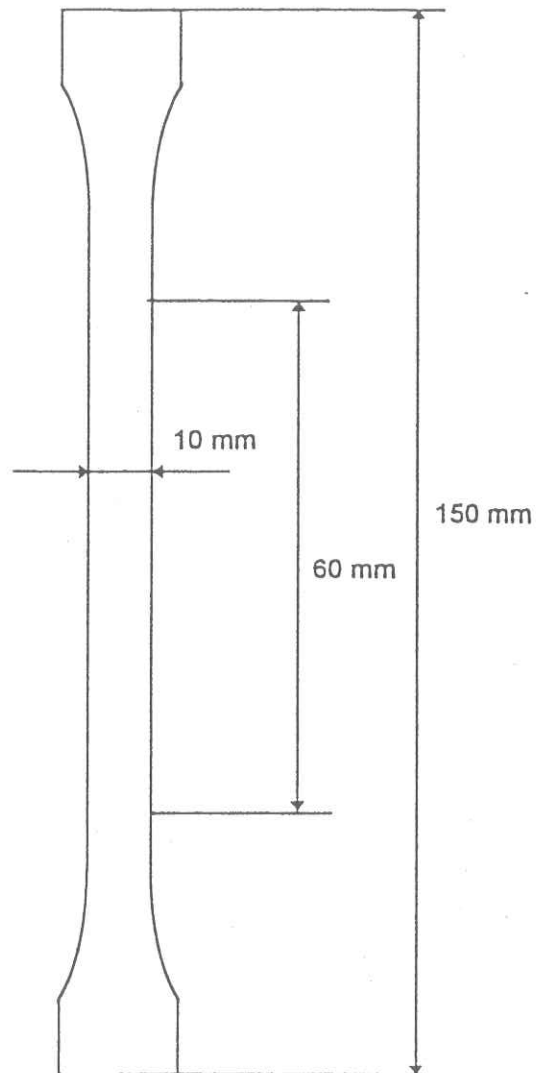


Figure [IV.II.1]: Schéma d'une éprouvette de traction utilisée pour cette étude. Epaisseur "e" égale à 1.5 et 0.56 mm pour les composites verre/époxy, et 5 mm pour le PET.

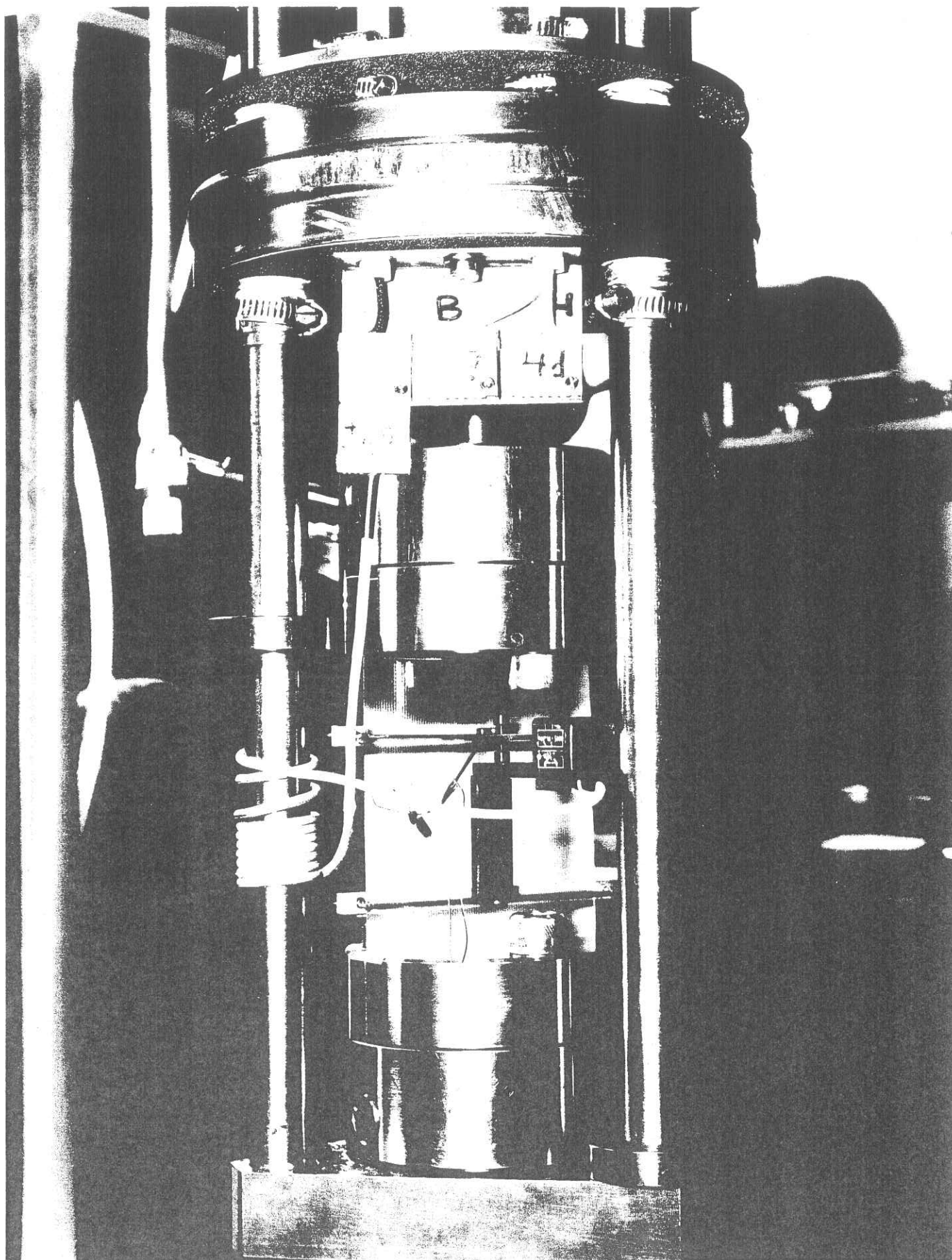


Figure [IV.II.2]: Photo d'une plaque de composite montée sur la machine de traction pour un essai d'endommagement.



## 2. PRINCIPES ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL

La caractérisation à 4,2 K des matériaux impose l'utilisation d'un cryostat qui se place entre les colonnes d'une machine de traction classique. Les efforts mécaniques sont repris par une plaque épaisse servant de couvercle au cryostat, et par quatre colonnes solidarisées au bâti. L'ensemble est schématisé par la figure [IV.II.3]. Les déplacements sont mesurés par un extensomètre fixé sur l'éprouvette à l'aide de ressort ou d'élastique suivant la température d'essai.

## 3. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

### **3.1. Machine de traction (figure [IV.II.4]).**

La machine utilisée est une Instron type 4206 à entraînement mécanique, équipée d'une cellule de mesure de 150 KN. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un ordinateur et d'une carte d'acquisition. Le logiciel d'acquisition fourni par le constructeur permet de piloter l'appareil et de traiter les données brutes.

### **3.2. Enceinte cryogénique**

Le cryostat est une réalisation du service des Très Basses Températures, prévue pour fonctionner à l'azote ou à l'hélium liquide. Lors des essais, les éprouvettes sont recouvertes par le fluide cryogénique. Il n'y a pas de régulation thermique et seulement des essais aux températures des fluides sont réalisables. Le refroidissement jusqu'à 4,2 K se fait en trois heures environ par l'introduction de l'hélium liquide dans le cryostat. La température est mesurée par deux capteurs type CLTS fixés sur les mors supérieurs et inférieurs. On montre qu'il existe un gradient de 50 K lors du remplissage, entre le bas et le haut de l'éprouvette. L'essai ne commence donc qu'une fois le niveau de liquide satisfaisant atteint. Le réchauffage se fait, après avoir rétro-siphonné l'hélium du cryostat, à l'aide d'un système de chauffage du gaz en circuit fermé. La durée d'un essai dans ces conditions est d'environ 24H.



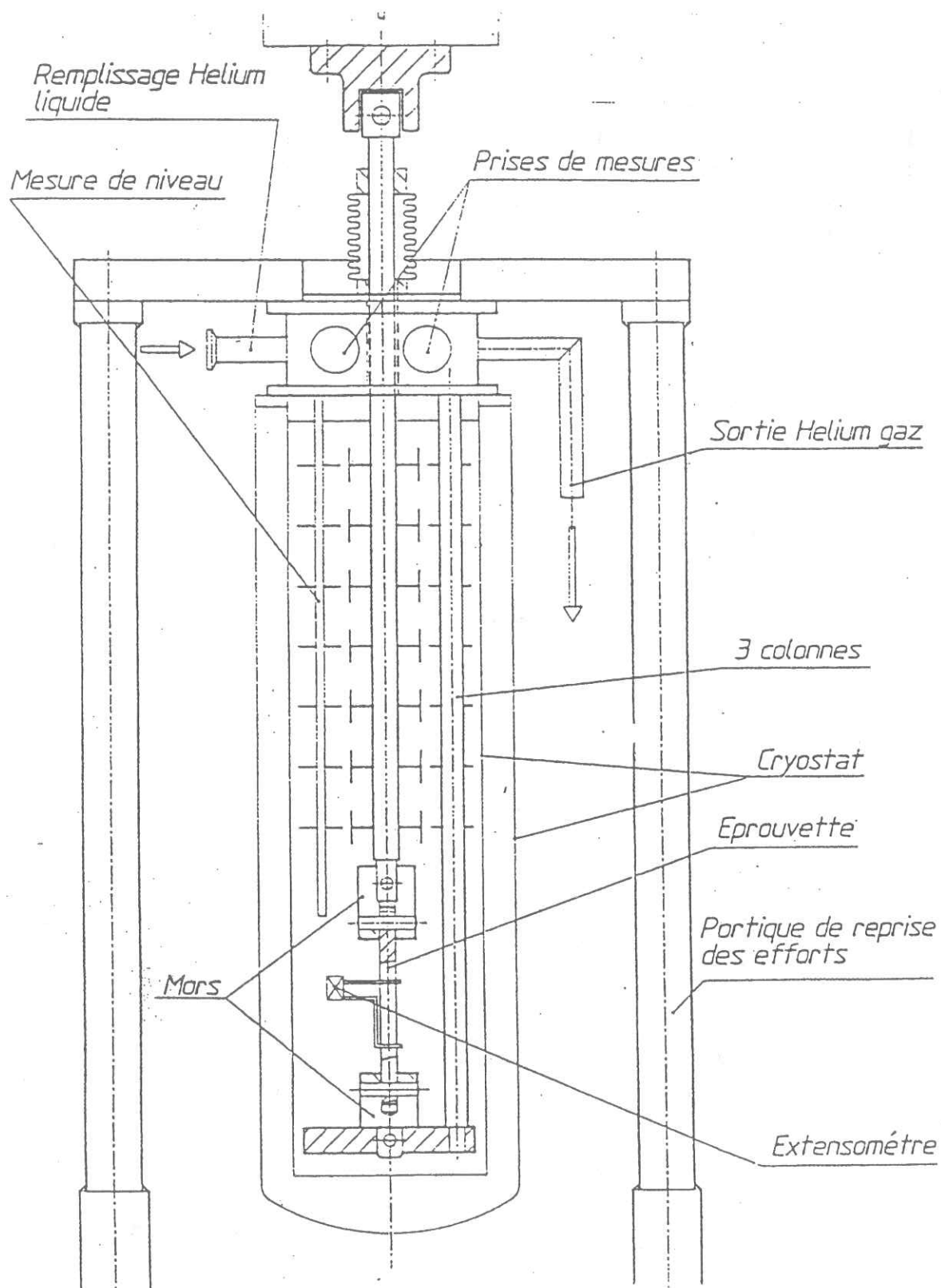


Figure [IV.II.3]: Schéma de la machine de traction.

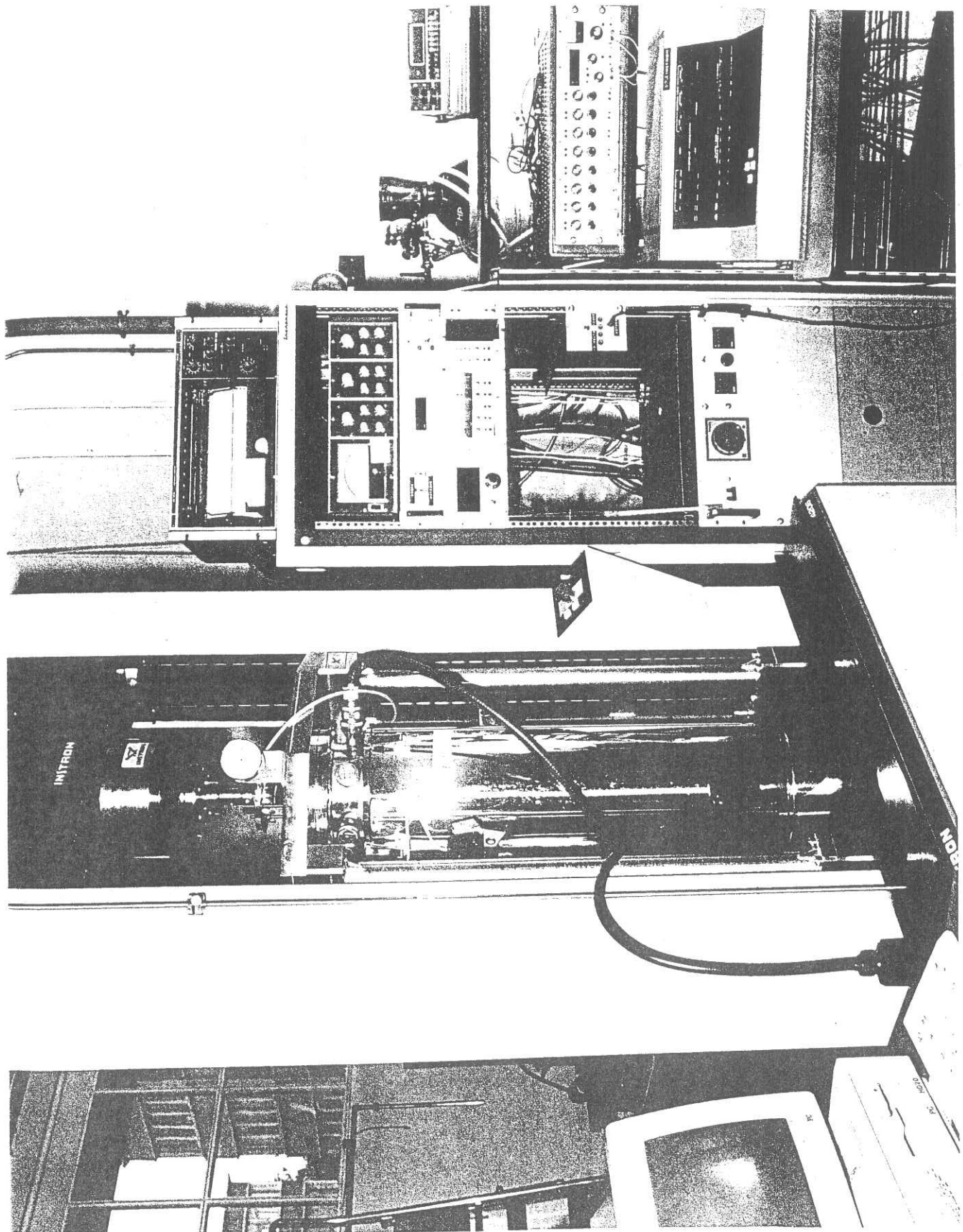


Figure [IV.II.4]: Photographie de l'ensemble de la machine de traction avec l'enceinte cryogénique.



#### **4. PARAMETRES EXPERIMENTAUX**

La vitesse de déplacement de la traverse utilisée pour tous nos essais est de 0.2 mm/min avec une vitesse d'acquisition de 5 pts/s. Les extensomètres utilisés possèdent une course de 2.5 ou 5 mm.



## RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA PERMEABILITE A L'HELIUM

Nous avons rassemblé dans ce chapitre l'ensemble des données expérimentales mesurées au cours de cette étude. Après une présentation de notre méthode de calcul des coefficients de solubilité et de diffusion, nous exposerons les différents résultats expérimentaux.

### 1. INTRODUCTION

L'étude bibliographique présentée au chapitre I, met en avant plusieurs matériaux peu perméables à l'hélium, que nous avons testés. Ces matériaux ont été présentés au chapitre III. Les résultats des mesures de fuite et le calcul des différents coefficients figurent dans les tableaux suivants. Les valeurs présentées sont données en pression absolue d'hélium. Elles ont toutes été obtenues à 25°C sous une pression d'hélium pur de 1016 mb (max. 5000 ppm d'impuretés). La valeur de l'intensité utilisée pour le calcul de la fuite stationnaire est une moyenne d'au minimum 20 points. Une discussion portant sur l'ensemble de ces résultats sera présentée au chapitre VI.

L'exploitation des courbes de mesures de fuites est nouvelle, et permet de calculer la solubilité et la diffusion en plus de la perméabilité. Nous présenterons cette méthode d'exploitation des courbes de fuites ou courbes de perméabilité, dans le prochain paragraphe.

Les résultats sur le calcul des coefficients de perméabilité sont donnés avec une erreur de  $\pm 15\%$  (cf. Annexe A).

## 2. METHODE DE CALCUL DES COEFFICIENTS DE SOLUBILITE ET DE DIFFUSION

A partir des deux équations de Fick (équ [I.1] et [I.2]) de transfert et de conservation de la matière, il est possible de donner une expression analytique de la fuite d'hélium en fonction de  $x$  et  $t$ . La première étape consiste à donner une équation de la concentration  $C(x,t)$  puis à exprimer le flux  $Q(x,t)$  pour  $x = e$ .

La résolution de la deuxième équation de Fick donne l'expression de  $C(x,t)$  suivante:

$$C(x,t) = C_1 \left(1 - \frac{x}{l}\right) + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{-2C_1}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{e}x\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi^2Dt}{e^2}\right) \quad [V.1]$$

On déduit l'expression du flux par unité de surface  $Q(e,t)$ :

$$Q(e,t) = -D \left( \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right)_{x=e} = \frac{DC_1}{e} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2\pi^2Dt}{e^2}\right) \right) \quad [V.2]$$

Lorsque  $t$  tend vers l'infini  $Q(e,t)$  tend vers  $Q_\infty$ . L'expression de  $Q_\infty$  est alors:

$$Q_\infty = \frac{DC_1}{e} \quad [V.3]$$

D'après la loi de Henry sur la solubilité  $C_1 = S p_1$  [V.4]

D'où l'expression du flux:

$$Q_\infty = \frac{DSp_1}{e} \quad [V.5]$$

Expérimentalement, on déduit le coefficient de perméabilité  $P$  défini par le produit  $D.S$  en mesurant la fuite à l'infini  $F_\infty$ . L'expression de  $P$  est la suivante:

$$P = \frac{F_\infty e}{Ap_1} \quad [V.6]$$



Avec:  $F_{\infty}$  la fuite mesurée ( $F_{\infty} = Q_{\infty} \cdot A$ )  
 $A$  la surface de l'échantillon  
 $e$  l'épaisseur de l'échantillon  
 $p_1$  la pression d'hélium appliquée à l'échantillon

Le coefficient de perméabilité nous renseigne sur le niveau de fuite d'hélium pour un matériau donné. L'exploitation de la seule partie stationnaire des courbes de fuite ne suffit pas pour discerner les mécanismes fondamentaux que sont la solubilité et la diffusion. La nouvelle méthode que nous allons exposer, permet de découpler ces deux grandeurs physiques à l'aide de l'exploitation de la partie transitoire des courbes.

Soit  $\Gamma$  un temps caractéristique tel que  $\Gamma = \frac{e^2}{\pi^2 D}$  [V.7]

On peut exprimer la dérivée première, suivant  $t$ , de l'expression de  $Q(e, t)$ :

$$Q'(e, t) = \left( \frac{\partial Q(e, t)}{\partial t} \right)_{x=e} = \frac{2DC_1}{e\Gamma} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} n^2 \exp\left(\frac{-n^2 t}{\Gamma}\right) \quad [V.8]$$

De même que la dérivée seconde:

$$Q''(e, t) = \left( \frac{\partial^2 Q(e, t)}{\partial t^2} \right)_{x=e} = \frac{2DC_1}{e\Gamma^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n n^4 \exp\left(\frac{-n^2 t}{\Gamma}\right) \quad [V.9]$$

La méthode consiste à prendre comme temps caractéristique le temps au point d'inflexion de la courbe de fuite. On détermine de manière numérique, par itérations successives, la valeur du rapport  $\frac{t}{\Gamma}$  qui annule la dérivée seconde

$Q''(e, t)$ . On trouve  $\frac{t_c}{\Gamma} = 0.9055531$  avec  $t_c$  le temps au point d'inflexion.

Ainsi, on peut exprimer le coefficient de diffusion:

$$D = \frac{e^2}{\pi^2 t_c} * 0.9055531 \quad [V.10]$$

Par ailleurs la connaissance du coefficient de perméabilité permet le calcul du coefficient de solubilité. (équation [I.8]). Il arrive que le temps caractéristique  $t_c$  soit difficile à définir de manière précise. Pour cela nous proposons une nouvelle expression de la dérivée première pour  $\frac{t}{\Gamma} = 0.9055531$ :

$$Q'(e, t_c) = \frac{2DC_1}{e\Gamma} K \quad [V.11]$$

ou encore:

$$\alpha = \frac{2F_\infty}{\Gamma} K \quad [V.12]$$

Où  $\alpha$  est la pente au point d'inflexion

$$K = \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} n^2 \exp\left(\frac{-n^2 t}{\Gamma}\right) = 0.30001476$$

Ainsi en relevant la pente au point d'inflexion et la fuite à l'infini on déduit  $\Gamma$  et on calcule D et S à l'aide des expressions [V.11] et [V.12].

La figure [V.I.1] représente une courbe de fuite type sur lequel on a représenté l'ensemble des informations.

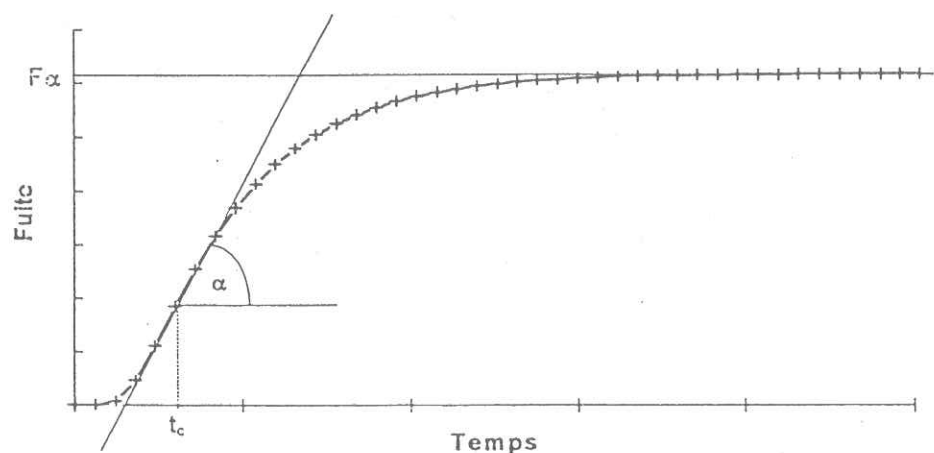


Figure [V.I.1]: Courbe de fuite typique enregistrée lors d'un essai de perméabilité.

Nous avons appliqué cette méthode pour calculer les coefficients de solubilité et de diffusion présentés dans les paragraphes suivants. On montrera, par des simulations numériques au chapitre VI, que les valeurs calculées de  $S$  et  $D$  ne permettent pas toujours d'obtenir des courbes simulées en accord avec les courbes expérimentales.

### 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 3.1. Résultats des mesures de fuites d'hélium sur les polymères sélectionnés comme revêtement étanche et calculs des différents coefficients

Les résultats sont présentés pour le Saran®, le Barex®, et le Kapton®. Les épaisseurs des différents échantillons sont respectivement de 0.05, 0.8, et 0.125 mm.

Réf.	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
PVDC	2.7e-5	1.1e-9	3.1e-6	3.9e-11	1.2e-16
PAN	5.9e-6	2.4e-10	2.1e-6	1.8e-10	4.3e-16
Ka125	7.1e-5	2.9e-9	1.1e-5	7.7e-11	8.2e-16

Tableau [V.1.1]: Ensemble des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour l'hélium à 25°C, sur des polymères utilisables comme revêtements étanches à l'hélium.

### 3.2. Résultats des mesures de fuites et calcul des coefficients de perméabilité sur le Kapton® pour différentes épaisseurs

Réf.	Épaisseurs en mm	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
Ka50	0.05	1.9e-4	7.6e-9	8.7e-16
Ka75	0.075	1.3e-4	5.2e-9	8.9e-16
Ka125	0.125	7.1e-5	2.9e-9	8.2e-16

Tableau [V.I.2]: Valeurs des coefficients de perméabilité à l'hélium à 25°C, pour différentes épaisseurs de Kapton®.

### 3.3. Résultats des mesures de fuites d'hélium et calculs des différents coefficients pour deux résines époxydes.

Réf.	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
EPN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	2.5e-7	1.0e-11	2.2e-6	9.5e-11	2.0e-16
EP5052	2.7e-6	1.1e-10	2.5e-6	1.8e-10	4.4e-16

Tableau [V.I.3]: Ensemble des coefficients S, D et P pour l'hélium à 25°C pour deux résines époxydes.

### 3.4. Résultats des mesures de fuites et calcul des coefficients de perméabilité pour le PET Rynite®, Goodfellow et Techester®

Réf.	e en mm	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
PETRy5	5	6.1e-7	2.5e-11	2.0e-6	1.4e-10	2.8e-16
PETRy3	3	1.2e-6	4.8e-11	2.5e-6	1.3e-10	3.3e-16
PETRy2	2	1.7e-6	6.8e-11	2.2e-6	1.6e-10	3.4e-16
PETGf	1	1.3e-5	5.4e-10	3.5e-6	3.5e-10	1.2e-15
PETTech	3.2	2.2e-5	8.6e-10	2.5e-5	2.6e-10	6.5e-16

Tableau [V.I.4]: Ensemble des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour l'hélium à 25°C sur le PET.

### 3.5. Résultats des mesures de fuites d'hélium et calculs des coefficients de perméabilité pour d'autres polymères testés à titre de comparaison

Réf.	Epaisseur en mm	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
PB	4.1	1.8e-5	7.3e-10	4.9e-15
PA	1	1.5e-7	6.7e-12	1.2e-16
PE Cestidur®	2.5	4.0e-6	1.6e-10	9.2e-16
Téflon	0.2	2.3e-4	9.2e-9	4.2e-15
Mylar-Alu	0.025	3.1e-5	1.2e-9	7.1e-17

Tableau [V.I.5]: Valeurs des coefficients de perméabilité à l'hélium à 25°C pour différents polymères.

### 3.6. Tests sur composites époxy/verre Vétronite G11 à 25°C sous 1016 mb d'He

Réf.	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
U11A	1.11e-6	4.48e-11	3.0e-6	1.9e-11	5.8e-17
U11B	1.05e-6	4.24e-11	2.4e-6	2.3e-11	5.4e-17
U11C	1.06e-6	4.28e-11	2.6e-6	2.1e-11	5.5e-17
U11D	1.01e-6	4.08e-11	2.2e-6	2.3e-11	5.2e-17
U11F	1.06e-6	4.28e-11	2.5e-6	2.2e-11	5.6e-17
U11Ta	1.07e-6	4.32e-11	-	-	5.5e-17
U11Tb	1.06e-6	4.28e-11	2.5e-6	2.2e-11	5.4e-17

Tableau [V.1.6]: Ensemble des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour l'hélium à 25°C sur les plaques Vétronites® G11 (UDD-FIM).



3.7. Résultats des mesures de fuites d'hélium et calculs des différents coefficients de perméabilité pour d'autres composites à base de tissus de verre

Réf.	e en mm	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
U11B	0.57	1.0e-6	4.24e-11	2.4e-6	2.3e-11	5.4e-17
U11E	3.1	1.6e-7	6.58e-12	1.6e-6	2.9e-11	4.7e-17
U10	1.1	5.9e-7	2.4e-11	2.1e-6	2.9e-11	6.0e-17
UPI	1.6	4.4e-7	1.8e-11	1.5e-6	4.3e-11	6.6e-17
G11Perm	0.79	5.0e-7	2.0e-11	1.9e-6	1.9e-11	3.6e-17
Fr4Perm	0.57	7.8e-7	3.1e-11	2.0e-6	2.1e-11	4.1e-17
Fr4Perm	1	5.1e-7	2.1e-11	1.6e-6	3.0e-11	4.7e-17
PrP	1.5	4.5e-7	1.8e-11	8.4e-6*	7.5e-12*	6.3e-17
A(bleuc)	3.3	6.7e-7	2.7e-11	2.7e-6	7.6e-11	2.1e-16
A'	2	1.3e-6	5.1e-11	3.0e-6	7.9e-11	2.3e-16
B(jaune)	3.3	6.3e-7	2.5e-11	3.4e-6	5.7e-11	1.9e-16
B'	2	1.2e-6	5.0e-11	3.4e-6	6.8e-11	2.3e-16

Tableau [V.1.7]: Ensemble des coefficients *S*, *D* et *P* pour hélium à 25°C pour différents composites à base de tissus de verre.

Réf.	e en mm	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité* en mol/(s.m.Pa)
Perm 1	1.35	9.7e-6*	1.1e-11*	1.1e-16*
Perm 2	1.3*	9.6e-6*	7.0e-12*	6,7e-17*
Perm 3	1.07	1.5e-6	1.6e-11	2.5e-17
Perm 4	1.14	1.2e-6	1.4e-11	1.6e-17

Tableau [V.1.8]: Ensemble des coefficients *S*, *D* et *P* pour l'hélium à 25°C pour des échantillons ayant différents taux de verre.\* Discuté ultérieurement



## RESULTATS EXPERIMENTAUX DE MESURE DE MASSE VOLUMIQUE ET DE TAUX DE VERRE

Nous avons mesuré à l'aide d'une balance de précision la masse de nos échantillons, et mesuré le volume à l'aide d'un picnomètre [50]. Le calcul de la masse volumique est donné en effectuant le rapport de la masse sur le volume avec une précision de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ .

Le taux massique de verre se calcule en rapportant la masse de verre après calcination à la masse du composite avant calcination.

Réf.	Masse volumique en $\text{g/m}^3$	Taux massique de verre en %	Réf.	Masse volumique en $\text{g/m}^3$	Taux massique de verre en %
Perm 1	1,57	41,04	G11perm	1,904	66,34
Perm 2	1,871	48,25	PI	1,994	69,9
Perm 3	1,95	69,10	G10	1,827	62,49
Perm 4	2,10	78,41	Fr4	1,935	61,64
U11	1,78	57,61	PrP	1,935	66,02
U11E	1,86	63,45	Good	1,352	-
A	1,57	41,66	EP5052	1,18	-
B	1,59	40,76	EPN2P2	1,225	-
PET	1,56	30,1			

Tableau [V.II.I]: Ensemble des mesures de masse volumique et de taux massique de verre pour l'ensemble des échantillons.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS MECANQUES ET DES ESSAIS D'ENDOMMAGEMENT

### 1. ESSAIS MECANQUES

Afin de caractériser les échantillons testés pour leur perméabilité à l'hélium, nous avons effectué plusieurs essais mécaniques en traction. La machine est présentée en détail dans le chapitre IV. L'allure des courbes de traction dépend du type de renfort utilisé.

#### **1.1. Essais sur le PET amorphe et sur des composites verre/PET et verre/époxy**

Nous avons effectué pour une plaque de composite G11 Vétronite® trois essais à température ambiante et trois essais à 4,2 K. Les valeurs du module d'élasticité longitudinal (module d'Young)  $E$ , la contrainte à rupture en traction  $\sigma_r$ , la déformation à rupture  $\varepsilon_r$ , et la contrainte de changement de pente à 4,2 K sont donnés dans les tableaux suivants.

Référence des éprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa	Contrainte de changement de pente en MPa
E01 (4,2 K)	530	4.25	25110	200
E02 (4,2 K)	525	3.79	26760	200
E06 (4,2 K)	530	3.92	28200	200
Moyennes	528.3	3.97	26690	200

Tableau [V.III.1]: Essais de traction axiale à 4,2 K sur un composite G11 (Vétronite®).

Référence des éprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa
E03 (300K)	245	1.59	20260
E04 (300K)	-	-	22000
E05 (300K)	255	1.63	21030
Moyennes	250	1.61	21097

Tableau [V.III.2]: Essais de traction axiale à 300 K sur un composite G11 (Vétronite®).

Référence des. Eprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa
AT1 (300K)	398.1	2.03	24030
AT2 (300K)	411.4	2.11	23850

Tableau [V.III.3]: Essais de traction axiale à 300 K sur le composite PrP.

Nous avons réalisé des essais de traction sur des éprouvettes de PET amorphe Techster E29400 ainsi que sur les composites PET/verre Rynite®. Les résultats sont rapportés dans les tableaux suivants.

Référence des. Éprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa
Techster1 (300K)	61.2	-	2902
Techster2 (300K)	66.4	-	2911
Rynite1 (300K)	145.1	2.39	10450
Rynite2 (300K)	144.9	2.30	10660
Rynite3 (300K)	146.2	2.36	10612

Tableau [V.III.4]: Essais de traction à 300 K pour un PET amorphe (Techster® E29400) et un composite à fibres de verre courtes Rynite®.

Référence des. Éprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa
Techster3 (4,2 K)	92.4	1.61	6011
Techster4 (4,2 K)	82.7	1.42	5967
Rynite4 (4,2 K)	211.5	1.85	16360
Rynite5 (4,2 K)	211.9	1.92	16060
Rynite6 (4,2 K)	222.6	2.14	15890

Tableau [V.III.5]: Essais de traction à 4,2 K pour un PET amorphe (Techster® E29400) et un composite à fibres de verre courtes Rynite®.

## 1.2. Essais de traction après cycles thermiques à 77K

Référence des. Eprouvettes	Contrainte à rupture en MPa	Déformation à rupture en %	Module d'Young en MPa	Contrainte de Changement de pente en Mpa
EA1 (4,2 K)	484	3.68	26670	185
EA3 (4,2 K)	477	3.36	27690	200
EB1 (4,2 K)	503	3.82	26220	200
EB3 (4,2 K)	470	3.12	29050	200

Tableau [V.III.6]: Essais de traction axiale à 4,2 K après chocs thermiques à 77 K sur un composite G11 (Vétronite®).



## 2. ESSAIS D'ENDOMMAGEMENT

### 2.1. Tests sur les plaques U11 A, B, E, D, F et PrP

Les essais d'endommagement mécanique à 300 K ont été réalisés sur les plaques U11A, U11B, U11E. La contrainte maximale atteinte lors du chargement, le pourcentage de la contrainte à rupture, la déformation et le module d'Young sont rapportés dans les deux tableaux suivants.

Réf. Plaque U11A	Contrainte à rupture en MPa	Pourcentage Chargement (Réf.:250 MPa)	Déf. en %	Module d'Young en MPa
A01	40,2	16,08	0,17	22222
A02	80,3	32,12	0,39	20830
A03	120,3	48,12	0,42	-
A04	160,4	64,16	0,52	18880
A05	212,4	84,96	0,98	27680

Tableau [V.III.7]: Endommagement mécanique en traction à 300 K de l'échantillon U11A.

Réf. Plaque U11B	Contrainte à rupture en MPa	Pourcentage Chargement %	Déf. en %	Module d'Young en MPa
B01	40,2	16,08	0,16	21428
B02	79,8	31,92	0,36	21978
B03	159,7	63,88	0,69	24550
B04	190	76	0,81	-
B05	210	84	-	26000
B06	232,6	93,04	1,14	24390

Tableau [V.III.8]: Endommagement mécanique en traction à 300 K sur l'échantillon U11B.

Réf. Plaque U11E	Contrainte à rupture en MPa	Pourcentage Chargement %	Déf. en %	Module d'Young en MPa
E1 (300K)	121	48,4	0,41	29900
E2 (300K)	172	68,8	0,59	32520

Tableau [V.III.9]: Endommagement mécanique en traction à 300 K sur l'échantillon U11E.

Réf. Plaque PrP	Contrainte à rupture en MPa	Pourcentage Chargement %	Déf. en %	Module d'Young en MPa
PrP1	143	35	0.70	23990
PrP2	176	44	0.95	22310

Tableau [V.III.10]: Endommagement mécanique en traction à 300 K sur l'échantillon PrP avec 405 Mpa de contrainte à rupture.

Nous avons aussi étudié l'endommagement du matériau à 4,2 K. Les résultats des mesures sur l'échantillon U11D figurent dans le tableau [V.III.11].

Réf. Plaque U11D	Contrainte à rupture en MPa	Pourcentage Chargement %	Déf. en %	Module d'Young en MPa
D01	52,4	10	0,15	33333
D02	105	20	0,32	32432
D03	157	30	0,45	32432
D04	230	44	0,87	31260

Tableau [V.III.11]: Endommagement mécanique en traction à 4,2 K sur l'échantillon U11A.



## DISCUSSION SUR LES POLYMERES

Dans ce chapitre nous discuterons des possibilités de trouver un polymère imperméable à l'hélium. Ce polymère pouvant être utilisé soit comme revêtement sur une structure porteuse, soit comme matrice d'un composite à base de verre.

Dans toute la discussion, il sera sous entendu que les coefficients de solubilité, de diffusion et de perméabilité concerneront l'hélium pour des essais réalisés à 25°C. Cette précision ne sera donc plus faite dans ce chapitre.

Les expressions "courbes de fuite" ou "courbes de perméabilité" seront couramment utilisées dans la discussion pour exprimer les mesures de fuite d'hélium.

### 1. DISCUSSION SUR LES RESULTATS DES MESURES REALISEES SUR LES POLYMERES UTILISABLES COMME REVETEMENT.

Les valeurs des coefficients de perméabilité des tableaux [V.I.1] et [V.I.3] sont représentées graphiquement sur la figure [VI.1]. On constate que les polymères les plus étanches, susceptibles d'être utilisés comme revêtement, n'ont pas de taux de perméabilité inférieurs à ceux des résines époxydes. La résine EPN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> possède un taux très intéressant pour une résine thermodurcissable en comparaison des valeurs trouvées dans la littérature (ex.  $P = 4.2e^{-16}$  mol/(m.s.Pa) pour l'Epon828/z R [63],  $P = 4,1e^{-13}$  pour CY1300/HY932/D200 [69]).

Seul le PVDC, qui se trouve être le plus étanche des polymères testés, a un coefficient P plus faible. Le Kapton®, qui d'après le tableau [I.2] pouvait être un

candidat intéressant, possède un taux de perméabilité plus élevé que les deux résines époxy testées. Il est huit fois plus perméable que le PVDC et quatre fois plus que le PAN.

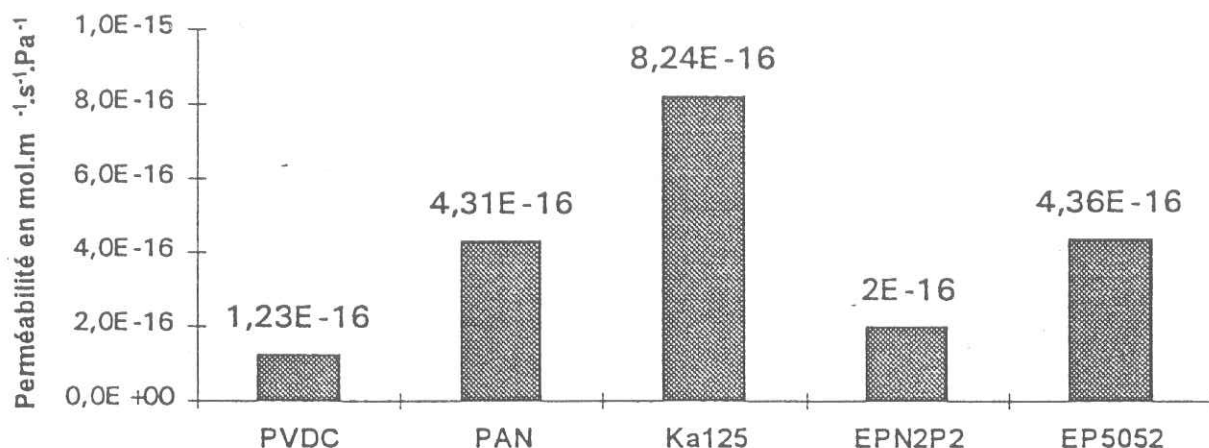


Figure [VI.1]: Comparaison des coefficients de perméabilité à l'hélium à 25°C pour différents polymères.

Les essais avec différentes épaisseurs de Kapton® montrent (figure [VI.2]) que la fuite est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Les coefficients de perméabilité calculés sur ces échantillons (tableau [V.1.2]) sont identiques à l'incertitude de mesure près.

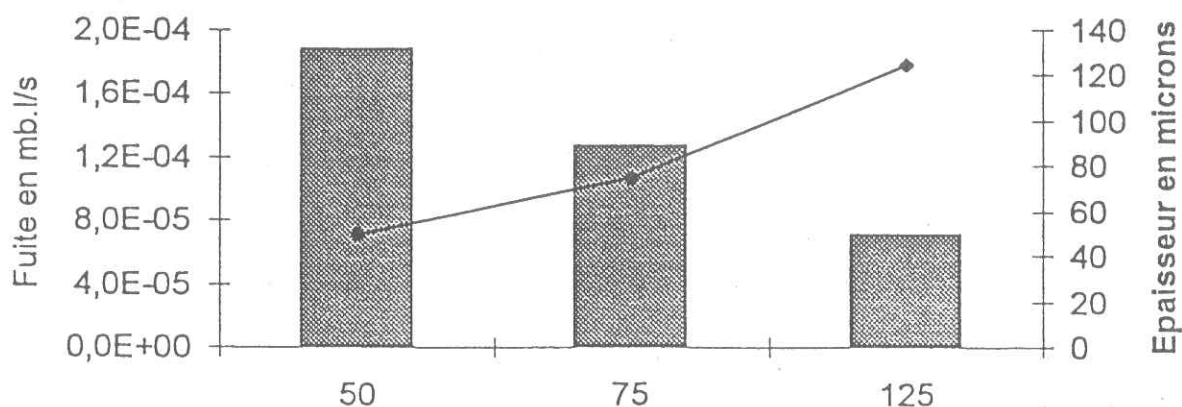
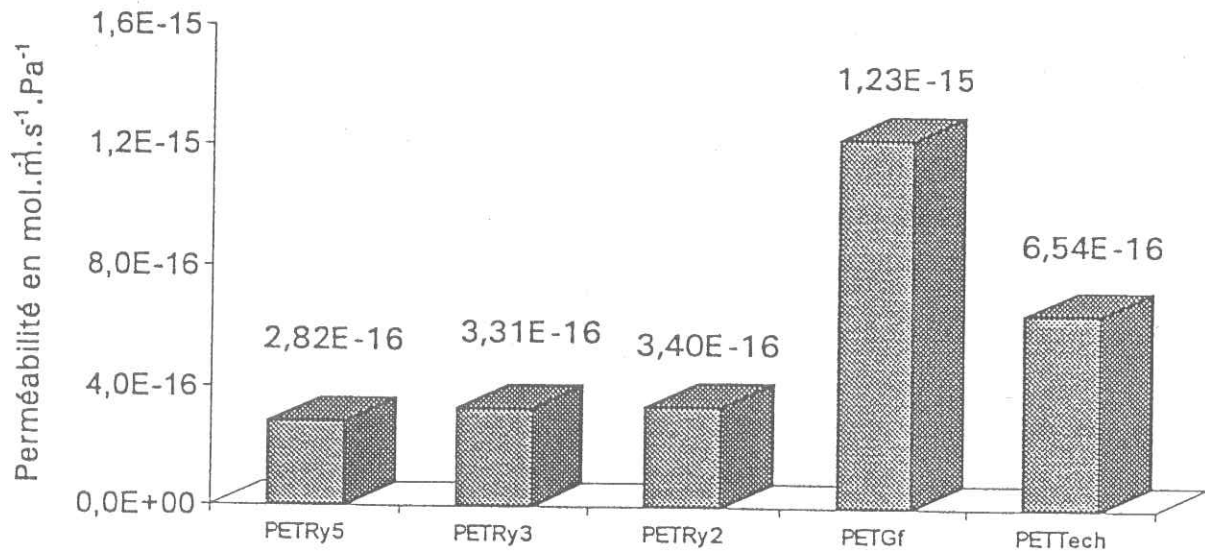


Figure [VI.2]: Evolution de la fuite d'hélium en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. (Echantillons de Kapton. Essais à 25°C sous 1016 mb d'He.)

## 2. DISCUSSION DES RESULTATS DES MESURES FAITES AVEC LES POLYMERES UTILISABLES COMME MATRICE

Tout l'intérêt de ces matériaux est qu'ils sont susceptibles d'être plus étanches que les résines déjà employées dans les composites (ex: époxy). Après l'étude bibliographique, nous avons choisi de travailler sur le PET, qui est un matériau moins perméable à l'hélium que ces résines. Nous avons écarté les polyamides, qui présentent des taux de perméabilité équivalents, à cause de leur trop grande sensibilité à l'eau.

Les résultats sur le PET amorphe et le PET amorphe chargé (tableau [V.I.4]) représentés graphiquement sur la figure [VI.3], montrent qu'il existe une dispersion importante des taux de perméabilité (facteur 4) pour des matériaux de mêmes noms, mais d'origines différentes (Techester® et Goodfellow).



Figure[VI.3]: Comparaison des différents coefficients de perméabilité à l'hélium pour le PET. (Tests réalisés à 25°C).

La comparaison avec les polymères testés précédemment (figure [VI.4]) montre que le PET amorphe (PETGf ou PETTech) possède une perméabilité proche de celle des résines standards (EP5052). Les différences des coefficients sont inférieures à un ordre de grandeur.

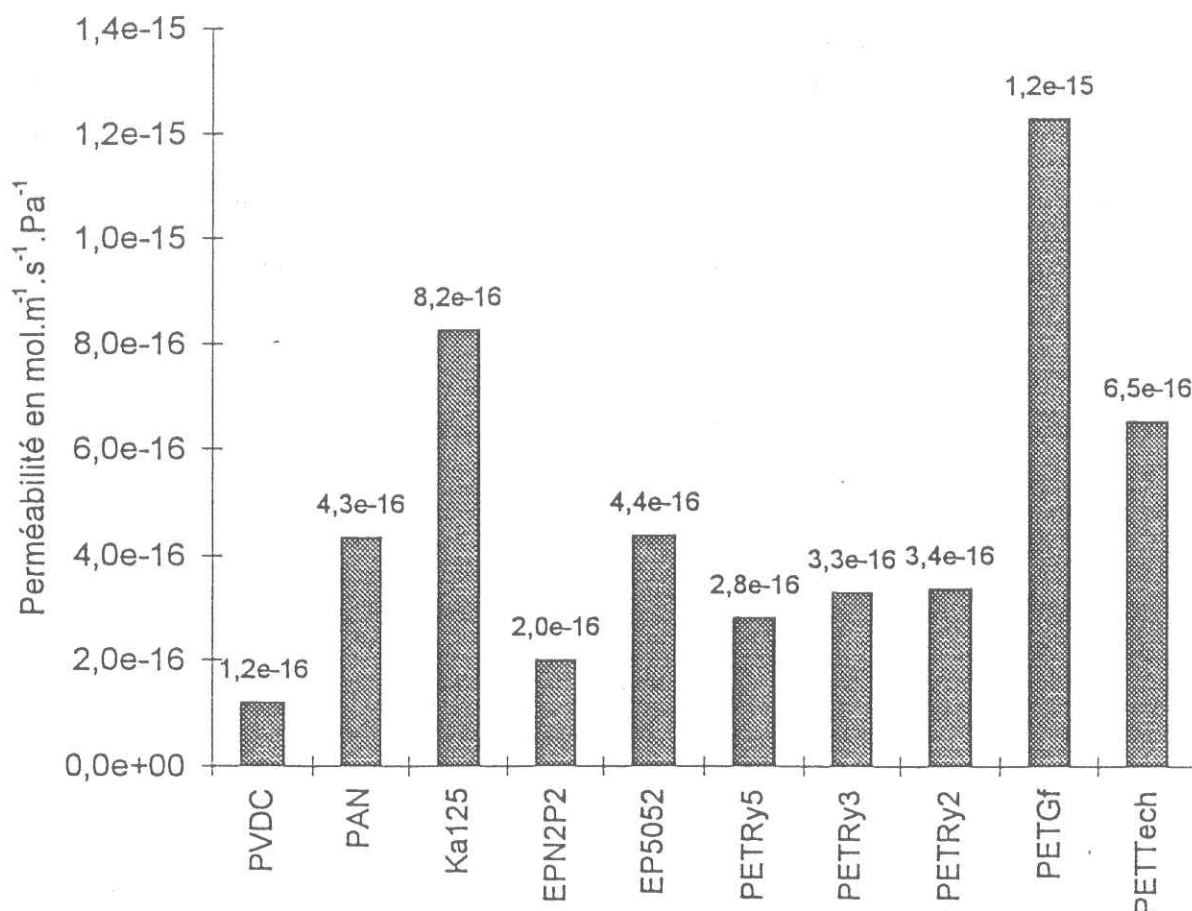


Figure [VI.4]: Comparaison de la perméabilité à l'He à 25°C de l'ensemble des polymères et du PET chargé de verre (Rynite®).

Dans le cas de la Rynite®, la diminution de la perméabilité due aux fibres de verre (30% en poids), place les composites verre/PET amorphe au même niveau que les meilleures résines époxydes pures (EPN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>).

Les coefficients de diffusion (figure [VI.5]) sont moins dispersés pour ces échantillons que ne le sont les coefficients de perméabilité. On retrouve les taux les plus forts pour le PET et la valeur la plus faible pour le PVDC.

Les solubilités de ces matériaux (figure [VI.6]) sont toutes proches les unes des autres à l'exception du Kapton® pour lequel elle est environ deux à trois fois supérieure aux autres polymères.

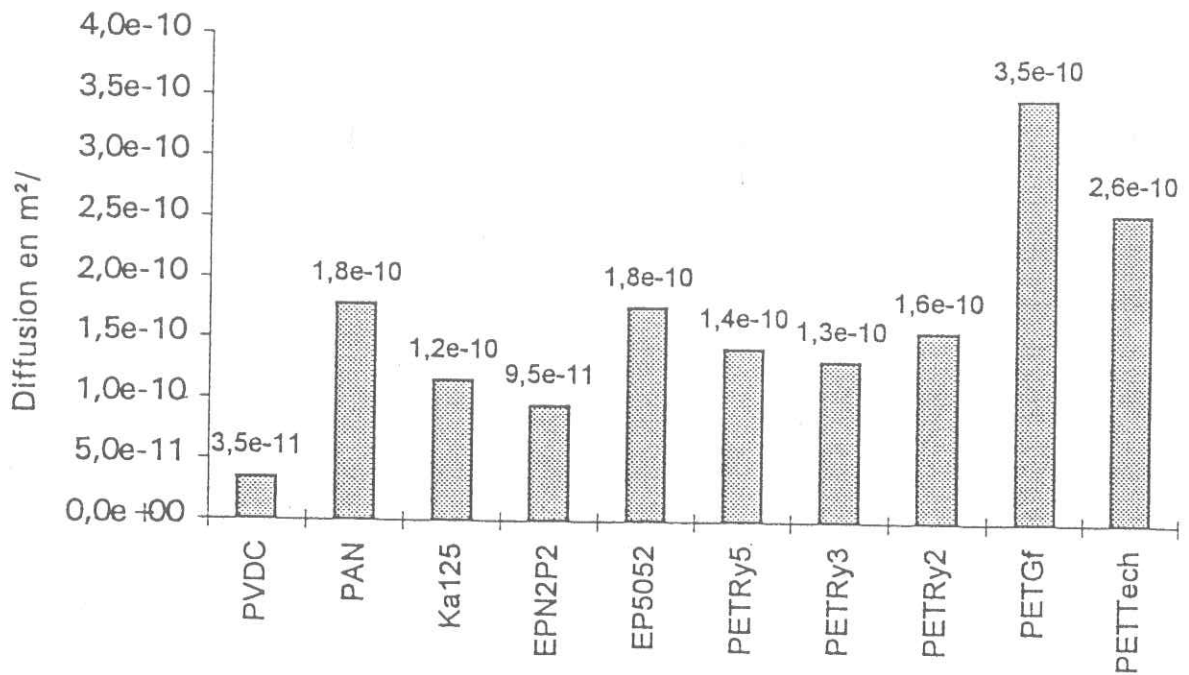


Figure [VI.5]: Comparaison de la diffusion à l'He à 25°C pour l'ensemble des polymères et du PET chargé de verre (Rynite®).

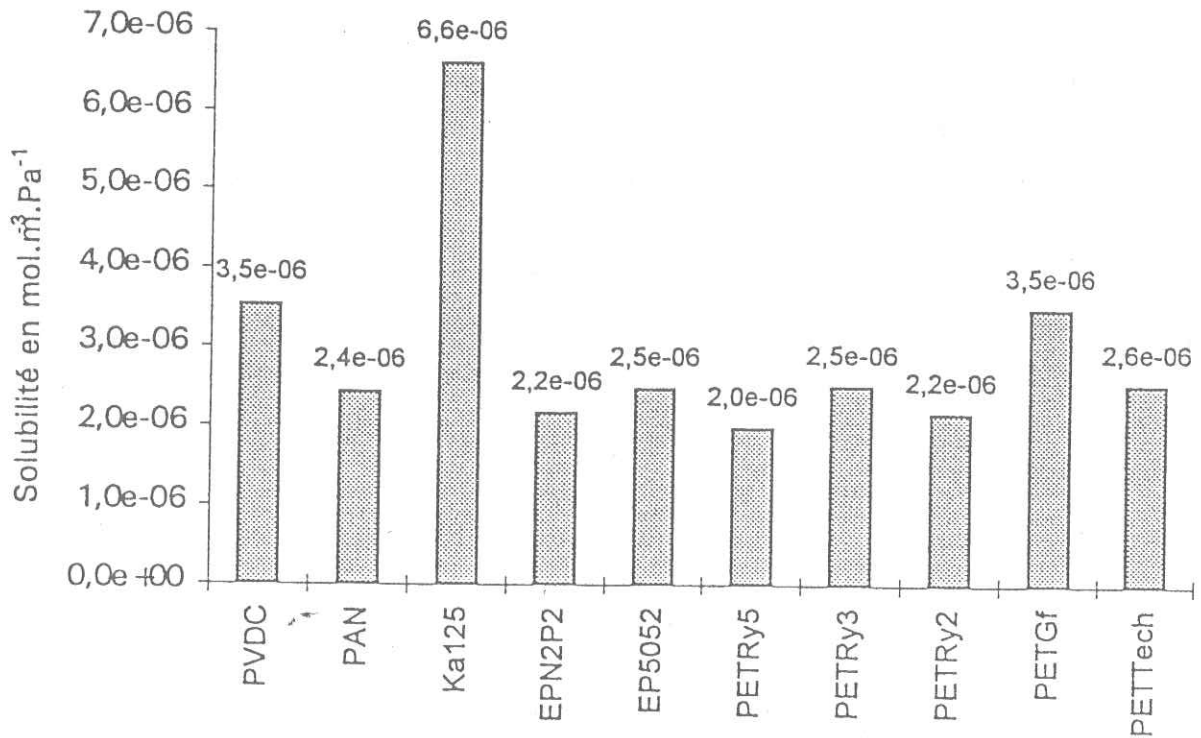


Figure [VI.6]: Comparaison de la solubilité à l'He à 25°C pour l'ensemble des polymères et du PET chargé de verre (Rynite®).

### 3. CONCLUSION PARTIELLE DE L'ETUDE DES POLYMERES UTILISABLES COMME REVETEMENT, OU COMME MATRICES.

Cette première partie avait pour objet de tester la perméabilité de deux types de matériaux, les uns utilisables comme revêtement, les autres susceptibles de constituer une matrice pour la réalisation d'un composite à base de fibres de verre.

De manière générale, l'étude bibliographique montre clairement que c'est vers les polymères thermoplastiques à fort taux de cristallinité qu'il faut se tourner pour obtenir de bonnes propriétés de perméabilité. Les mesures réalisées, sur les plus étanches de ces matériaux disponibles industriellement, confirment que le PVDC, avec 50% de taux de cristallinité et une masse volumique de 1.7 g/m<sup>3</sup>, est le moins perméable des polymères disponibles. Cependant en comparaison des meilleures résines époxydes, il ne présente qu'une diminution par deux de la perméabilité. Pour les autres polymères testés (Kapton®, Barex®, PET) les taux sont plus élevés. En prenant la valeur de la perméabilité mesurée sur la résine EP5052 comme représentative de l'ensemble des coefficients des résines époxy (hypothèse en accord avec la bibliographie), on constate que le Kapton® ou le PET amorphe ne sont pas de bons candidats pour diminuer une fuite d'hélium sur un composite.

Ainsi, on a montré qu'il existait des polymères plus étanches à l'hélium que les époxydes. Mais pour nos applications, les résines sont chargées de verre, et l'imperméabilité atteinte est plus intéressante que celle des polymères seuls. Le verre a le même effet dans la résine, que les phases cristallines dans un polymère thermoplastique. Ainsi, pour des parois dont les épaisseurs sont telles qu'elles autorisent l'utilisation d'un composite à base de verre (épaisseur supérieure à 0.5 mm), il n'est pas intéressant, dans l'état actuel des connaissances, d'utiliser un revêtement en polymère. Cette conclusion est valable pour l'hélium avec des composites ayant des taux massiques de verre proches de 65%.

On peut cependant proposer des critères de sélection pour ce type de matériau. Tous d'abord, il doit posséder une forte masse volumique. La figure [VI.7] montre que cela n'est pas suffisant, et qu'elle n'est pas systématiquement liée à une faible perméabilité. Il faut, en plus, que le polymère possède un taux de volume

libre faible. Ces conditions sont réunies lorsqu'il existe dans le matériau un ordre local (taux de cristallinité ex: PET), des interactions attractives inter ou intramacromoléculaire (liaisons hydrogènes ou liaisons faibles type Van Der Waals ex: PVDC), ou des liaisons covalentes multiples (taux de réticulation dans les époxy, ou à un autre niveau, la vulcanisation du caoutchouc).

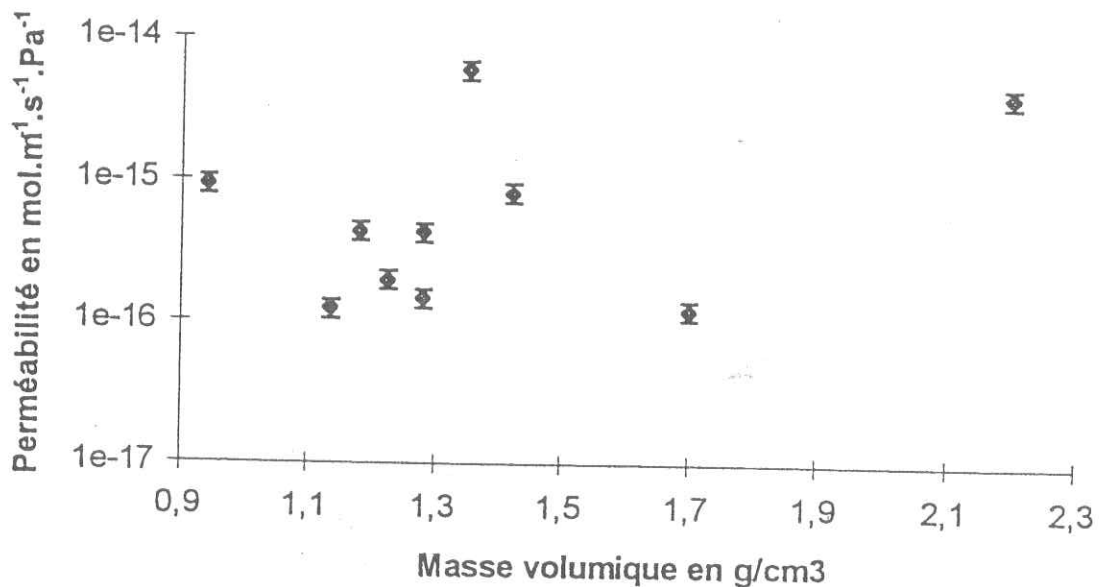
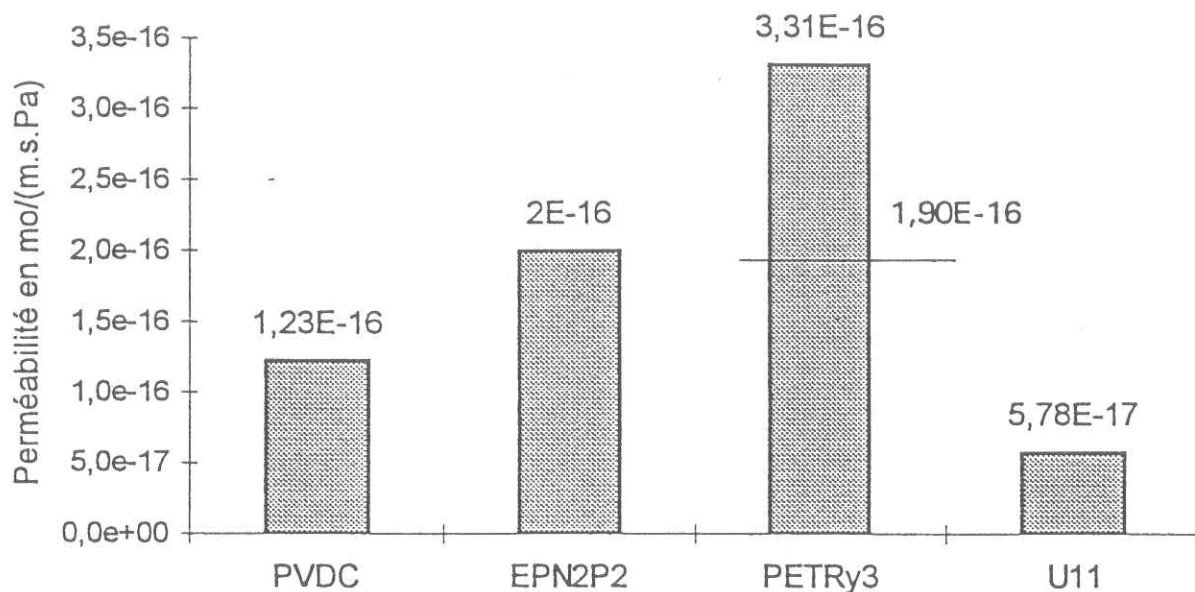


Figure [VI.7]: Influence de la densité des polymères sur la perméabilité à l'hélium.

La deuxième voie d'exploration consiste à renforcer un polymère avec des fibres de verre. La diffusion dans le verre étant négligeable par rapport à la diffusion dans les polymères, il y a une diminution de la perméabilité apparente. Les essais réalisés sur le PET renforcé montrent une diminution de la quantité de gaz pénétrant le composite (diminution de la solubilité), ainsi qu'une diminution de la vitesse de migration apparente de l'hélium (diminution du coefficient de diffusion). Le gaz, lors de la diffusion dans le matériau, "contourne" les fibres de verre. L'utilisation des matrices thermoplastiques à la place des matrices thermodurcissables permet, grâce aux phases cristallines, de diminuer d'autant le taux de perméabilité. Elles jouent au sein du polymère le même rôle que les fibres. Cependant, les premiers résultats sur le PET amorphe et le PET Rynite® donnent des coefficients trop élevés en comparaison des valeurs mesurées sur un composite verre/époxy standard



(figure [VI.8]). En supposant un taux de cristallinité pour la matrice PET de 40%, le coefficient de perméabilité est estimé autour de  $1.9 \times 10^{-16}$  mol/(m.s.Pa). Cette valeur est très proche des valeurs des résines époxydes pures (sans charges).



**Figure [VI.8]:** Comparaison de la perméabilité à l'hélium à 25°C d'un composite PET/verre (Rynite®) avec le PVDC, une résine époxy et un composite G11.

Ainsi, les premières mesures faites sur le PET montrent que sa phase amorphe est plus perméable que les résines époxyes. Pour les applications cryogéniques sous vide il n'est donc pas intéressant, dans l'optique de l'amélioration de l'étanchéité, d'utiliser ce matériau. De plus les essais mécaniques, réalisés sur le PET et le PET Rynite® (tableau [V.III.4] et [V.III.5]) montrent que ses propriétés sont moins intéressantes que celles des époxyes. Les recherches visant à améliorer ces matériaux sont du même type que celles exposées pour les polymères seuls. A savoir de travailler sur les résines, avec, en plus, des contraintes de réalisation propres aux composites (compatibilité avec le renfort, mise en oeuvre, etc). Il faudra aussi optimiser l'arrangement du verre.

On remarque, à travers les valeurs mesurées sur UPI (composite verre/polyimide) que les matrices polyimiques sont aussi de bonnes matrices du point de vue de la perméabilité.

On a montré que si certains polymères, couramment utilisés industriellement comme revêtement imperméable à l'oxygène ou à l'azote, pouvaient être plus intéressants que certaines résines, ils ne répondaient pas aux exigences de nos applications. Ils demeurent trop perméables à l'hélium.

Ainsi dans l'état actuel des connaissances, une des propositions visant à la diminution des taux de perméabilité consiste à fabriquer des composites à base d'éléments nettement plus étanches que ces polymères. C'est le cas de certains verres pour lesquels, on l'a vu au chapitre I, la dispersion de la perméabilité peut être importante. Dans cette optique, le matériau "idéal" doit contenir le plus grande quantité de verre possible.

On retiendra deux approches pour diminuer la perméabilité. La première est basée sur l'augmentation du trajet à parcourir par l'hélium, c'est l'approche de Brydges et al. [63], qui utilise des rubans de verre. La deuxième consiste à réaliser une barrière complète en verre (liner). Le verre dans les deux cas donne une limite théorique des taux de perméabilité.

Il nous a paru intéressant, compte tenu de l'ensemble de ces résultats, d'approfondir l'étude des matériaux composite sur des échantillons du commerce, à base de tissus de verre.



## DISCUSSION SUR LES COMPOSITES

### 1. ETUDE DE LA PERMEABILITE

#### 1.1. Comparaison des résultats obtenus par le calcul numérique basé sur la loi de Fick et les résultats expérimentaux

A l'aide des coefficients calculés à partir des expériences de mesure de fuite, on peut simuler sur ordinateur les essais de perméabilité. On s'assure ainsi de l'exactitude des résultats, et de leur accord avec la théorie. Pour l'ensemble des essais sur les composites, nous avons réalisé ces simulations. La figure [VII.1.1] représente les courbes, expérimentale et calculée, pour un essai de perméabilité sur l'échantillon Perm4.

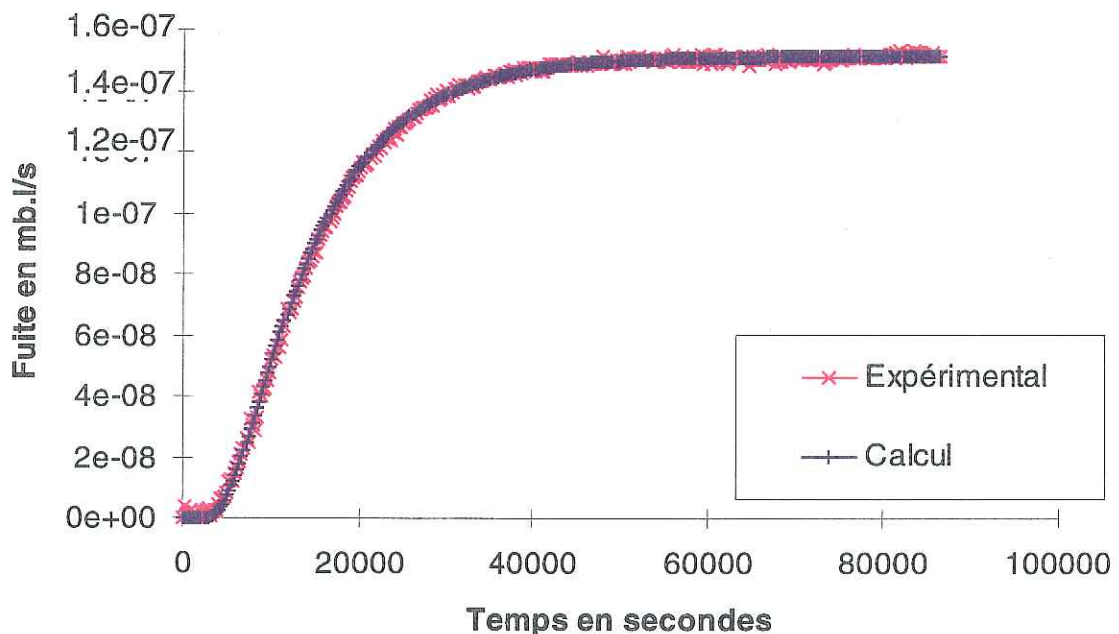
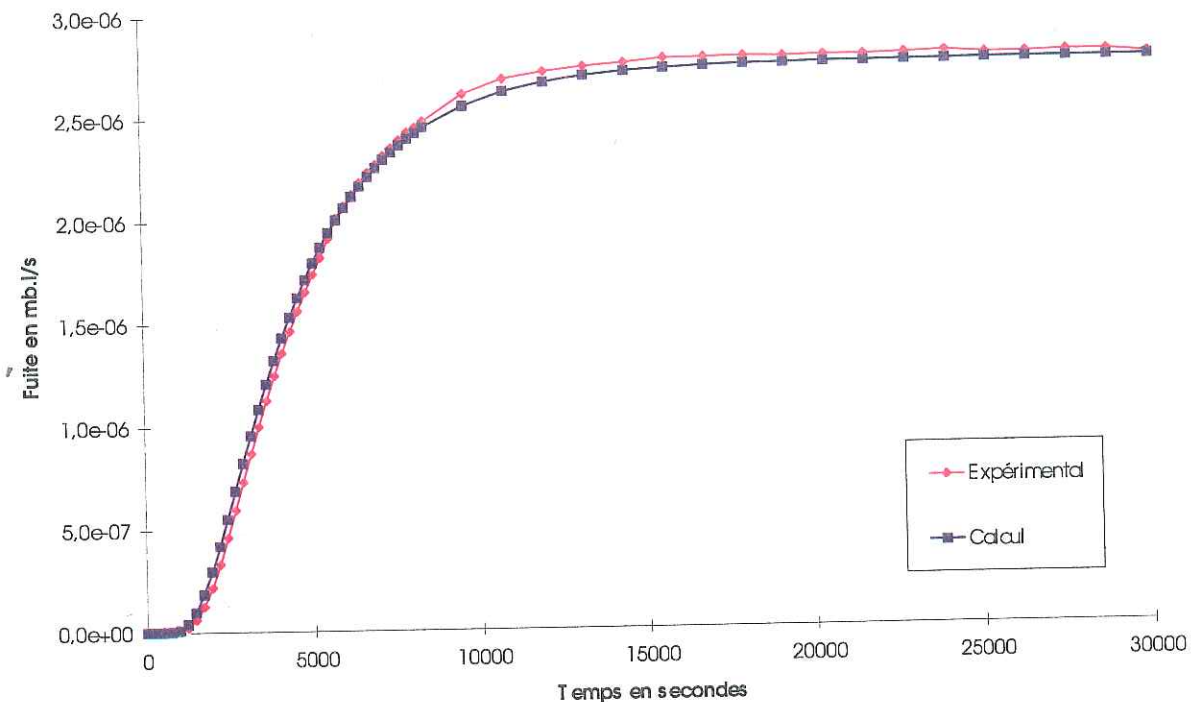


Figure [VII.1.1]: Comparaison entre la courbe obtenue par le calcul et la courbe expérimentale. Essai de perméabilité sur Perm4 réalisé sous 1015.6 mb d'hélium à 25°C.

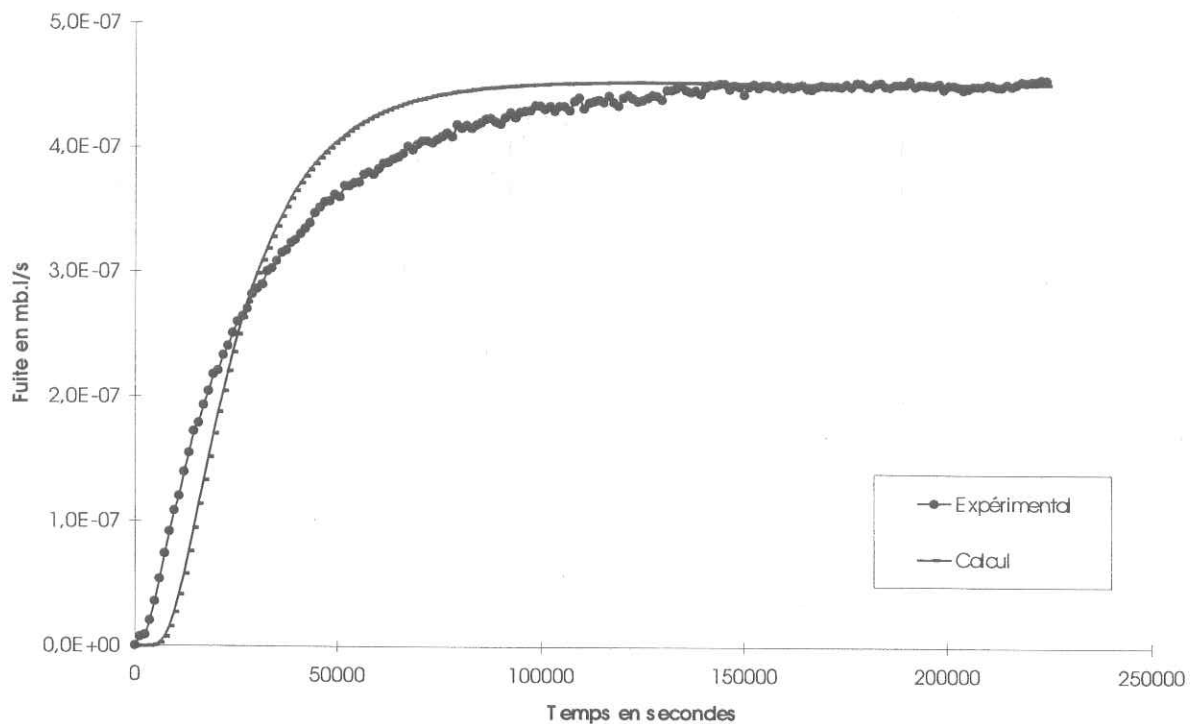
On peut noter que ces simulations ont été faites aussi sur l'ensemble des polymères testés. (Ex. figure [VII.1.2]: échantillon EP5052)



**Figure [VII.1.2]:** Comparaison entre les courbes, théorique et expérimentale. Essai de perméabilité sur EP5052 réalisé sous 1019 mb d'hélium à 25°C.

Les courbes simulées sont, pour l'ensemble des échantillons testés, bien superposées aux courbes expérimentales, et confirment la possibilité, pour ces composites, de considérer qu'ils se comportent comme des matériaux homogènes obéissant à la loi de Fick. On procède donc à une méthode d'homogénéisation en ne donnant que des coefficients globaux. Cependant, il existe certains cas où cette simulation n'est pas satisfaisante. En effet, sur l'échantillon PrP les premières mesures montrent que la partie transitoire de la courbe théorique ne se superpose pas à la courbe expérimentale. La figure [VII.1.3] représente les deux courbes, théorique et expérimentale d'un essai de perméabilité effectué sur l'échantillon PrP.





**Figure [VII.1.3]:** Comparaison des courbes, expérimentale et théorique, de l'échantillon PrP à 25°C sous 1016 mb d'hélium

On constate que la courbe théorique possède une pente à l'origine plus faible que celle de la courbe expérimentale. Il semble que l'établissement du flux dans le cas de l'expérience est plus rapide. En tenant compte de cette remarque sur le calcul, c'est à dire en augmentant le coefficient de diffusion, les résultats ne convergent pas vers les valeurs expérimentales. Il semble donc que la loi de Fick ne s'applique pas directement à cet échantillon. Nous avons formulé plusieurs hypothèses qui permettent de trouver une courbe théorique voisine de la courbe expérimentale:

- La première consiste à attribuer différents comportements au matériau, et à écrire qu'il existe, deux fuites partielles dont la somme est égale à la fuite totale. La figure [VII.1.4] montre comment, à l'aide de cette hypothèse, on peut obtenir la courbe expérimentale. L'idée est que certains "chemins" sont favorables à la migration de l'hélium, alors que d'autres ne le sont pas.

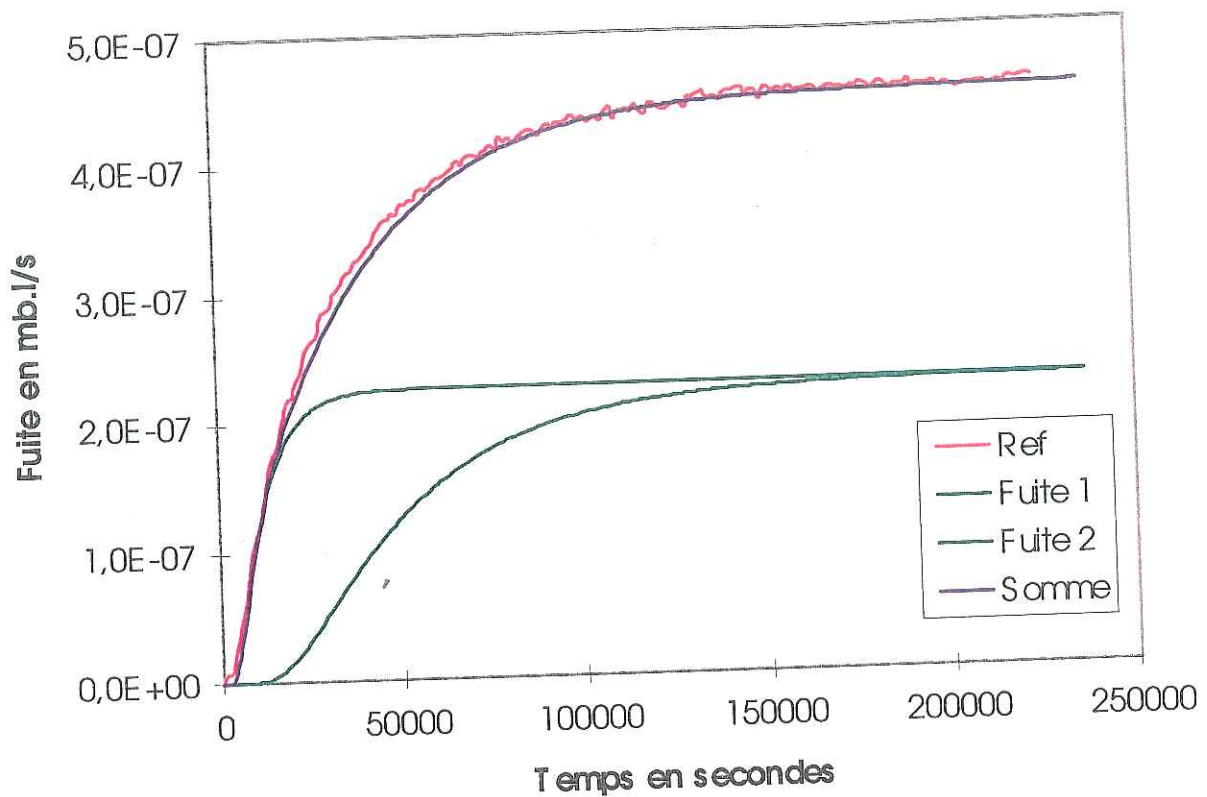


Figure [VII.1.4]: Modélisation de la courbe de perméabilité à l'aide de la somme de deux fuites.

Cependant cette modélisation ne rend pas compte du comportement du matériau, car il est peu probable qu'il existe une telle inhomogénéité de comportement. Elle ne sera pas retenue.

Une autre approche consiste à supposer que si la loi de Fick ne s'applique pas, c'est que les conditions expérimentales ne sont pas conformes à celles de l'application de la loi. Par exemple, si les conditions aux limites prises pour établir l'équation de la fuite en fonction du temps (équ.[V.1.2]) ne sont pas satisfaites. C'est le cas si l'échantillon n'est pas totalement vide d'hélium. Alors  $C(x,t) = 0$  à  $t = 0$  quel que soit  $x$ , n'est plus vérifié. Il y a alors une augmentation prématurée du flux d'hélium lors de l'expérience. Malgré ce décalage, le niveau de fuite final correspond à un état stationnaire, qui permet de déduire la perméabilité  $P$ . Nous avons considéré que le flux se décompose en un flux résultant de la diffusion de l'hélium,



introduit au temps zéro (début de l'expérience), et d'un flux supplémentaire provenant du dégazage de l'hélium présent au sein du matériau.

Regardons tout d'abord, à l'aide de quelques schémas, l'évolution de la concentration en hélium dans l'échantillon, ainsi que la fuite mesurée.

Dans le cas idéal, l'échantillon est totalement dégazé en hélium. On a représenté figure [VII.1.5] cas (a), la concentration  $C_0$  dans cet échantillon, à  $t$  égal zéro. La fuite est quant à elle égale à zéro (Point (a) figure [VII.1.6]). A cause du gradient de concentration, l'hélium va commencer sa migration dans le matériau, et, après un certain temps, on va détecter une fuite. Expérimentalement l'hélium est ensuite évacué, de sorte que la pression sur la face de l'échantillon reste faible (environ  $10^{-8}$  mb de pression partielle d'hélium). De ce fait la concentration à la limite du matériau ( $x = e$ ), qui suit la loi de Henry (équ.[I.5]), reste toujours faible par rapport à  $C_0$ . Pour la représentation schématique, on la considérera nulle. Le cas (b) représente le profil de concentration après l'apparition d'une première fuite. Il y a ensuite augmentation progressive de la concentration (cas (c)) jusqu'à obtenir une distribution linéaire (cas (d)) en accord avec la loi de Fick (équ.[I.1]).

Dans le cas où l'échantillon n'est pas totalement dégazé, il existe une distribution inconnue de l'hélium au sein du matériau. Cependant on peut imaginer qu'elle doit être assez proche de la représentation schématique de la figure [VII.1.7] (cas (a)). On a représenté sur cette figure, à l'aide de différents cas, l'évolution de la concentration (trait vert) à partir de cette distribution. Pour simplifier, nous avons travaillé avec des variations linéaires. Cette approche nous permet d'estimer la fuite d'hélium résultante.

Le cas (a) représente le fait qu'en profondeur, le matériau est encore chargé d'hélium, alors qu'il a dégazé au voisinage des surfaces. Pour l'ensemble des cas abordés, nous avons représenté en bleu l'évolution de l'hélium non dégazé et en rouge l'évolution de la concentration dans le cas de référence (description figure [VII.1.5]). Parallèlement nous avons représenté figure [VII.1.8] la fuite théorique, la fuite parasite, et la fuite totale, ainsi que les points caractéristiques correspondant aux cas schématisés.

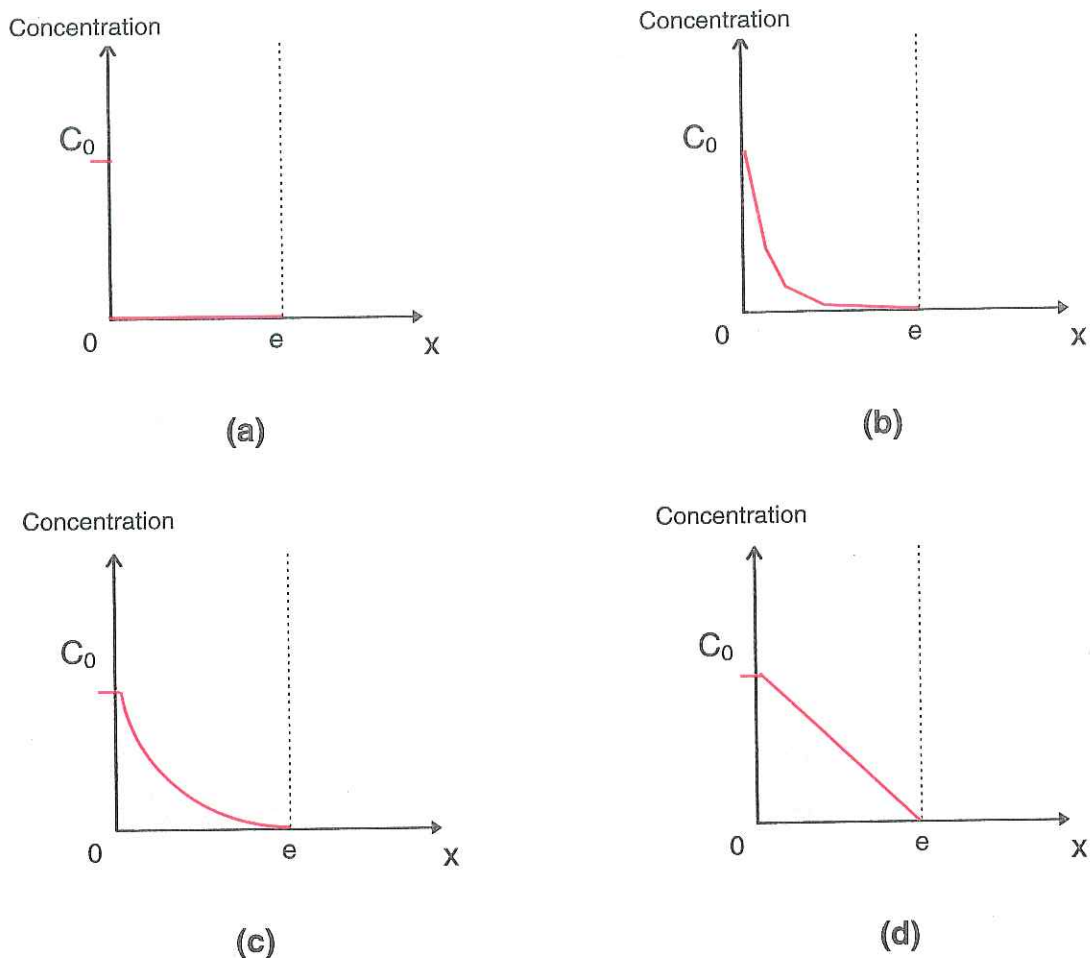


Figure [VII.1.5]: Représentation schématique de l'évolution de la concentration d'hélium ( ) dans un échantillon totalement dégazé en hélium. (Cas idéal). (a) à  $t$  égal zéro, (b) et (c) pendant le régime transitoire et (d) en régime stationnaire.

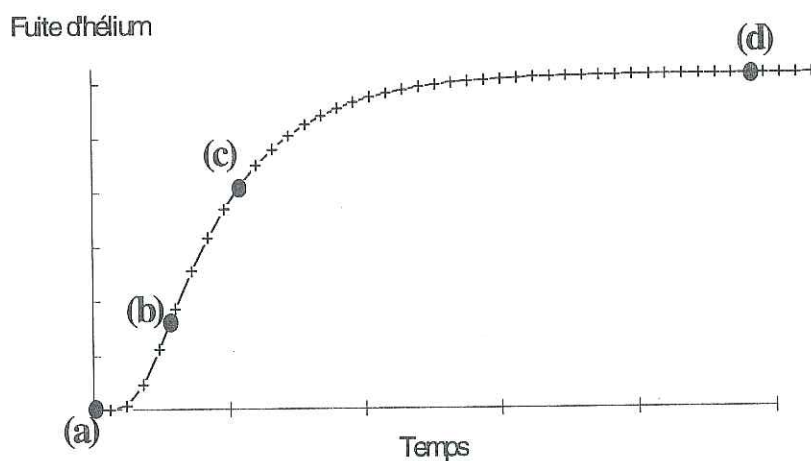


Figure [VII.1.6]: Evolution schématique de la fuite en rapport avec la concentration d'hélium dans l'échantillon.

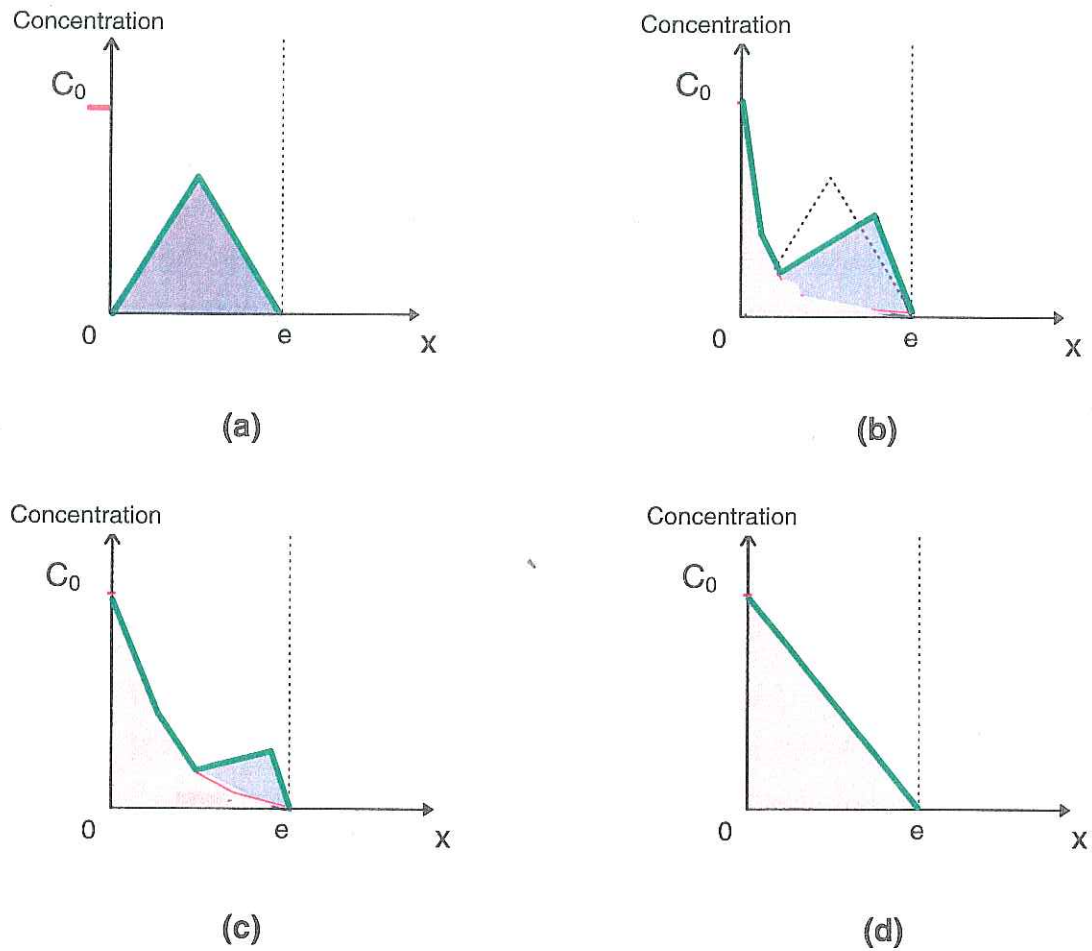


Figure [VII.1.7]: Représentation schématique de l'évolution de la concentration d'hélium (—) dans un échantillon mal dégazé en hélium. (a) à  $t$  égal zéro, présence d'hélium en profondeur, (b) apparition de He prématuré, (c) régime transitoire, (d) en régime stationnaire.

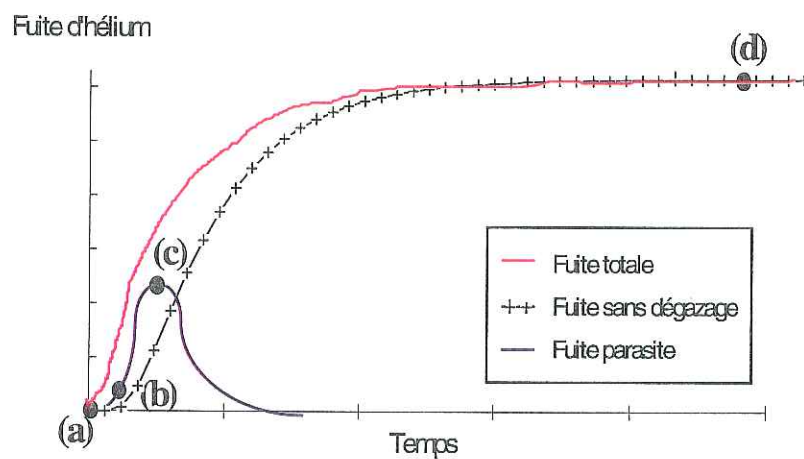


Figure [VII.1.8]: Evolution schématique des fuites, parasite et totale en regard de la concentration d'hélium dans l'échantillon.

Le gradient de pression imposé à  $t$  égal zéro provoque l'entrée de l'hélium et sa migration. Il y a donc augmentation de la concentration de la partie gauche de l'échantillon (partie hachurée rouge). Parallèlement il y a aussi dans le matériau deux autres gradients de concentration qui engendrent deux flux à partir du maximum de concentration. L'un faible, de la droite vers la gauche, rapidement annulé par l'apport d'hélium, l'autre de la gauche vers la droite qui évacue le gaz hors du matériau. Le cas (b) représente la concentration après un certain temps. La fuite détectée est plus importante que dans le cas de référence (Cf. figure [VII.1.5]). Le pic de concentration est décalé vers la droite et moins important que dans le cas (a). L'hélium est sorti rapidement, et la fuite totale s'identifie à la fuite parasite. Celle-ci va augmenter jusqu'à ce que le pic de concentration soit proche de la surface de sortie (cas (c)). La fuite parasite passe par son maximum et va ensuite décroître jusqu'à ce que le profil de concentration devienne linéaire (cas (d)), et identique au cas sans dégazage (cf. figure [VII.1.5]). La présence d'hélium implique donc une augmentation rapide de la fuite totale, avec une différence importante par rapport à la fuite théorique, puis une diminution lente de la fuite parasite due à la diminution progressive du gradient de concentration au sein du matériau. L'état stationnaire est atteint lorsque la distribution de l'hélium dans le matériau devient linéaire, en accord avec la loi de Fick. Nous avons donc appliqué cette modélisation aux échantillons présentant de tels phénomènes.

Expérimentalement les essais réalisés sur l'échantillon PrP montrent que la fuite apparaît rapidement après le début de l'expérience, et que les coefficients déduits ne permettent pas d'obtenir une courbe simulée correctement superposée à la courbe expérimentale.

Nous avons donc fixé la perméabilité  $P$  dans le calcul, puisqu'en régime stationnaire l'expérience est correcte, et ajusté le coefficient de diffusion. La solubilité se déduit de l'équation reliant  $D$  et  $P$  (cf. équ. [I.8]).

La figure [VII.1.9] représente la courbe expérimentale, la courbe ajustée, ainsi que la différence des deux, interprétée comme la fuite parasite. On constate que les courbes sont en accord avec la modélisation, et qu'il est possible de déduire de nouveaux coefficients, représentatifs du matériau.



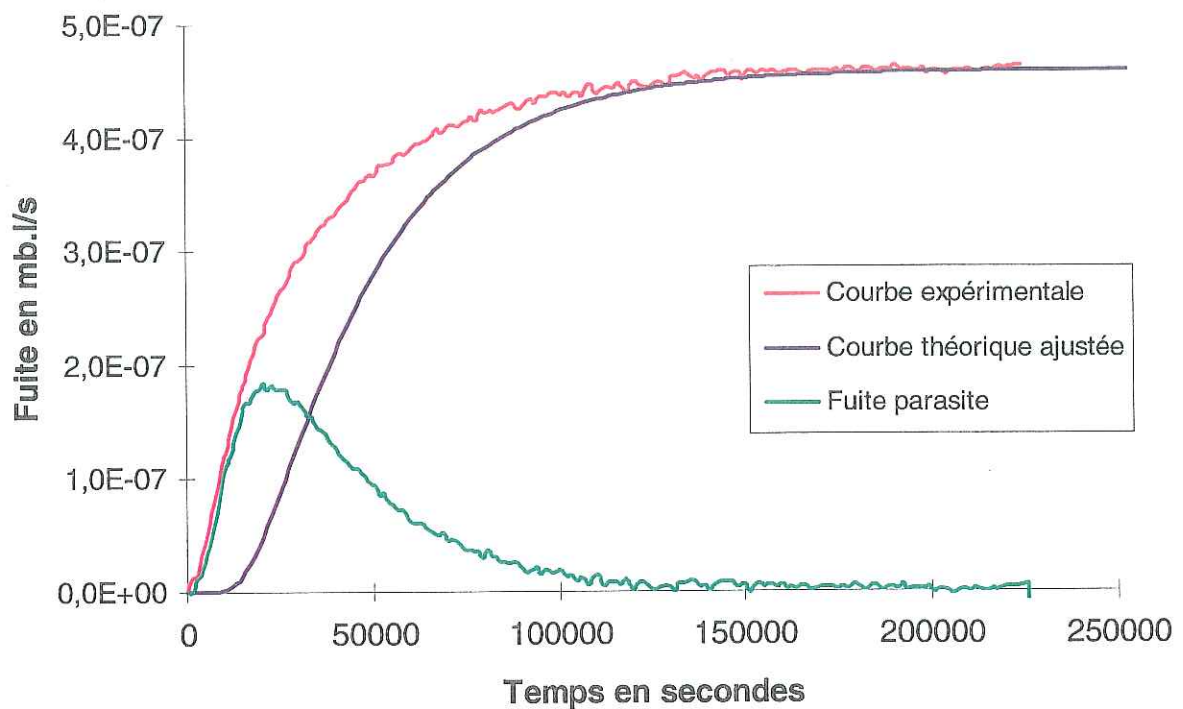


Figure [VII.1.9]: Comparaison de la courbe obtenue à partir de la fuite mesurée et de la courbe théorique ajustée pour l'échantillon PrP. Essai réalisé à  $25^{\circ}\text{C}$  sous  $1016$  mb d'hélium.

Les nouveaux coefficients de solubilité et de diffusion résultant de cette opération sont rapportés dans le tableau [VII.1.1].

Courbe exploitée	Solubilité en $\text{mol}/(\text{m}^3.\text{Pa})$	Diffusion en $\text{m}^2/\text{s}$
Expérimentale	$4.7\text{e}-6$	$1.3\text{e}-11$
Ajustée	$8.5\text{e}-6$	$7.4\text{e}-12$

Tableau [VII.1.1]: Différents coefficients  $S$  et  $D$  résultant de la courbe expérimentale et de la courbe ajustée pour l'échantillon PrP.

Ces coefficients serviront à l'étude de l'endommagement mécanique de la plaque PrP présentée au paragraphe 4.2.2.2. On peut remarquer que la solubilité est plus grande après l'ajustement, alors que la diffusion est plus faible.

En intégrant la fuite parasite déduite des courbes théoriques et expérimentales, on obtient le nombre de moles de gaz présentes dans le matériau avant le début de l'expérience. On trouve  $3,48 \cdot 10^{-7}$  mol d'hélium qui provient d'un mauvais dégazage du matériau. Les échantillons sont généralement placés sous vide pendant 10 à 30 heures, or dans le cas de l'échantillon PrP on a montré qu'il faut environ 40 heures pour évacuer tout l'hélium.

## 1.2. Modélisation de la perméabilité d'un matériau à l'aide d'un code de calcul

L'utilisation d'un code de calcul pour la modélisation de la perméabilité autorise des études beaucoup plus complètes sur les matériaux composites à l'aide de maillages bi ou tri dimensionnels.

Nous avons utilisé le code de calcul du C.E.A. (CASTEM) qui est utilisé, entre autres, pour les calculs thermiques. L'analogie entre l'équation de la chaleur, que résout le code pour tous les points du maillage, et l'équation de Fick (équ.[I.2]) est la suivante:

Dans le cas de la chaleur, l'équation de conservation du flux thermique s'écrit:

$$\bar{\nabla}J + C_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad [\text{VII.1.1}]$$

Avec:

$C_p$  la chaleur spécifique du matériau en  $\text{J.K}^{-1}$

$T$  la température en K

$t$  le temps en s

$J$  le flux de chaleur dû à la conduction dans le matériau pour une surface

unité, telle que:  $\frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda \cdot \text{grad}(T)$  où  $\lambda$  est la conductibilité thermique en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

telle que  $\lambda = a \cdot C_p$ ,  $a$  étant la diffusivité thermique du matériau en  $\text{m}^2/\text{s}$

Dans le cas de flux de matière, c'est la deuxième équation de Fick (équ.[I.3]) qui rend compte de la conservation de la masse.

$$\bar{V}J + D \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad [\text{VII.1.2}]$$

Avec:

J le flux de gaz pour une surface unité en mol/s

D le coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s

C la concentration de gaz dans le matériau telle que (équation [I.5]):  $C = S p$  en mol/m<sup>3</sup>

t le temps en s

D'après la première équation de Fick (Equation [I.2]) on peut écrire:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \cdot S \cdot \text{grad}(p) \quad [\text{VII.1.3}]$$

Où p est la pression de gaz.

Par analogie entre les deux flux on fait correspondre  $\lambda$  au produit D.S, la diffusivité a à la diffusion D, et la solubilité S au  $C_p$ . La grandeur continue T, dans le cas des transferts thermiques, est identifiable à la pression p dans le transfert de gaz.

La diffusion D et la diffusivité a reflètent dans les deux cas la vitesse avec laquelle la matière ou la chaleur migrent dans le matériau, la solubilité S et la chaleur spécifique  $C_p$ , la quantité de gaz ou de chaleur emmagasinée, et la perméabilité P et la conductivité thermique  $\lambda$ , le comportement d'ensemble des flux de matière et de chaleur sous un gradient de pressions ou de températures. Dans le tableau [VII.1.2] on a résumé les correspondances entre ces différentes grandeurs.

Chaleur	Matière
a	D
$C_p$	S
$\lambda$	$P=S \cdot D$

Tableau [VII.1.2]: Correspondances entre transport de chaleur et transport de matière.



Nous avons dans un premier temps travaillé avec des variables réduites, sachant qu'il est possible de retrouver les valeurs de l'expérience à l'aide des expressions suivantes:

$$C^{\#} = \frac{e \cdot C}{D} \quad [\text{VII.1.4}]$$

$$t^{\#} = \frac{t \cdot D}{e^2} \quad [\text{VII.1.5}]$$

$$X^{\#} = \frac{x}{e} \quad [\text{VII.1.6}]$$

$$D^{\#} = D = 1 \quad [\text{VII.1.7}]$$

On résout l'équation normalisée: 
$$\frac{\partial C^{\#}}{\partial t^{\#}} = \frac{\partial^2 C^{\#}}{\partial^2 X^{\#}} \quad [\text{VII.1.8}]$$

La figure [VII.1.10] représente une courbe de perméabilité établie à l'aide du code de calcul pour un matériau de référence (cas normalisé). Il existe d'autres possibilités intéressantes comme la superposition des flux entrant et sortant du matériau (figure [VII.1.11]) qui permet de calculer la quantité de gaz emmagasiné dans l'échantillon.

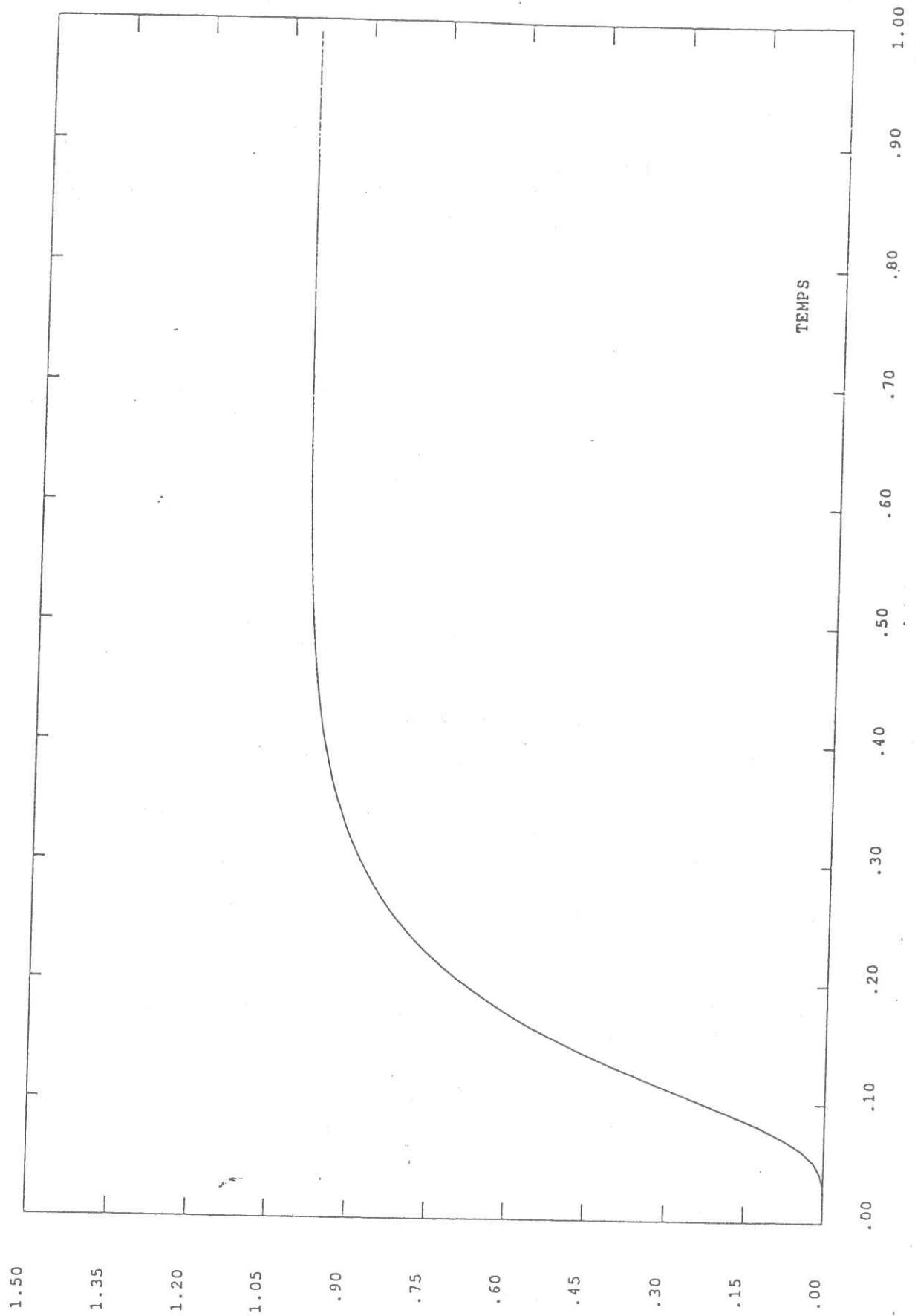


Figure [VII.1.10]: Courbe de perméabilité type fournie par le code de calcul. Cas de référence (échantillon normalisé).

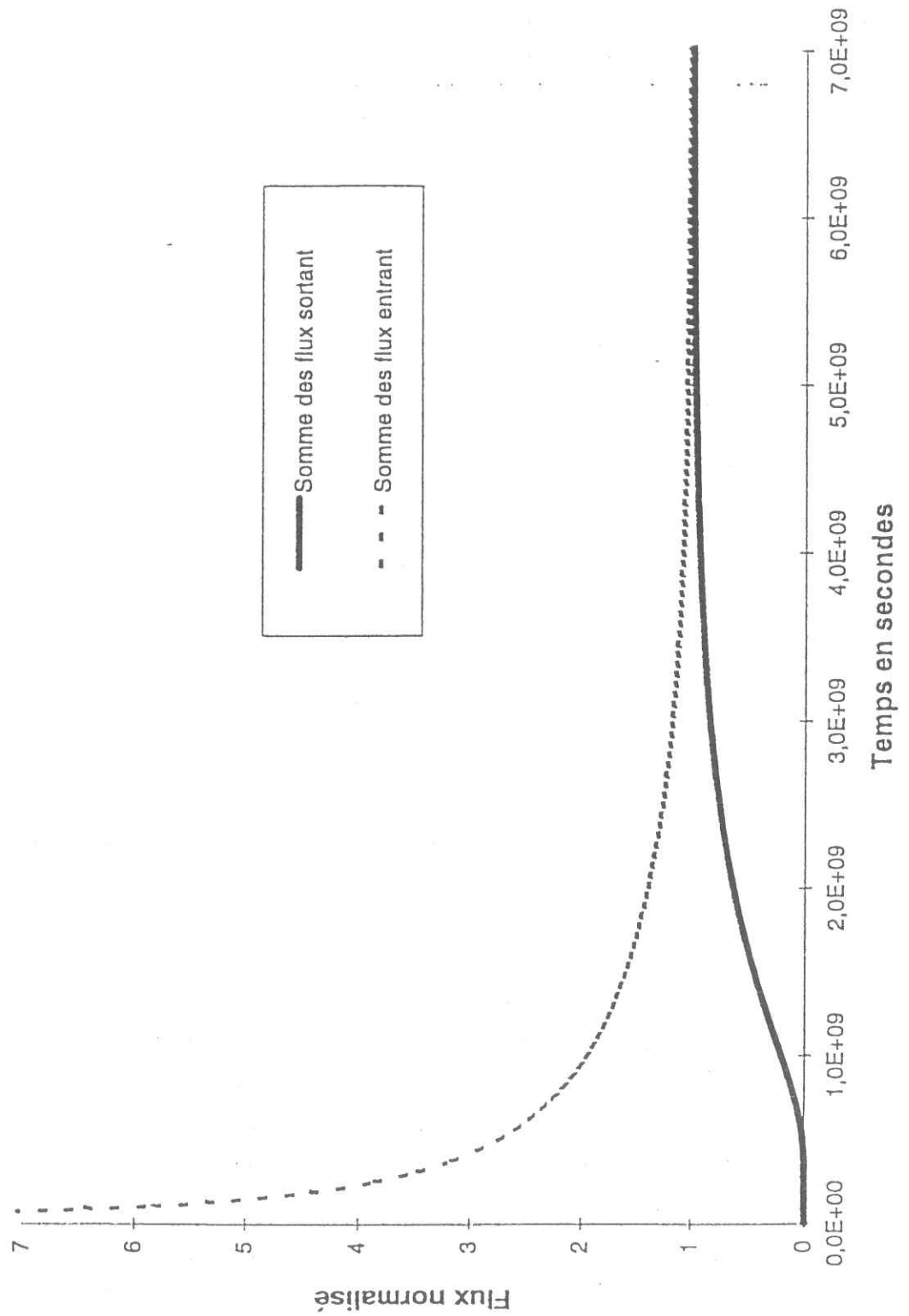


Figure [VII.1.11]: Courbes simulées des flux sortant et entrant du matériau.

### 1.3. Etude de la dispersion sur des plaques de composites de même référence

Les échantillons commençant par la référence U11 sont des échantillons de même composition, mais provenant de plaques différentes. Les résultats des mesures rassemblées dans le tableau [V.1.6] nous permettent une étude rapide de la dispersion des résultats sur ce type de produit. Nous remarquons (figure [VII.1.12-13-14]) sur quelques mesures que cette dispersion est plus importante pour les coefficients de diffusion et de solubilité que pour les coefficients de perméabilité. On explique cela par l'incertitude de la méthode de calcul. L'échantillon U11E possède une perméabilité plus faible que les autres références. Cette différence s'explique par le taux de verre qui, nous l'aborderons au paragraphe 1.7, est un paramètre important du comportement des composites. Ainsi on relève une dispersion maximale de  $5 \cdot 10^{-18}$  mol/(s.m.Pa) soit environ 10% pour les plaques U11A - U11Tb.

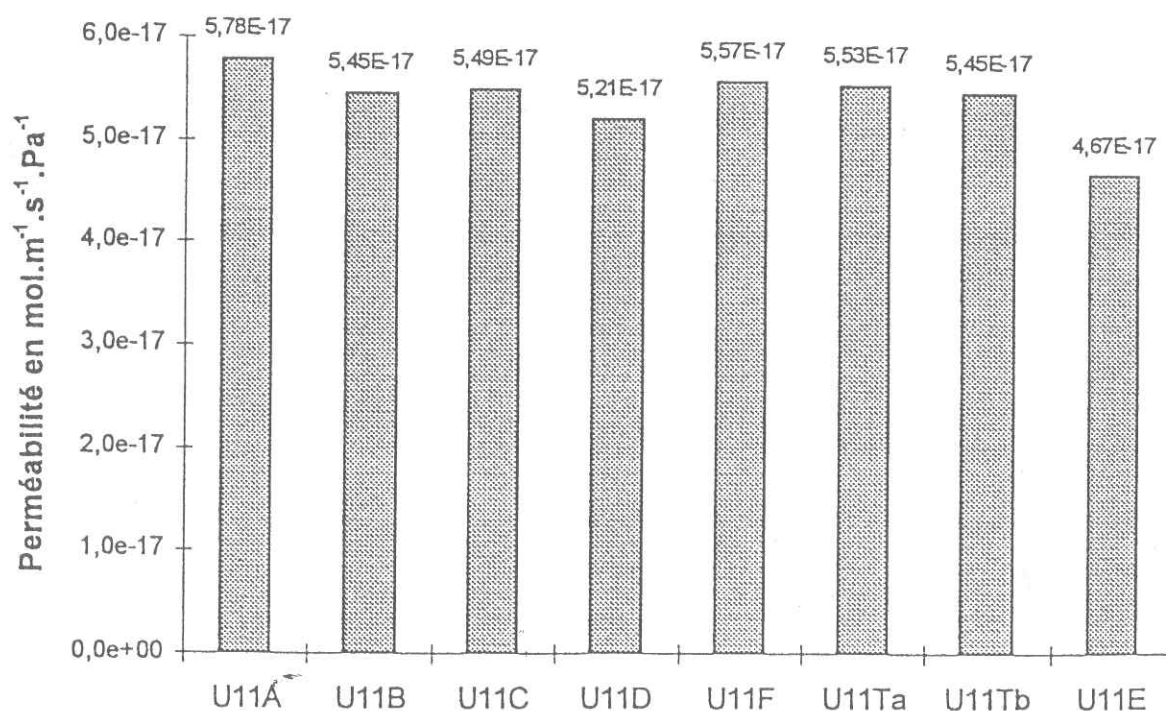


Figure [VII.1.12]: Comparaison de la perméabilité à l'He à 25°C pour huit plaques de même référence type G11.

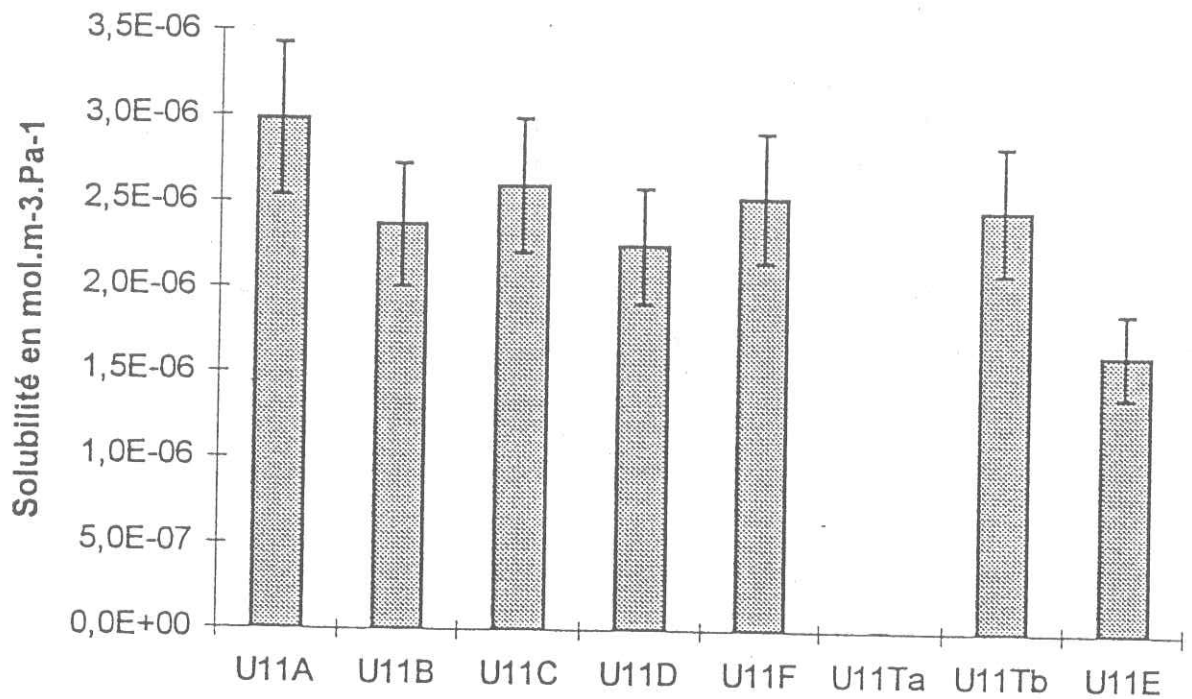


Figure [VII.1.13]: Comparaison de la solubilité à l'He à 25°C pour huit plaques de même référence type G11.

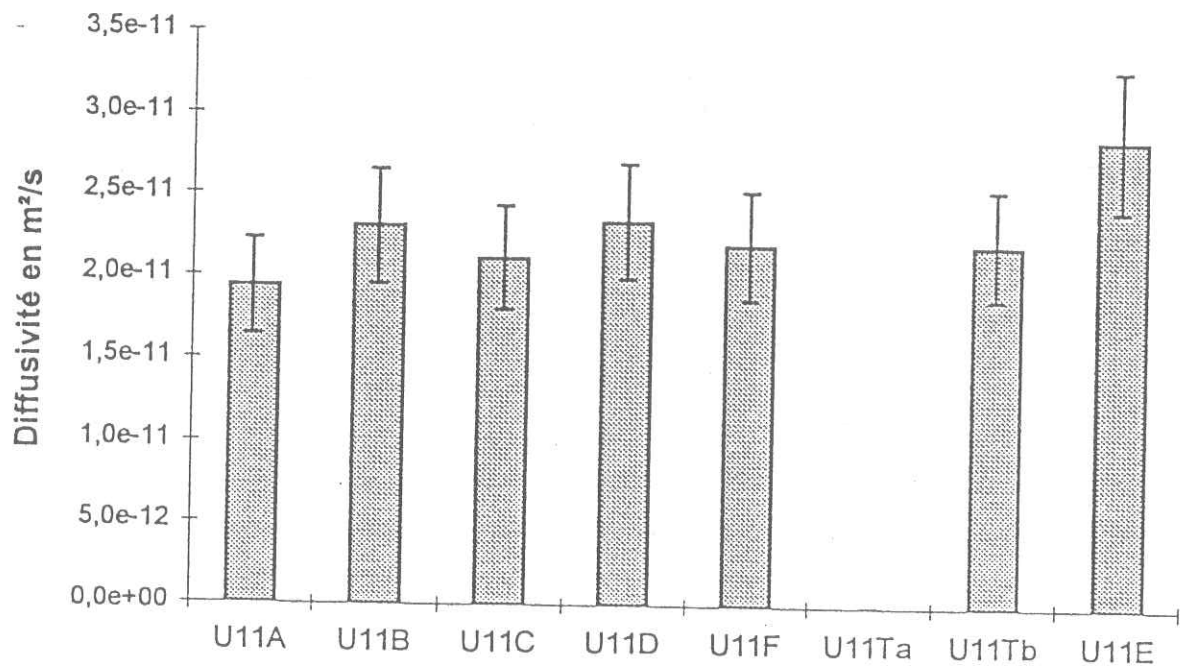


Figure [VII.1.14]: Comparaison de la diffusivité de l'He à 25°C pour huit plaques de même référence type G11.

#### 1.4. Influence de la température sur la perméabilité

La mesure de l'énergie de solvatation  $\Delta H_s$ , et des énergies d'activation  $E_D$  et  $E_p$ , nous renseignent sur l'évolution du processus de migration de l'hélium en fonction de la température. Plusieurs approches, présentées au chapitre I, utilisent cette énergie dans la modélisation microscopique des phénomènes.

A l'aide de plusieurs essais, réalisés à différentes températures, il est possible de calculer les différentes grandeurs caractéristiques en remarquant que:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{E_p}{RT} \quad [\text{VII.1.9}]$$

En traçant  $\ln(P) = f(1/T)$  on peut graphiquement déduire  $\ln(P_0)$  et  $E_p$ . A partir de l'expression complète du coefficient de perméabilité, il sera possible de prévoir la fuite d'hélium en régime permanent, pour une température quelconque.

Les résultats des essais sur l'échantillon U11C, à différentes températures, figurent dans le tableau [VII.1.3].

Températures en °C	1/(T+273) en K <sup>-1</sup>	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
-15	0,003876	2,6E-6	4,9E-12	1,3E-17
-10	0,003802	2.4e-6	6,6E-12	1,6E-17
25	0,003356	2.5e-6	2,2E-11	5,5E-17
35	0,003247	2.3e-6	3,0E-11	7,1E-17
45	0,003145	-	-	1,1E-16
80	0,002833	3.5e-6	1,E-10	3,4E-16

Tableau [VII.1.3]: Ensemble des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour l'He à 25°C relatifs aux essais réalisés sur l'échantillon U11C à différentes températures.

La figure [VII.1.15] représente graphiquement  $\ln(P)=f(1/T)$  et permet de calculer l'énergie d'activation de perméabilité  $E_p$ .

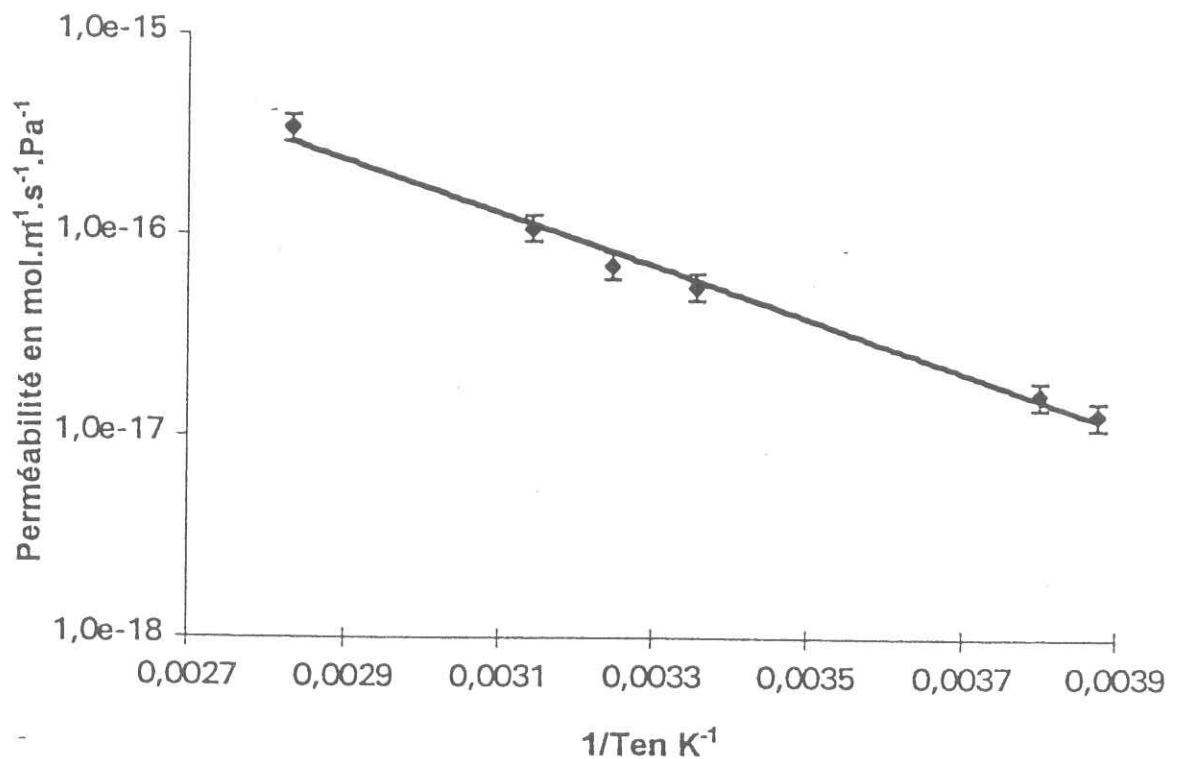


Figure [VII.1.15]: Variation de la perméabilité à l'He en fonction de l'inverse de la température sur l'échantillon U11C.

L'énergie d'activation  $E_p$ , calculée à l'aide de la pente de la droite, est de 25.3 KJ/mol. De manière identique, on peut représenter graphiquement  $S(1/T)$  et  $D(1/T)$  (figures [VII.1.16] et [VII.1.17]), et calculer les énergies  $\Delta H_s$  et  $E_D$ .



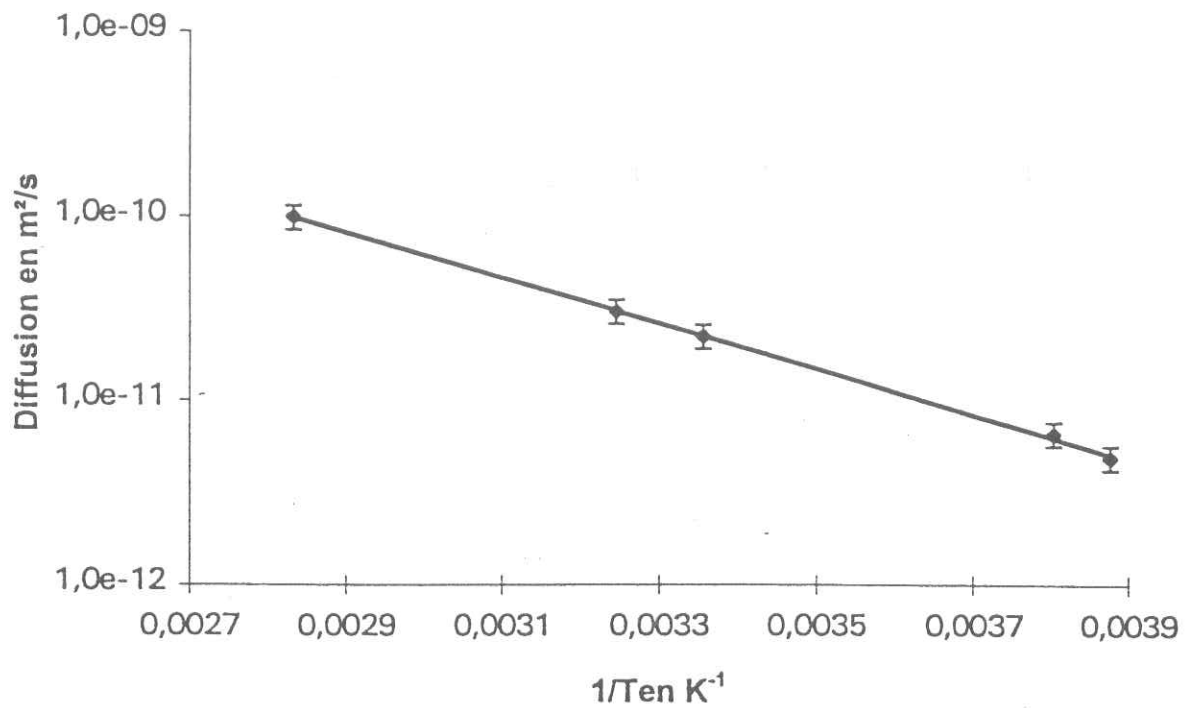


Figure [VII.1.16]: Evolution du coefficient de diffusion à l'He en fonction de l'inverse de la température.

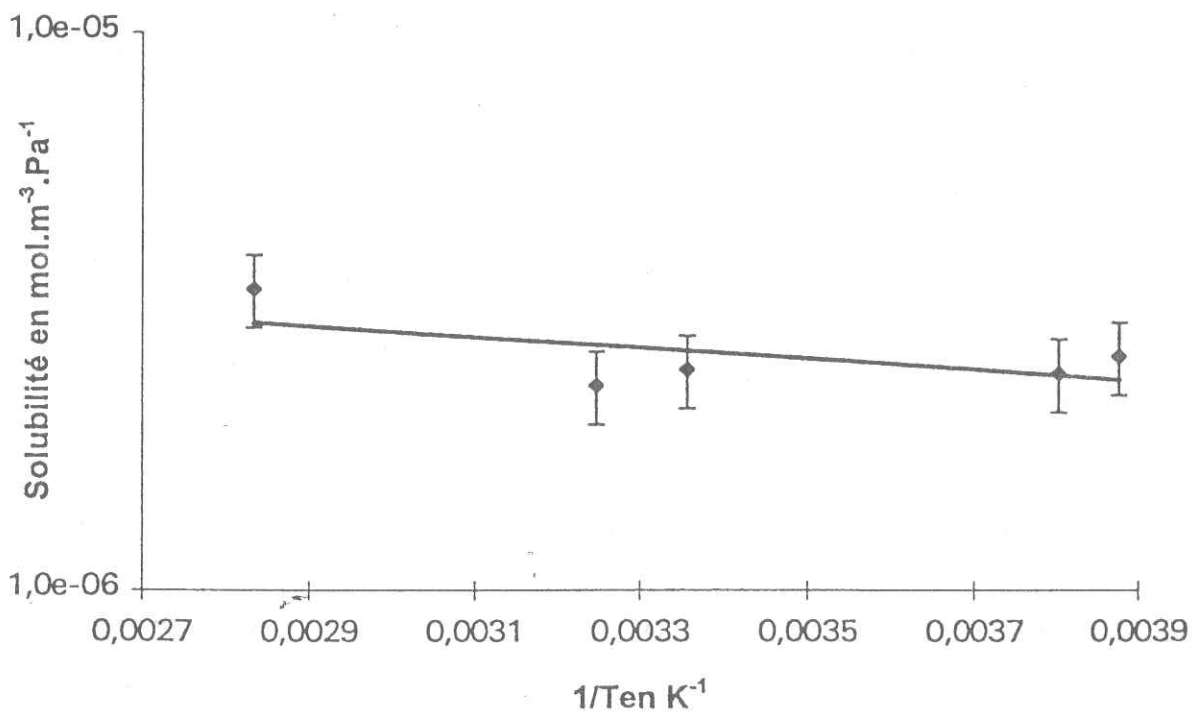


Figure [VII.1.17]: Evolution du coefficient de solubilité à l'He en fonction de l'inverse de la température.

On trouve à l'aide des pentes de ces deux courbes  $\Delta H_s = 1846$  J/mol et  $E_D = 23.6$  KJ/mol.

On peut aussi donner les expressions complètes de  $S(T)$ ,  $D(t)$  et  $P(T)$  à l'aide de l'exploitation de ces trois courbes (figures [VII.1.15-16-17]).

$$S(T) = 5.56e^{-6} \exp\left(\frac{-1846}{RT}\right) \quad [\text{VII.1.10}]$$

$$D(T) = 3.17e^{-7} \exp\left(\frac{-23632}{RT}\right) \quad [\text{VII.1.11}]$$

$$P(T) = 1.67e^{-12} \exp\left(\frac{-25328}{RT}\right) \quad [\text{VII.1.12}]$$

Les résultats exposés ici sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [101]. Ils confirment que la variation de perméabilité avec la température est principalement gouvernée par la diffusion, la solubilité de l'hélium n'étant que peu sensible aux variations de température. Celle-ci joue donc sur la vitesse de migration de l'hélium à l'intérieur du matériau et non sur la quantité de gaz qu'il contient. On remarquera que la somme des énergies de solvatation  $\Delta H_s$  et de diffusion  $E_D$  est bien égale à l'énergie de perméabilité  $E_p$ , à l'incertitude de mesure près.

Les équations [VII.1.10], [VII.1.11], [VII.1.12] établies sont très importantes pour l'évaluation des fuites d'hélium. Elles permettent par exemple de calculer la remontée de pression du vide inter-parois d'un Dewar (cf. Annexe A). On peut extrapoler ces équations à l'ensemble des composites à base de tissus et époxy pour des pourcentages massiques en verre voisins de 60%. A titre d'exemple on peut prévoir qu'une fuite est divisée par 100 si la température passe de la température ambiante à 200 K, et par  $10^{12}$  à 77 K. Ce résultat constitue une base de calcul pour l'utilisation des cryostats à basse température, puisqu'il permet de fixer

la température maximale d'utilisation au-delà de laquelle les fuites d'hélium deviennent trop importantes.

A titre de comparaison nous avons étudié l'évolution de la perméabilité en fonction de la température sur l'échantillon EP5052. Les résultats des mesures sont rapportés dans le tableau [VII.1.4]).

Températures	$1/(T+273)$ en $K^{-1}$	Perméabilité en $mol/(s.m.Pa)$
0,3	0,00365898	2,3E-16
10	0,00353357	3,2E-16
20	0,00341297	4,6E-16
25	0,0033557	5,5E-16
30	0,00330033	6,2E-16
35	0,00324675	7,3E-16
45	0,00314564	1,1E-15

Tableau [VII.1.4]: Ensemble des coefficients de perméabilité à l'He relatifs aux essais réalisés sur l'échantillon EP5052 à différentes températures.

La représentation graphique de l'ensemble des coefficients (figure [VII.1.18]) permet d'établir l'équation de P en fonction de la température.

$$P(T) = 8.63e^{-12} \exp\left(\frac{-23973}{RT}\right) \quad [VII.1.13]$$

Même si la résine utilisée pour l'échantillon U11C n'est pas strictement identique à la résine EP5052, elles font partie toutes deux d'une même famille très couramment utilisée pour la fabrication de composites structuraux. Ainsi nous avons rapproché les résultats obtenus avec la résine pure à ceux du composite U11C. On

constate que la différence entre les énergies d'activations est très faible (+5.6% pour le composite). On peut donc penser que, dans le composite, la présence des fibres ne modifie que très peu les mécanismes ayant lieu dans la résine. Les zones interfaciales n'ont donc pas d'effet sur la perméabilité à l'hélium des composites (du moins pas suffisamment pour être mis en évidence par nos mesures).

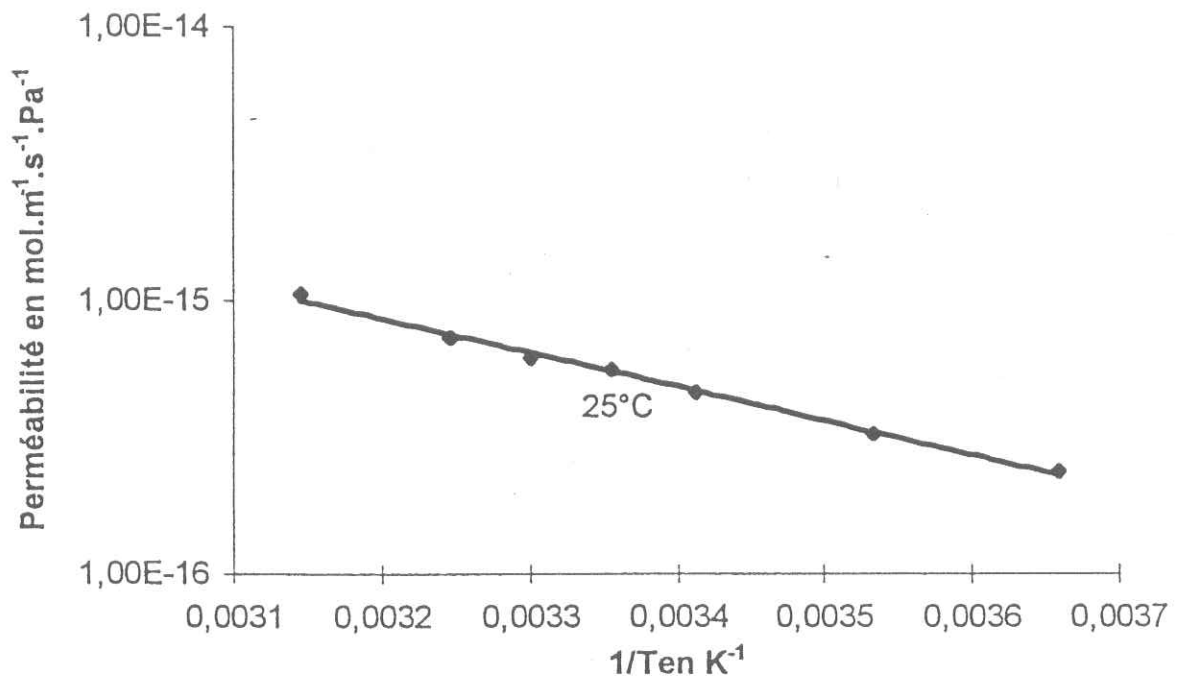


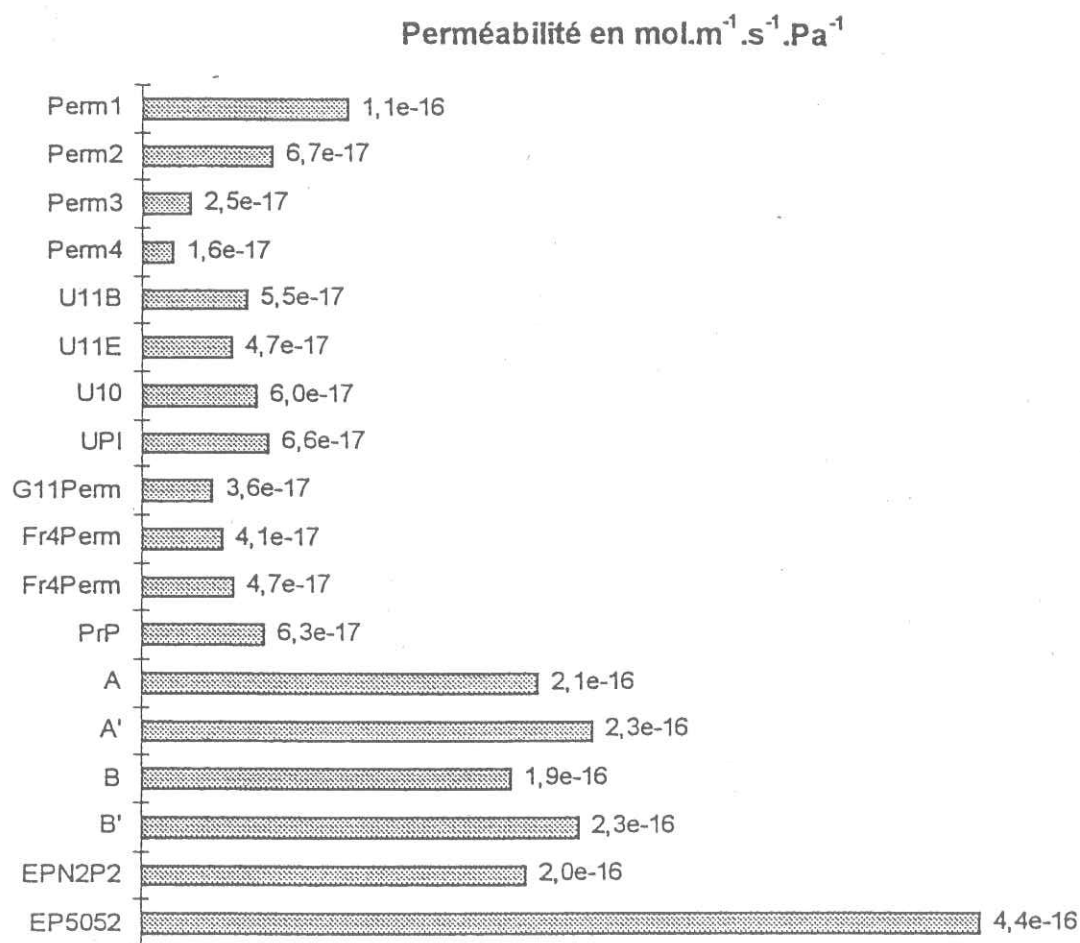
Figure [VII.1.18]: Variation de la perméabilité en fonction de l'inverse de la température sur l'échantillon EP5052.

### 1.5. Influence du type de matrice sur la perméabilité

La discussion est basée sur une analyse des résultats obtenus avec des produits standards. Elle ne résulte pas d'une étude spécifique des différentes matrices, mais constitue une première approche du sujet visant à situer son importance.

Les résultats des essais de perméabilité présentés dans les tableaux (V.I.7 et V.I.8), sont obtenus avec des composites pour lesquels aucune matrice n'a pu être testée seule. Deux types de résine époxydes ont cependant été utilisés pour l'étude des polymères. Les valeurs des différentes grandeurs

caractéristiques figurent dans le tableau [V.1.3]. On supposera celles-ci comme représentatives des valeurs que peuvent prendre les résines époxydes et elles serviront de base à la discussion sur l'influence des fibres de verre sur la perméabilité (paragraphe 1.7). La figure [VII.1.19] rassemble les coefficients de perméabilité de tous les composites testés ainsi que des deux résines époxydes.



**Figure [VII.1.19]:** Comparaison de la perméabilité à l'He à 25°C de différents composites.

On constate que pour l'ensemble des composites commerciaux testés, la perméabilité se situe entre  $10^{-16}$  et  $10^{-17}$   $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs fournies par Brydges et al. [63], Evans [69]. Les composites artisanaux (A et B) possèdent des valeurs intermédiaires de  $2.10^{-16}$   $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ , alors que les résines standard non chargées, représentées par EP5052, ont des valeurs proches de  $5.10^{-16}$   $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . On constate que pour les produits commerciaux, malgré la différence des résines utilisées, les valeurs des coefficients

de perméabilité sont très proches. L'écart entre les résultats concernant ces composites et ceux concernant nos réalisations, provient principalement du taux de verre. Nous aborderons cette discussion dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne les résines utilisées dans ces composites, cette brève comparaison montre que pour des produits de grande diffusion (résines type DGEBA) la variation de perméabilité d'une résine à l'autre n'est pas suffisante pour influencer la perméabilité. On peut donc émettre l'hypothèse, que c'est principalement le taux de verre qui gouverne leur perméabilité. Cette hypothèse n'est vérifiée que pour les différentes résines utilisées dans nos échantillons et avec des composites à base de tissu stratifié. On peut signaler que Rey [50] montre que l'amélioration de la perméabilité des résines époxydes améliore la perméabilité des composites.

On notera que les résultats obtenus sur l'échantillon UPI, qui est un composite à matrice polyimide, sont semblables à ceux des composites époxy/verre possédant un taux de verre équivalent.

### 1.6. Influence du taux de porosité

On discutera, dans ce paragraphe, de la porosité "non débouchante" (figure [VII.1.20] cas (a)) et non de la porosité "débouchante" (cas (b)).

Dans le cas (a), les vides (porosités) sont remplis par l'hélium après diffusion dans le matériau, alors que dans le cas (b), l'hélium remplit instantanément la zone hachurée du côté de la haute pression d'hélium. Ce cas s'apparente à une diminution de l'épaisseur que doit parcourir le gaz, et à une augmentation de la surface de l'échantillon.

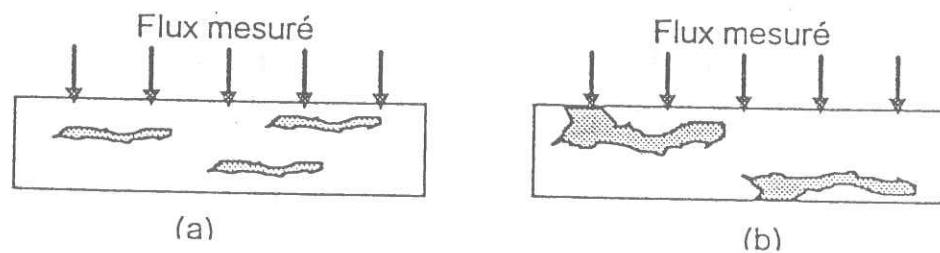


Figure [VII.1.20]: Schémas des types de porosité. (a) porosité "non débouchante", (b) porosité "débouchante".

Pour calculer le taux de porosité, il faut connaître avec précision la densité des résines utilisées. Or nous ne disposons d'aucune d'entre elles pour effectuer nos mesures. De plus, la porosité de ces produits est donnée comme étant très faible par leurs fabricants (inférieure à 2%), ce qui interdit les calculs approximatifs. Cependant, nous avons abordé le sujet grâce à la modélisation par éléments finis.

La première approche intuitive pour modéliser la porosité, est de considérer qu'elle est équivalente à une diminution de l'épaisseur. Avec cette hypothèse, le taux de vide (porosité) dans le matériau induit une augmentation de la fuite en régime stationnaire, ce qui est vérifiée expérimentalement. La loi donnant l'évolution de la fuite en fonction du taux de vide, n'est cependant pas directe. Nous allons montrer que cette approche n'est, de plus, pas satisfaisante pour expliquer la modification des phénomènes transitoires.

En représentant la porosité par des lacunes de matière, (figure [VII.1.20] cas (a)), nous avons effectué une première approche de la modélisation, à l'aide du code de calcul. On peut penser que la taille de ces lacunes, et leur distribution dans l'échantillon ont une influence importante sur le flux final. Ainsi, les calculs seront faits avec des bulles d'environ 0.5, 1 et 2% de la taille de l'échantillon, et avec une distribution aléatoire. La figure [VII.1.21] représente un maillage possible, d'un échantillon comportant 14% de porosité.

Pour effectuer le calcul, on relie le comportement des lacunes, vis à vis du transport de gaz, à l'équation que résout le code. Nous avons vu que la solubilité correspondait à une quantité de gaz (mol) dans un certain volume de matière ( $m^3$ ) sous une certaine pression (Pa). Nous allons considérer que dans les lacunes, la pression en hélium est nulle au début de l'expérience, et qu'elle varie uniformément par la suite (pas de gradient de pression). On définit une certaine solubilité, en supposant que dans les lacunes le gaz suit la loi des gaz parfaits. On écrit qu'elle dépend, comme dans le reste du matériau, du nombre de mol ( $n$ ) de la pression ( $p$ ) et de son volume  $V$ . Elle s'exprime donc par:

$$S = \frac{n}{p \cdot v} = \frac{1}{R \cdot T}$$



Pour une température de 25°C,  $R = 8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , et la solubilité de la bulle  $S = 4.04\text{e}^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ .

A l'aide de cette expression, on introduit le comportement du gaz dans les lacunes, et plus généralement de toutes les porosités ou discontinuités de matière, au sein d'un échantillon.

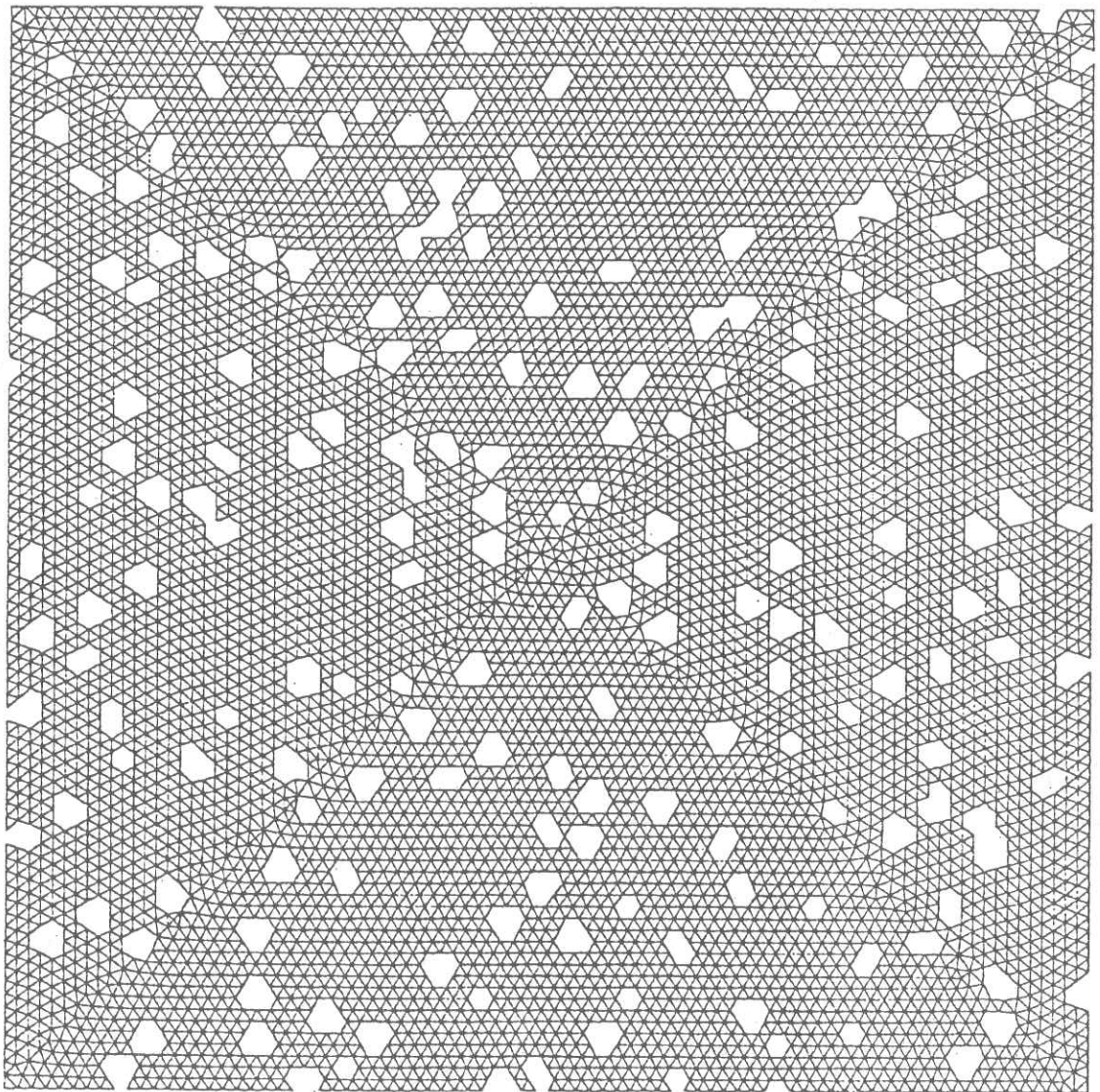


Figure [VII.1.21]: Maillage d'un échantillon présentant 14.1% de porosité

La figure [VII.1.22] représente deux courbes théoriques, pour un matériau de référence, ne possédant aucune porosité, et pour un matériau ayant 14% de porosité. On constate que la fuite en régime stationnaire est plus importante pour le matériau poreux, et que l'établissement du régime permanent est plus long. La présence de vide augmente la solubilité du matériau ainsi que la perméabilité puisque le flux asymptotique est supérieur. On montre qu'il existe un paradoxe dans l'interprétation de la diffusion. Pour le cas du matériau non homogène, le temps d'établissement du flux est plus long, ce qui correspond à une diminution du coefficient de diffusion (cf. équ.[I.12]), or l'hypothèse la plus simple est de considérer que la migration est plus rapide puisqu'il existe des zones, dans le matériau, où le gaz ne migre plus dans la matière..

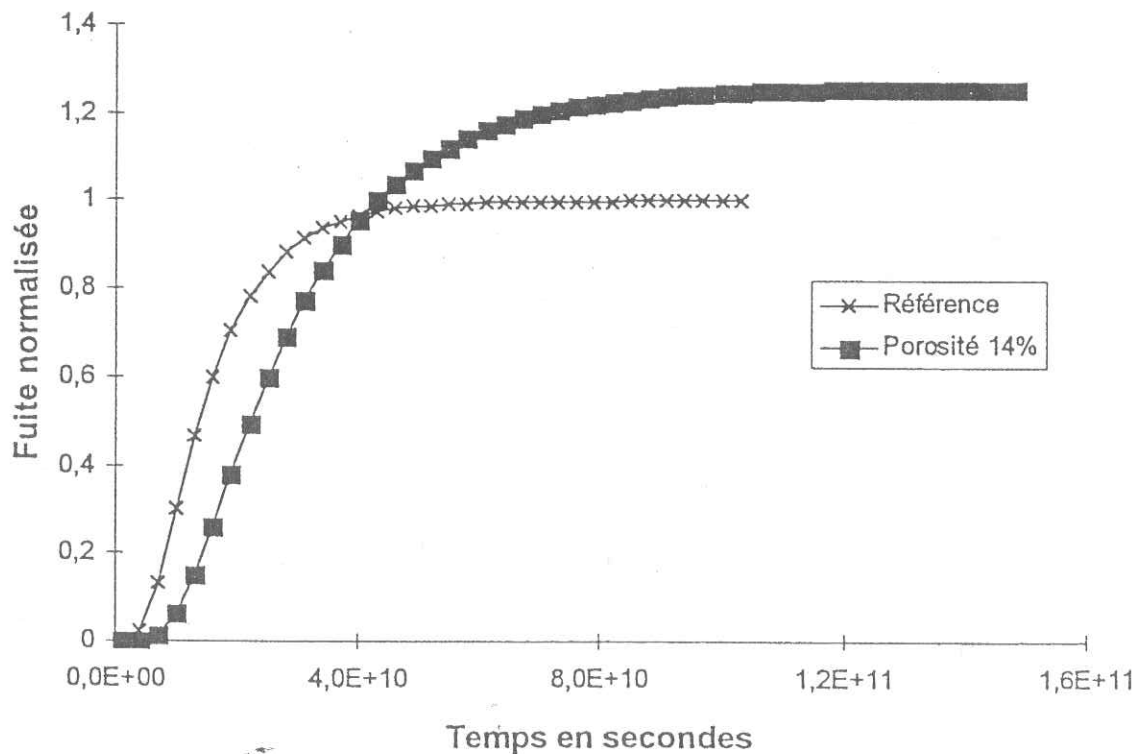
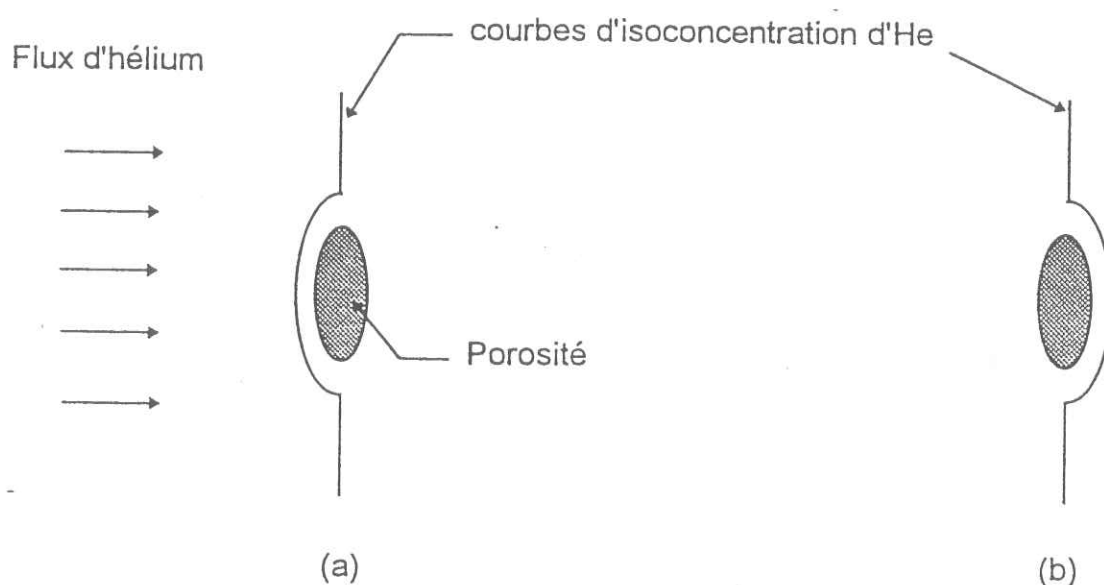


Figure [VII.1.22]: Comparaison des fuites entre un matériau ayant un taux de porosité de 14% et un matériau homogène.

Les courbes de la figure [VII.1.22] montrent qu'il est faux de considérer que la porosité revient à diminuer l'épaisseur de l'échantillon. En fait, les surfaces d'isoconcentration en hélium, dans le matériau, sont perturbées par la présence des lacunes (figure [VII.1.23]). En régime transitoire, (cas (a)) la lacune se comporte comme un "puits", et à pour effet d'appauvrir les zones périphériques en hélium, alors qu'en régime permanent (cas (b)), les lacunes se comportent comme des "sources" d'hélium.



**Figure [VII.1.23]:** Effet d'un vide de matière sur la concentration d'hélium dans le matériau en fonction du temps. Cas (a): Régime transitoire. Cas (b): Régime permanent.

Si la taille des lacunes reste faible par rapport aux dimensions de l'échantillon, elles ne perturbent pas suffisamment le gradient de pression et le comportement du matériau suit la loi de Fick. Il est donc toujours possible de déduire un coefficient de solubilité et un coefficient de diffusion. Si par contre, leur taille est

trop importante, il existera une corrélation entre la distribution des bulles et la fuite d'hélium.

Ainsi, la porosité joue un rôle important sur la perméabilité des matériaux, et sur les temps d'établissement du flux asymptotique. Elle augmente la solubilité qui modifie les temps de migration de l'hélium entraînant une diminution du coefficient D.

Nous avons établi la courbe de l'évolution du flux asymptotique (fuite en régime stationnaire), en fonction du taux de vide dans le matériau (Figure [VII.1.24]). Elle résulte de plusieurs séries de calcul pour des taux de porosité compris entre 1 et 15%. Cette courbe établie avec plusieurs tailles de lacunes et plusieurs distributions aléatoires, permet d'évaluer l'augmentation de la fuite à partir du taux de porosité d'un matériau. L'équation de la courbe, pour des taux variant de 0 à 15%, est la suivante:

$$y = 1 + 2,23 \cdot 10^{-2} x + 6,39 \cdot 10^{-4} x^2$$

Avec: y le rapport des fuites en régime stationnaire, entre le matériau avec et sans porosité.

x le taux de porosité en %.

Une des applications possibles de la modélisation des volumes vides dans le matériau, est le calcul de la porosité des composites.

On peut exprimer la solubilité globale  $S_c$  comme la somme de la solubilité du vide  $S_{vide}$  et de la solubilité dans le matériau  $S_m$ , pondérée des taux, de vide ( $x_{vide}$ ) et de résine ( $1-x_{vide}$ ).

$$S_c = x_{vide} \cdot S_{vide} + (1-x_{vide}) \cdot S_m$$

De cette équation on déduit  $x_{vide}$  :

$$x_{vide} = \frac{S_c - S_m}{S_{vide} - S_m}$$

Cette approche particulière, permet de calculer, de manière non destructive, la porosité d'un composite à l'aide de sa solubilité à l'hélium, de son taux de fibre, et de la solubilité de sa résine. On montre que pour la solubilité il existe une approche simple de la modélisation, alors que pour la diffusion ou la perméabilité l'approche est beaucoup plus complexe. Lee et al. [102] ont montré que pour les transferts de chaleur dans des milieux hétérogènes, la modélisation mathématique de la conductibilité thermique (équivalente à notre perméabilité), est bien plus lourde qu'une simple réduction d'épaisseur de l'échantillon.

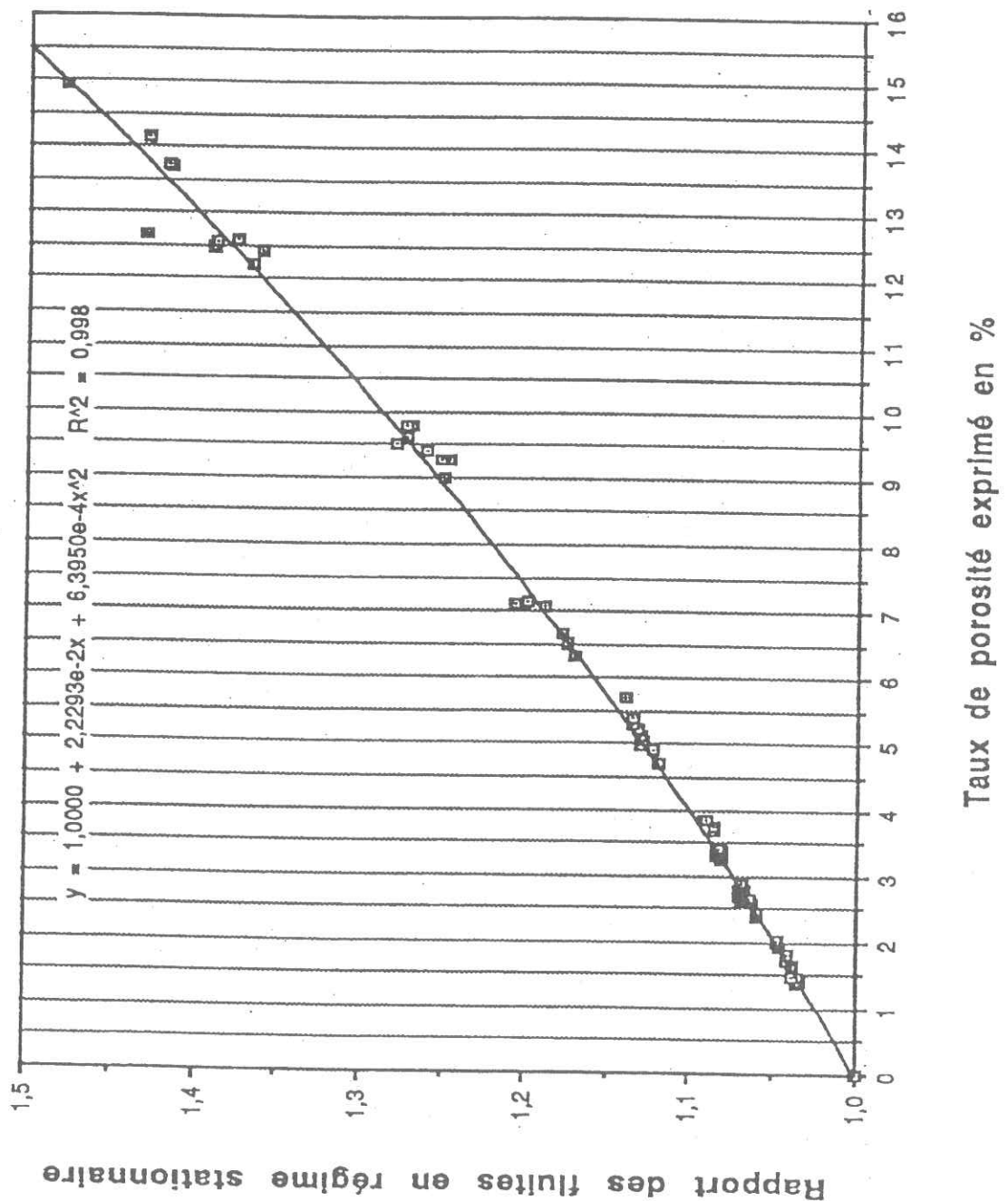


Figure [VII.1.24]: Evolution de la fuite en régime stationnaire, en fonction du taux de vide dans le matériau.

### 1.7. Influence du taux de verre sur la perméabilité des composites

Les mesures de taux massique de verre sont rapportées dans le tableau [V.I.8]. Les quatre échantillons référencés *Perm* sont réalisés suivant le même procédé, avec les mêmes constituants (résine et verre). Ils permettent l'étude de l'influence du tissu de verre sur la perméabilité des résines.

En prenant une masse volumique du verre égale à  $2.55 \text{ g/cm}^3$ , on peut calculer le taux volumique de fibres. Les valeurs varient de 25% pour *Perm 1* à 65% pour *Perm 4*. De manière générale, en supposant que la porosité est toujours négligeable sur ce type de produit (composites industriels), le taux volumique de verre se déduit du taux massique.

Les figures [VII.1.25], [VII.1.26] et [VII.1.27] représentent l'évolution de la diffusion, de la solubilité et de la perméabilité en fonction du taux volumique de verre.

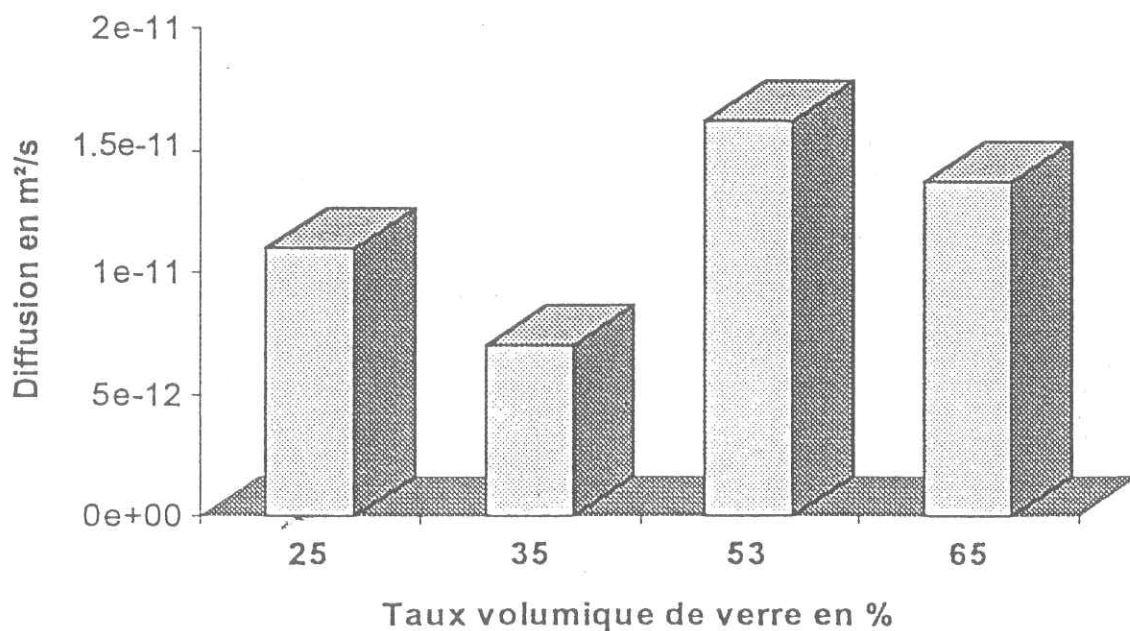


Figure [VII.1.25]: Evolution de la diffusion de l'He en fonction du taux volumique de verre. Mesures réalisées sur les échantillons *Perm* à 25°C.



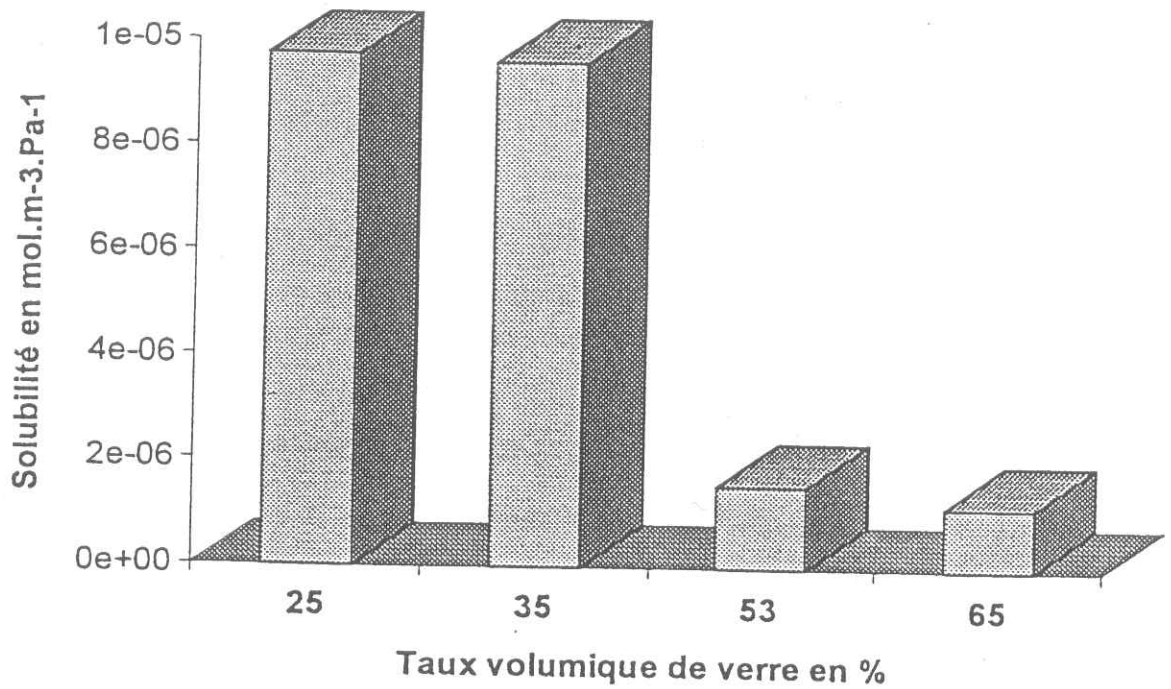


Figure [VII.1.26]: Evolution de la solubilité à l'He en fonction du taux volumique de verre. Mesures réalisées sur les échantillons Perm à 25°C.

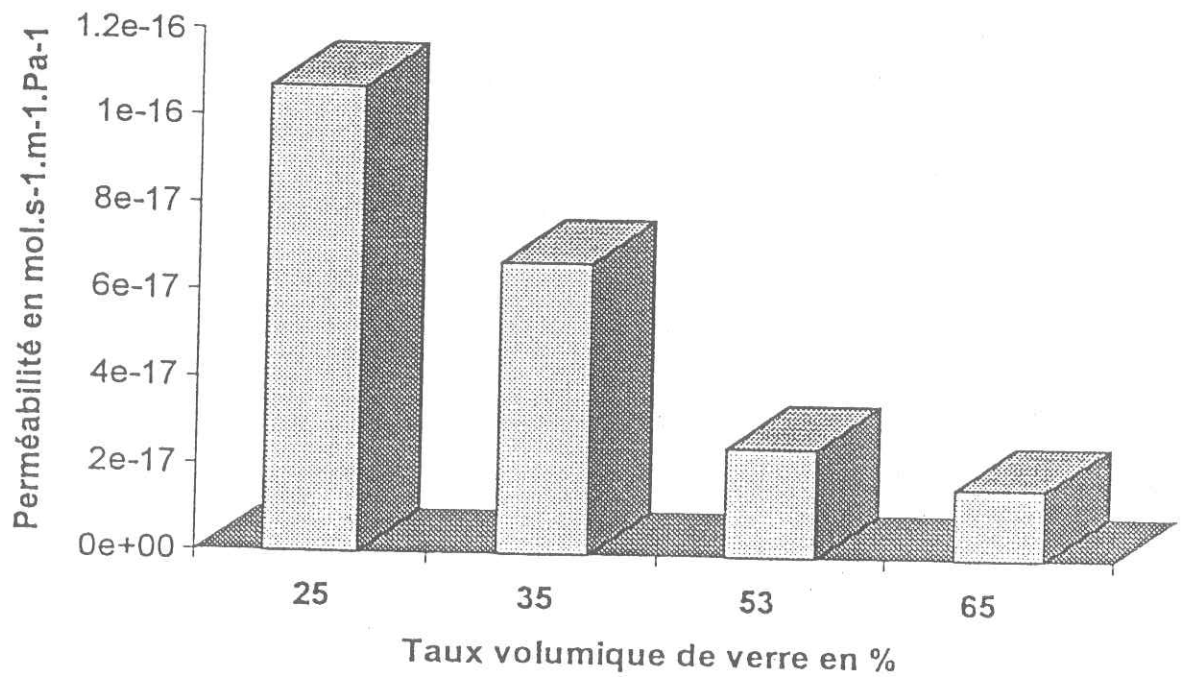


Figure [VII.1.27]: Evolution de la perméabilité à l'He en fonction du taux volumique de verre. Mesures réalisées sur les échantillons Perm à 25°C.



La modélisation (équ.[I.21], [I.22]) prévoit un comportement linéaire décroissant avec le taux de verre aussi bien pour la solubilité que pour la diffusion. La figure [VII.1.25] montre que ce n'est pas le cas pour la diffusion, puisque les coefficients, pour perm 3 et perm 4, sont supérieurs aux coefficients de perm 1 et perm 2. Il semble, que les deux matériaux les moins chargés, présentent un comportement différent des deux autres. Pour la solubilité (figure [VII.1.26]), si la variation est en accord avec la loi, elle n'est toutefois pas linéaire. Il semble donc que cette modélisation ne soit pas satisfaisante pour rendre compte du comportement des matériaux. La figure [VII.1.28] représente les fuites mesurées sur les quatre échantillons *Perm*. On constate que pour Perm 1 et 2 le temps d'établissement de la fuite est plus long, ce qui s'interprète comme une diffusion plus faible de l'hélium dans ces deux échantillons.

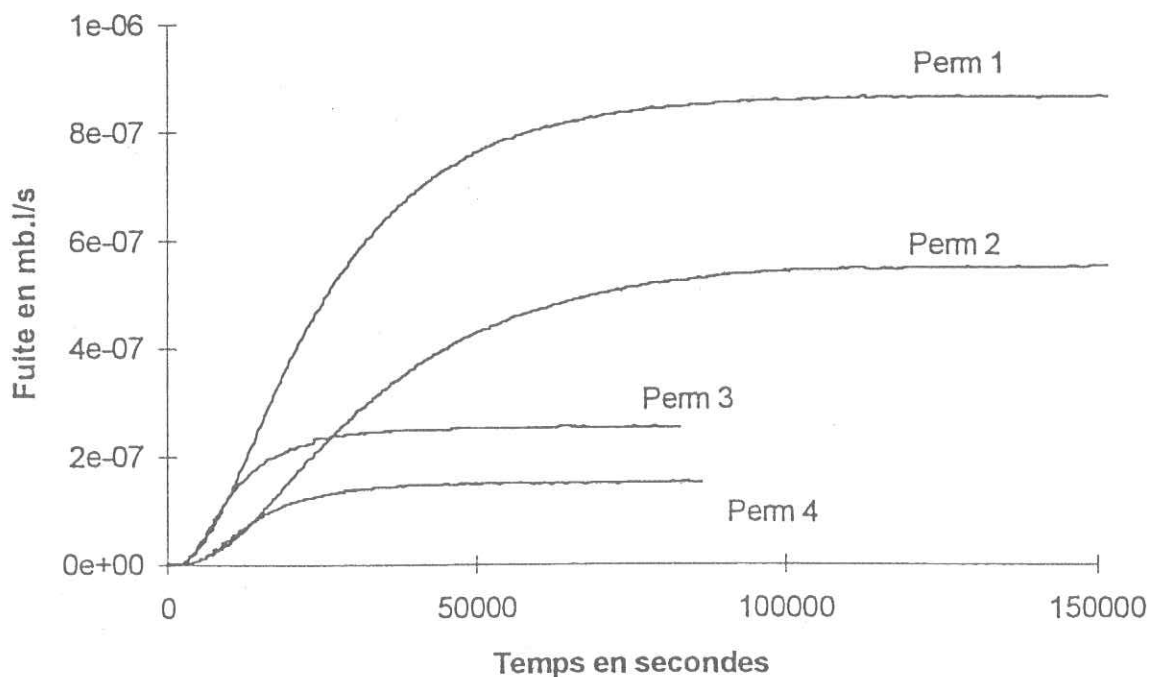


Figure [VII.1.28]: Courbes des essais de perméabilité réalisées à 25°C sous 1016 mb d'hélium, pour l'ensemble des échantillons *perm*.

Une des explications proposées, est que le taux de porosité des échantillons perm 1 et perm 2 n'est pas nul. Dans ce cas, comme on l'a exposé au paragraphe I.6, la solubilité est augmentée tandis que la diffusion est diminuée.

Pour poursuivre cette discussion il faut maintenant s'intéresser à la validité des lois présentées au chapitre I. On rappelle les équations [I.21] et [I.22]:

$$\text{Equation [I.21]:} \quad D = D_0 (1-x_v)$$

$$\text{Equations [I.22]:} \quad S = S_0 (1-x_v)$$

Avec  $x_v$  le taux volumique de verre, et  $S_0$  et  $D_0$  les coefficients de la résine sans verre.

En ce qui concerne la diffusion, l'équation traduit le fait que le volume de verre réduit proportionnellement  $D$ . Pour montrer que cette loi est trop simple, on a schématisé deux échantillons (figure [VII.1.29]) possédant le même taux de verre (zone hachurée).

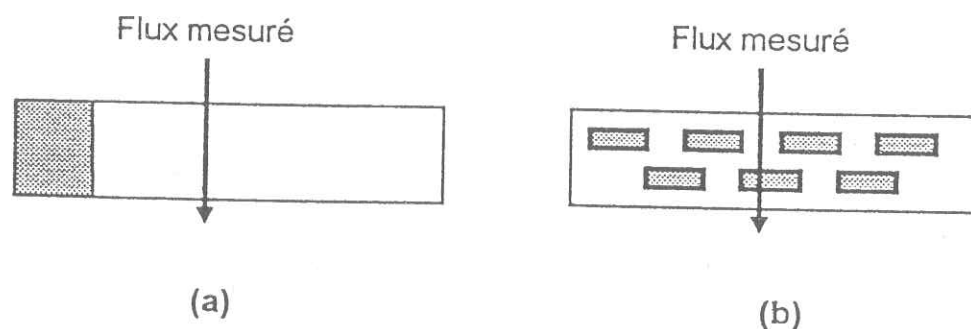


Figure [VII.1.29]: Représentations schématiques des possibilités d'arrangement du verre dans un composite.

Le cas (a) correspond au cas limite où le verre réduit simplement la surface de perméabilité. Il n'a aucune influence sur la vitesse de migration de l'hélium dans le reste du matériau (résine représentée par la zone non hachurée). Le coefficient  $D$  calculé sur un échantillon de ce type sera identique au coefficient calculé avec la

résine pure. Par contre dans le cas (b), on constate que lors de sa migration l'hélium doit "contourner" le verre. Cette augmentation de trajet rend le passage à travers l'échantillon plus long, et cela à une influence sur la valeur du coefficient de diffusion (diminution de  $D$ ). C'est en fait l'épaisseur équivalente qui est augmentée et non le coefficient de diffusion.

En ce qui concerne la solubilité, la notion de volume est présente dans sa définition, puisqu'elle est définie comme la quantité de gaz qu'emmagasine un volume unité de matériau, pour une pression donnée. L'équation [I.22] traduit la diminution qu'entraîne le volume de verre sur la solubilité de l'échantillon. Nous avons donc utilisé cette expression pour calculer la solubilité  $S_0$  de la résine pure des composites. Ce calcul (tableau [VII.1.5]) est fait avec les valeurs mesurées sur les échantillons perm 3 et perm 4.

ECHANTILLONS	SOLUBILITE $S_0$ en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)
Perm 3	3,28e-6
Perm 4	3,32e-6
Moyenne	3.3e-6

Tableau [VII.1.5]: Calcul de la solubilité propre de la résine utilisée pour la réalisation des échantillons perm.

A l'aide de la valeur moyenne ( $S_0 = 3.3e^{-6}$  mol/(m<sup>3</sup>.Pa)), on peut évaluer les valeurs de solubilité de perm 1 et perm 2, et, en utilisant l'approche présentée au paragraphe 1.6, calculer leur taux de porosité (cf. Tableau [VII.1.6]).

ECHANTILLONS	SOLUBILITE en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	TAUX DE VIDE en %
Perm 1	2,5e-6	1.8
Perm 2	2,1e-6	1.85

Tableau [VII.1.6]: Calcul de la solubilité et du taux de vide des échantillons perm 1 et perm 2.

Pour illustrer l'influence du taux de porosité, nous avons représenté (figure [VII.1.30]) le graphique de la figure [VII.1.26] avec les nouvelles valeurs de solubilité calculées (tableau [VII.1.6]). C'est la porosité qui est responsable de la différence des valeurs pour les échantillons à 25 et 35% de taux de verre.

On rappelle qu'on a choisi les échantillons Perm 3 et Perm 4 comme référence avec zéro pour-cent de porosité. En supposant qu'ils possèdent, en fait, la porosité minimale généralement atteinte avec ces matériaux, à savoir environ 2%, les taux, pour 25 et 35%, se déduisent par une simple addition. Ainsi on estime que le taux de porosité est d'environ 4% pour les échantillons Perm 1 et 2.

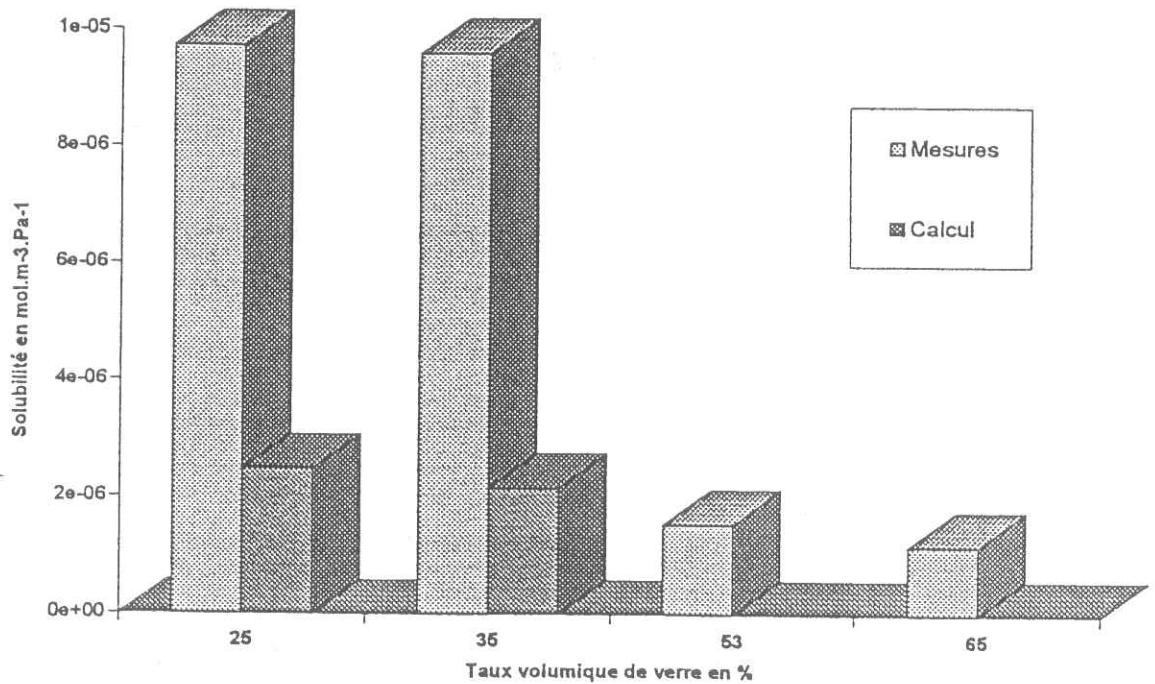


Figure [VII.1.30]: Comparaison entre le calcul (équ. [I.22]) et les mesures de la solubilité des échantillons Perm. ( $S_0 = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ).

Au chapitre 1.6 nous avons abordé l'influence de la porosité sur la perméabilité. A l'aide de l'expression établie, donnant l'évolution de la fuite à l'infini en fonction du taux de vide, nous allons calculer les nouveaux coefficients des échantillons Perm 1 et perm 2 sans porosité.

Nous avons représenté sur la figure [VII.1.31] les coefficients de perméabilité mesurés et calculés.

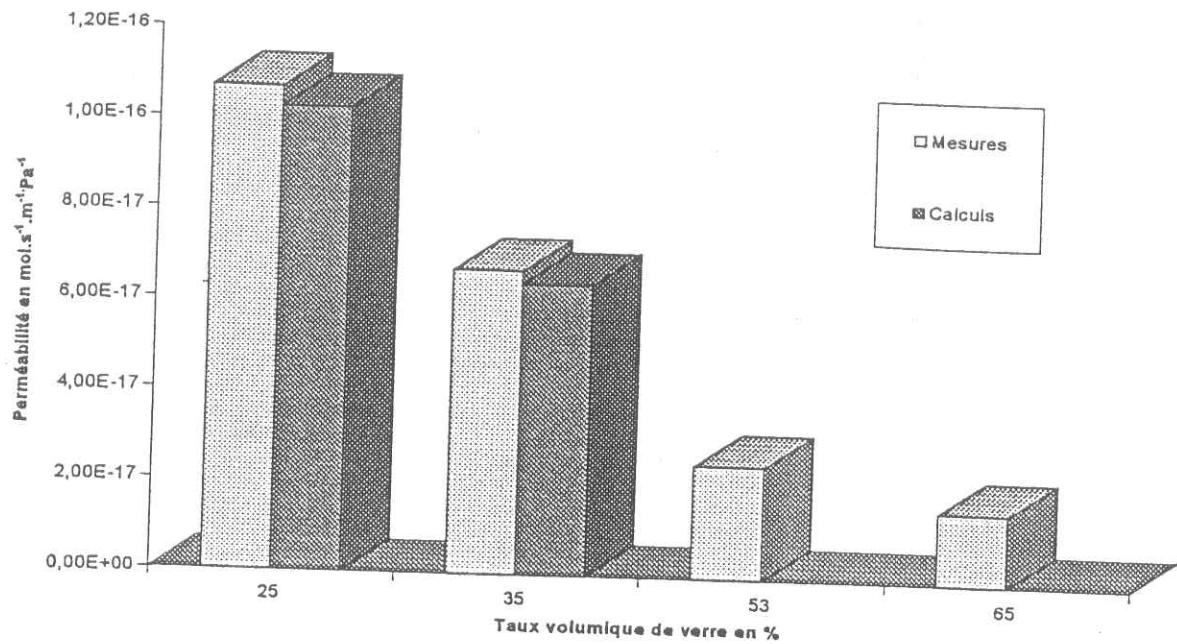


Figure [VII.1.31]: Comparaison entre le calcul et les mesures de la perméabilité des échantillons Perm.

On constate que les nouvelles valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs mesurées, et que compte tenu de l'erreur de mesure ( $\pm 15\%$ ) le profil de la courbe du comportement de la perméabilité en fonction du taux de verre n'est pas modifié (figure [VII.1.31]).

A l'aide des nouvelles valeurs de solubilité et de perméabilité, on calcule les valeurs des coefficients de diffusion. La figure [VII.1.33] représente les coefficients mesurés et calculés sur les échantillons Perm.

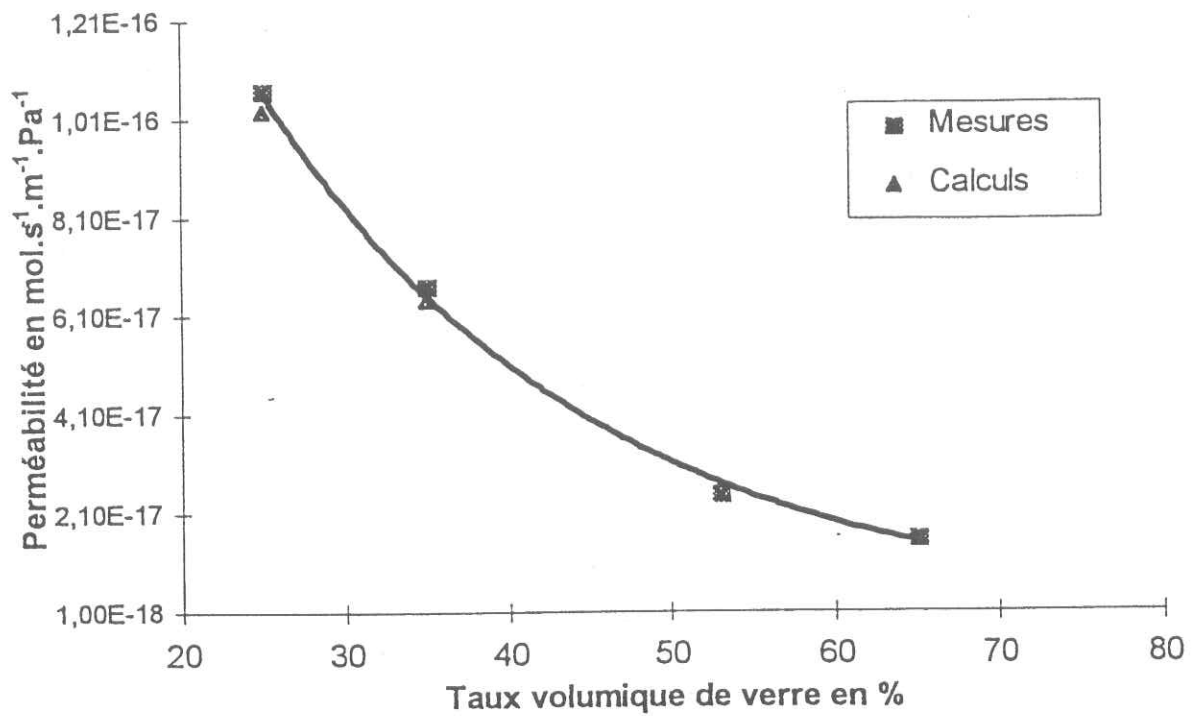


Figure [VII.1.32]: Profil de l'évolution de la perméabilité en fonction du taux de verre. Echantillons Perm.

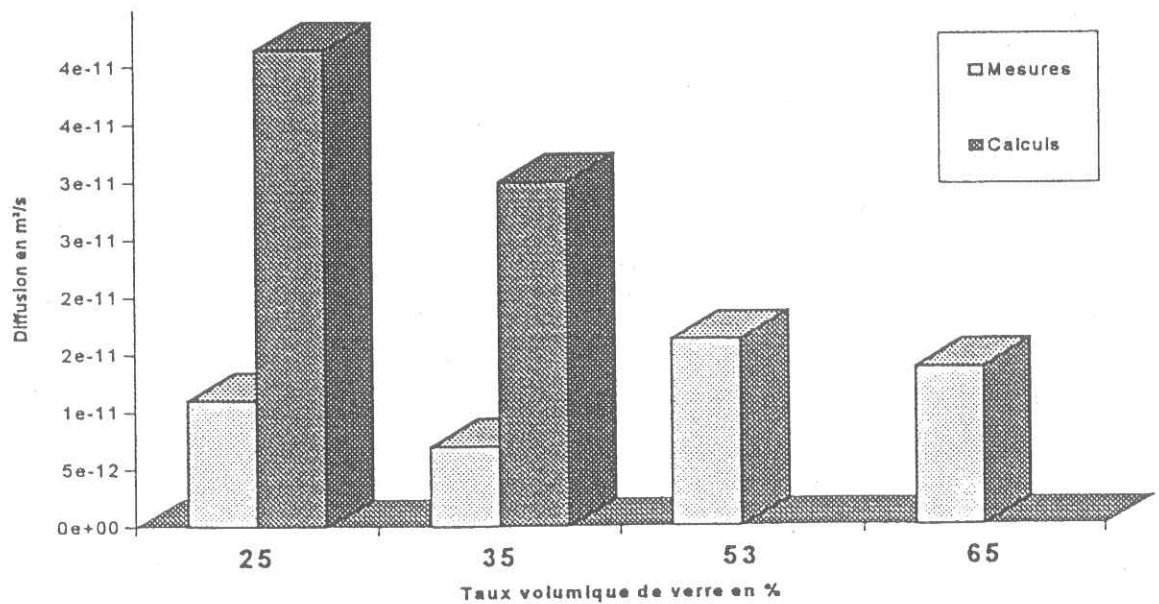


Figure [VII.1.33]: Comparaison entre le calcul et les mesures de la diffusion des échantillons Perm.

En appliquant les lois de comportement de la perméabilité en fonction du taux de verre, présentée au chapitre I (équation [I.23]:  $P = P_0 (1 - x_v)^2$ ), il doit être possible de déduire la perméabilité de la résine seule. Nos quatre composites étant réalisés avec la même résine, dans les mêmes conditions opératoires, les valeurs devraient être proches les unes des autres. Les résultats de ce calcul, qui figurent dans le tableau [VI.II.6], montrent une dispersion de  $\pm 30\%$  par rapport à la valeur moyenne égale à  $1,48 \cdot 10^{-16}$  mol/(s.m.Pa) Cette valeur est, de plus, une des plus basses mesurées sur les résines époxydes.

Réf.	Taux volumique de verre en %	VALEURS DE $P_0$
Perm1	25	1,9E-16
Perm2	35	1,6E-16
Perm3	53	1,1E-16
Perm4	65	1,3E-16

**Tableau [VII.1.7]:** *Calculs de la valeur intrinsèque de la perméabilité ( $P_0$ ) de la résine époxyde utilisée pour la fabrication des échantillons Perm. Application de l'équation [I.23].*

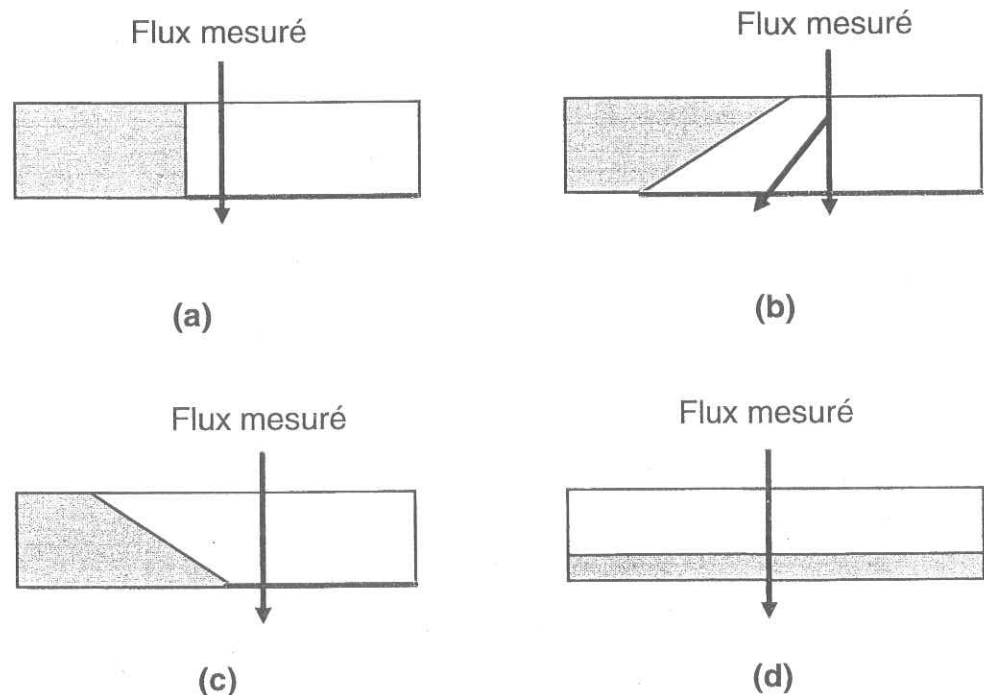
Ces résultats montrent qu'il n'est pas possible de modéliser simplement la perméabilité de matériaux hétérogènes, comme les composites. Le modèle proposé suppose le verre étanche, ce qui est vrai comparativement à la résine, et revient à réduire la surface de diffusion.

La figure [VII.1.34] permet d'approcher de manière qualitative l'effet du verre sur la perméabilité. On montre, que le flux d'hélium est diminué par l'augmentation du parcours (cf. figure [VII.1.29], mais aussi qu'il dépend de la surface de verre que doit franchir le gaz. Cette discussion met en avant l'importance du verre en tant que barrière, et non plus en tant qu'obstacle à contourner.



On définit la "surface de sortie" comme étant la surface à travers laquelle sort l'hélium du matériau. Sur notre schéma, elle est représentée par un trait vert. On a choisi pour cette discussion quatre cas où le taux volumique de verre (zone hachurée) est identique. Dans le premier cas (a) le verre ne modifie qu'une partie du flux de gaz. Il n'a pas d'effet sur la résine (zone non hachurée), et la courbe de fuite se déduit de la courbe du matériau sans verre, en divisant le flux par le rapport de la surface de sortie à la surface totale.

Dans le cas (b), avec la même quantité de verre, la fuite va dépendre de la "surface de sortie" et non pas du volume de verre. Dans ce cas intervient la migration du gaz de manière transversale. Il existe dans le matériau une composante perpendiculaire au flux principal. Le gradient de pression, moteur de la diffusion, autorise les flux représentés par la flèche bleue. Dans le cas (c) on a changé le sens du flux par rapport au cas (b). La "surface de sortie" est maintenant plus faible, ce qui entraîne une fuite inférieure au cas (b). Enfin, le cas (d) où le verre constitue une barrière complète, que le gaz doit impérativement franchir pour sortir du matériau.



**Figure [VII.1.34]:** Comparaison schématique du flux d'hélium pour quatre cas d'arrangement de verre. Taux de verre identiques.

A l'aide de ces cas très simples, on montre qu'il ne suffit pas de connaître le volume de verre pour évaluer la fuite. Le paramètre important dans cette représentation schématique apparaît être la surface de sortie. En effet on montre expérimentalement que si on diminue la surface de moitié, le flux mesuré est divisé par deux. La limite de cette approche est donnée par la valeur du verre utilisé. Les conclusions de cette discussion, sont que le verre doit être, si possible, le plus régulièrement réparti sur une couche. On peut imaginer qu'un composite, ayant une dernière couche de tissus très faiblement imprégnée, constituant une sorte de zone dense de verre, aurait une perméabilité plus faible qu'un composite dont toute la surface apparente serait une surface de sortie pour l'hélium...

Les lois permettant de calculer la diffusion et la perméabilité n'étant pas satisfaisantes, nous avons rassemblé l'ensemble des mesures effectuées sur nos échantillons, afin de déduire une loi empirique de comportement. Celle-ci sera établie pour des composites à base de tissus de verre et résine époxy.

La figure [VII.1.35] représente l'évolution de la perméabilité en fonction du taux massique de verre de l'ensemble des échantillons testés. On a représenté en vert les valeurs des quatre échantillons *Perm.* La courbe interpolée est une approximation exponentielle. Elle indique que l'apport de verre dans un composite a un effet sur la perméabilité. La représentation graphique logarithmique, présentée sur la figure [VII.1.36], permet de calculer la pente et l'ordonnée à l'origine nécessaire pour établir l'équation de la perméabilité en fonction du taux de verre.

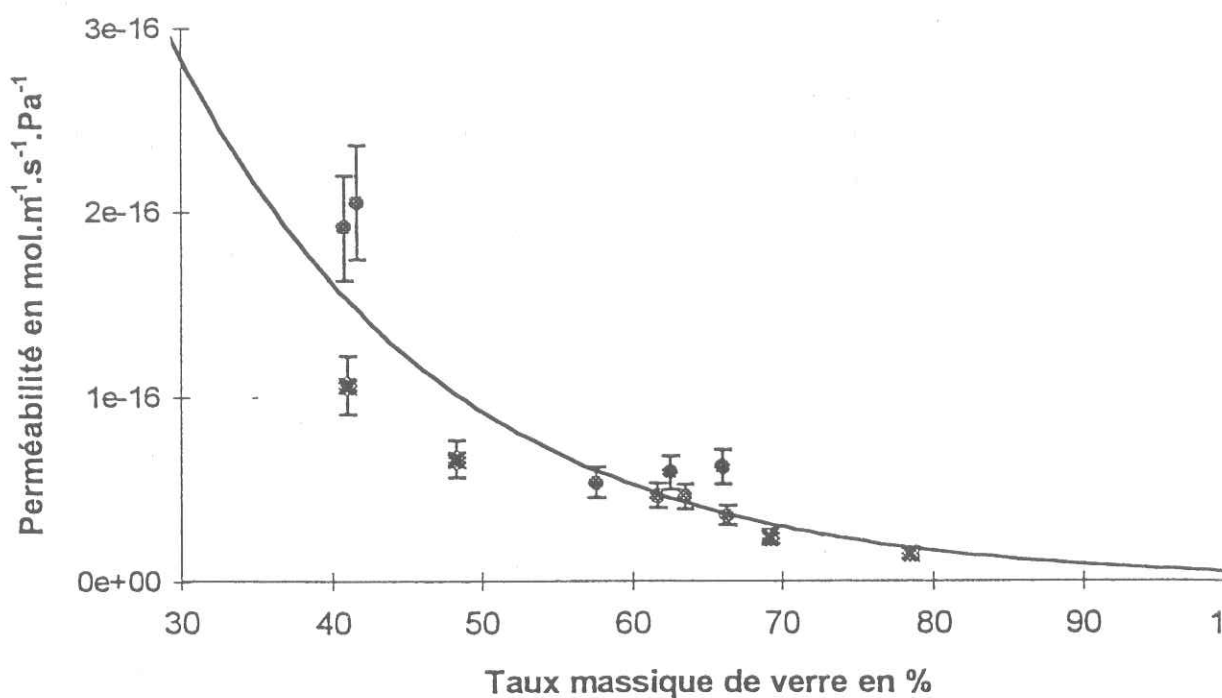


Figure [VII.1.35]: Evolution de la perméabilité en fonction du taux massique de verre pour l'ensemble des échantillons composites verre/époxy.

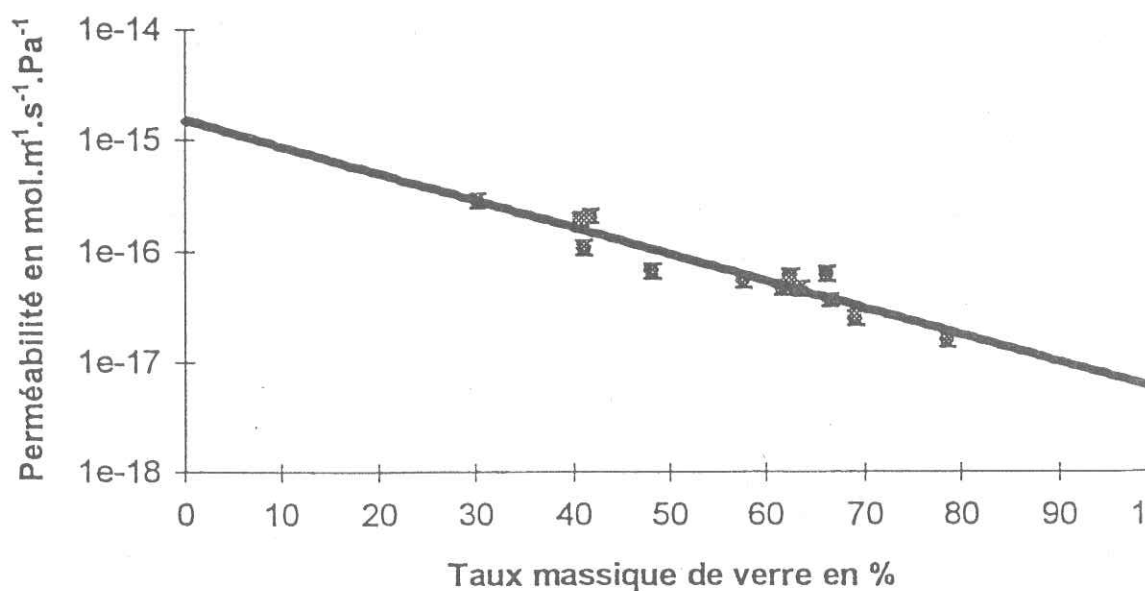


Figure [VII.1.36]: Evolution de la perméabilité en fonction du taux massique de verre pour l'ensemble des échantillons composites verre/époxy. (Représentation logarithmique).

L'équation bilan déduite de la courbe de la figure [VII.1.37] est:

$$P(T_{mv}) = 1,5 \cdot 10^{-15} \exp(-0.0558 \cdot T_{mv}) \quad [\text{VII.1.14}]$$

Où  $T_{mv}$  est le taux massique de verre en %. Cette équation permet d'évaluer pour un composite à base de tissus de verre une valeur de la perméabilité à l'hélium à 300 K, à partir de son taux massique de verre. La limite théorique est donnée en extrapolant cette droite pour 100 % de taux de verre. On trouve  $P = 7,5 \cdot 10^{-18}$  mol/(s.m.Pa). Cette valeur est proche de celle donnée par Brydges [63] pour le verre code 7740 ( $P = 3,07 \cdot 10^{-18}$  mol/(s.m.Pa)). Cependant elle correspond aux verres les plus perméables, puisque leurs perméabilités s'étendent de  $10^{-18}$  à  $10^{-23}$  mol/(s.m.Pa).

A l'opposé, on peut extrapoler la courbe pour connaître la valeur pour zéro pour-cent de verre. Le calcul donne  $P = 1,5 \cdot 10^{-15}$  mol/(s.m.Pa). Cette valeur est du même ordre de grandeur que les mesures faites sur EP5052, mais est dix fois plus grande que la valeur déduite par l'expression [I.23]. Il semble donc que la loi proposée (équ. [I.23]) ne puisse pas s'appliquer pour les composites à tissus de verre. Cette tendance à déjà était mise en évidence par Brydges [63] sur des composites à base de rubans de verre. Le taux de verre n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, il faut aussi intégrer le type du renfort (tissu, rubans, unidirectionnel).

Une étude du comportement de matériaux différemment chargés pourrait être faite par simulations avec le code de calcul, à l'aide de maillage tridimensionnels appropriés. Cette approche numérique présente l'intérêt de pouvoir balayer l'ensemble des possibilités, et de sélectionner la plus favorable du point de vue de la perméabilité. La loi de comportement de la diffusion peut se déduire des expressions de  $P$  et de  $S$  établis dans ce paragraphe à l'aide de l'expression [I.8].

On peut effectuer un parallèle entre le taux de verre dans les composites, et la masse volumique. Il nous a paru intéressant de comparer les différentes masses volumiques des composites avec la densité des polymères testés précédemment.

Les mesures de masse volumique sont rassemblées dans le tableau [V.II.1]. La figure [VII.1.37] représente l'évolution de la perméabilité en fonction de la masse volumique de l'ensemble des composites.

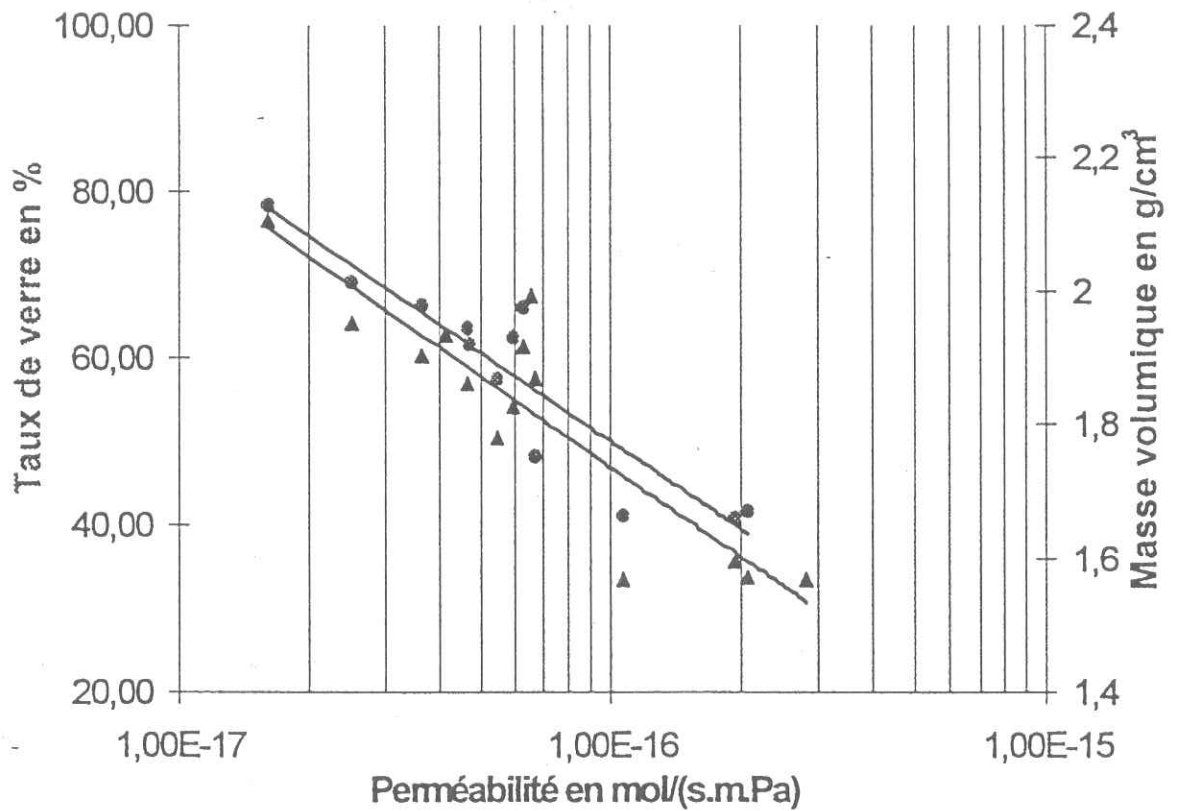


Figure [VII.1.37]: Evolution de la masse volumique et du taux de verre en fonction de la perméabilité à l'hélium pour l'ensemble des composites verre/époxy étudiés.

On montre, que dans le cas des composites à tissus de verre/résines époxydes, la connaissance de la masse volumique totale d'un échantillon est suffisante pour estimer sa perméabilité à l'hélium. Il faut, bien sur, que le composite ait un taux de porosité proche de ceux de nos échantillons (environ 2%).

### 1.8. Conclusion partielle de l'étude de la perméabilité des composites

On a montré que pour tous les échantillons testés, le transport d'hélium obéit à la loi de Fick, et la solubilité à la loi de Henry. Ce résultat confirme qu'il est correct de donner des coefficients pour l'ensemble du matériau, dans le cas des composites à base de tissus. Certains écarts de comportement, vis à vis de ces lois, ont été mis en évidence. Nous avons proposé une explication, permettant d'appliquer les lois de Fick, basée sur la présence d'hélium non dégazé dans l'échantillon. Cette interprétation est renforcée par les valeurs de solubilité (élevées) et de diffusion (faibles) obtenus sur ces matériaux. Ce type de comportement renseigne sur la porosité du matériau. On a montré que cette porosité augmentait le temps d'établissement du régime permanent de la fuite. De même le temps de dégazage est plus important que pour les matériaux non poreux. C'est l'analyse de ce comportement qui met en évidence ce phénomène lié à la porosité. Celle-ci augmente la solubilité du matériau, c'est à dire la quantité d'hélium qu'il peut emmagasiner (la solubilité est d'environ  $4.04e^{-4}$  mol/(m<sup>3</sup>.Pa) dans les vides, et de l'ordre de  $10^{-5}$   $10^{-6}$  mol/(m<sup>3</sup>.Pa) dans la matière), et diminue la diffusion. Il est à noter, que pour des besoins particuliers (expérience de courte durée), il est possible d'utiliser cet effet pour diminuer la fuite à travers le matériau pendant un certain temps. Après une certaine période, la fuite travers le matériau poreux devient plus importante que la fuite à travers le matériau homogène, (cf. figure [VII.1.24]). Cette partie de l'étude montre à quel point l'élaboration des matériaux composites est importante du point de vue de la perméabilité. La plupart des auteurs cités en référence relatent les problèmes de dispersion de mesure, liés à l'élaboration.

Le souhait de proposer de nouveaux outils pour l'étude de la perméabilité nous a amené à faire correspondre les grandeurs relatives aux transferts de chaleur, aux grandeurs relatives aux transferts de gaz. Ainsi, nous avons utilisé Castem (code de calcul du C.E.A.) pour une première approche de la modélisation de la porosité. Comme souvent avec l'informatique, l'emploi d'un tel outil ouvre un champ considérable de possibilités d'études, comme l'influence du type de renfort, les arrangements possibles des différentes couches de verre, l'influence combinée des sollicitations mécaniques et thermiques sur la perméabilité, etc...). Notre but n'étant pas, d'aborder de telles influences, nous avons simplement établi une loi de

comportement empirique de la fuite, en régime stationnaire, en fonction du taux de vide. Cette loi est utilisée pour le calcul de la porosité, et, nous le verrons au paragraphe 3.2.2.2, pour l'évaluation de l'endommagement des matériaux. On montre que la fuite varie avec le carré du pourcentage de vide dans le matériau.

On a montré que la perméabilité varie avec la température, et qu'il n'y a pas de fuite à basse température par diffusion. Ainsi, si elles existent, ces fuites sont dues à une fissuration débouchante des deux cotés du matériau ("fissuration traversante"). On montre que la variation, avec la température, de la solubilité est très faible et que la perméabilité est gouvernée par la diffusion. La comparaison entre les valeurs d'énergie d'activation obtenue avec la résine pure et celles obtenues sur les composites, montre que les fibres ne modifient pas les mécanismes de migration dans la résine. On fournit une expression qui suit la loi d'Arrhénius pour la perméabilité en fonction de la température dans le cas des composites à base de tissus de verre (environ 60%) et dans celui des résines époxy. Ces expressions ont des applications industrielles intéressantes puisqu'elles permettent de calculer les niveaux de fuites d'hélium, ou encore de définir une température limite d'utilisation.

On a montré que pour un composite ayant un taux massique de verre proche de 60%, la variation de perméabilité des résines types DGEBA n'a pas de répercussion sensible sur la perméabilité. Celle-ci est une fonction de la quantité de verre présent dans l'échantillon.



## 2. ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES

L'étude porte sur les propriétés mécaniques des composites U11 et PrP, dont les résultats ont été présentés au chapitre V. Cette discussion a pour objet d'aborder l'étude des caractéristiques mécaniques des matériaux, pour réaliser des essais d'endommagement mécanique.

### 2.1. Discussion sur les propriétés mécaniques

Les essais mécaniques en traction montrent que les propriétés des matériaux testés évoluent avec la température. La figure [VII.2.1] représente deux essais de traction réalisés sur le même matériau à 4,2 K et 300 K. La différence principale provient du net changement de pente de la courbe à 4,2 K. Nous avons rassemblé dans le tableau [VII.2.1] les différentes grandeurs caractéristiques calculées. On constate une amélioration du module de traction de 26%, une déformation à la rupture multipliée par 2,5 et une contrainte à rupture multipliée par 2,1. La contrainte de changement de pente est de 200 Mpa dans le cas des essais à 4,2 K.

Températures	Contrainte à rupture en MPa	Déf. à rupture en %	Module d'Young en MPa
300 K	250	1.6	21100
4,2 K	528	4	26690

Tableau [VII.2.1]: Résumé des caractéristiques mécaniques en traction sur l'échantillon U11 à 300 et 4,2 K.

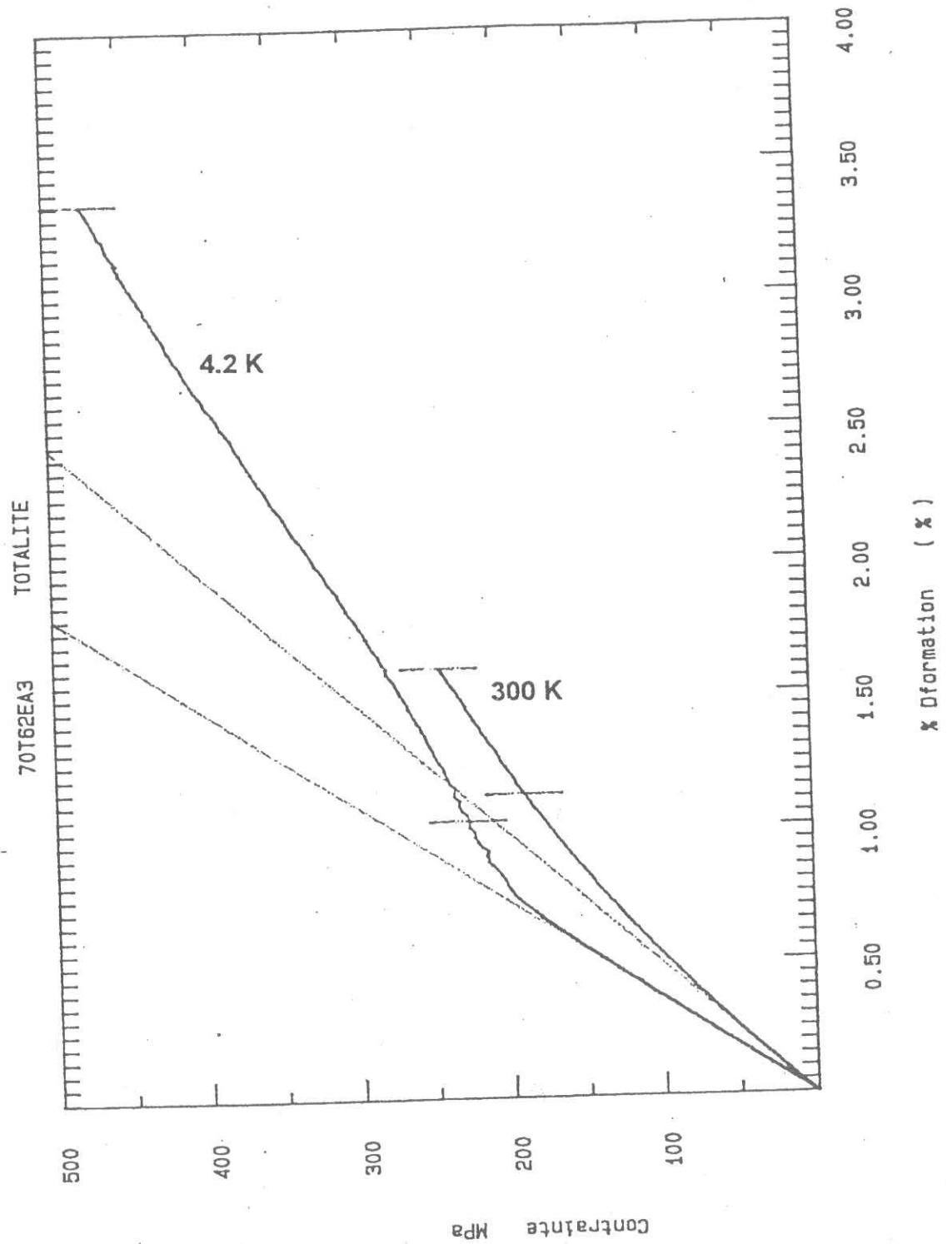


Figure [VII.2.1]: Comparaison de deux essais de traction réalisés à 300 K et 4,2 K sur un même type d'échantillon.

Les essais réalisés sur l'échantillon PrP à 300 K (tableau [V.III.3]) montre que le type de tissu utilisé, ainsi que l'axe de sollicitation par rapport aux fibres jouent un rôle important sur le comportement des matériaux composites (PrP tissu sergé de huit). Les comparaisons directes des grandeurs caractéristiques sont donc impossibles, si les conditions d'essai et les types de matériaux sont différents. On rappellera que dans le cas de l'échantillon PrP le module d'Young (24000 MPa) et la déformation à rupture (2.07) sont proches des valeurs mesurées pour l'échantillon U11, alors que la contrainte à rupture est 1,6 fois plus grande (405 MPa).

## 2.2. Observations visuelles des éprouvettes rompues à 300 K et 4,2 K

La figure [VII.2.2] représente une photo de trois éprouvettes de traction. A gauche après un essai à 4,2 K, à droite, après un essai à température ambiante, et au centre l'éprouvette de référence. Les ruptures ont lieu dans tous les cas perpendiculairement à la direction de chargement. Il n'existe, sur le corps des éprouvettes, aucune différence visuelle entre la référence et l'éprouvette rompue à température ambiante, alors qu'on voit clairement que l'éprouvette rompue à 4,2 K présente de nombreuses zones fortement endommagées. Cependant, une observation plus minutieuse, révèle la présence de fissures sur l'éprouvette rompue à 300 K. Nous montrerons au paragraphe 3.2.2.1 qu'elles influent sur la perméabilité des matériaux, et qu'elles ne sont pas "traversantes" (cf. Déf. Page 208). L'observation visuelle montre que l'éprouvette rompue à 4,2 K paraît nettement plus endommagée que celle rompue à température ambiante.

Certaines éprouvettes rompues à 4,2 K présentent une double rupture, l'une perpendiculaire à la direction de chargement, et identique aux ruptures simples, et l'autre beaucoup moins typique. Cette deuxième rupture est expliquée par la restitution d'énergie élastique après la première rupture de l'éprouvette. Cette restitution rapide provoque la rupture en flexion des fibres qui ne sont plus tenues par la matrice alors totalement fissurée.



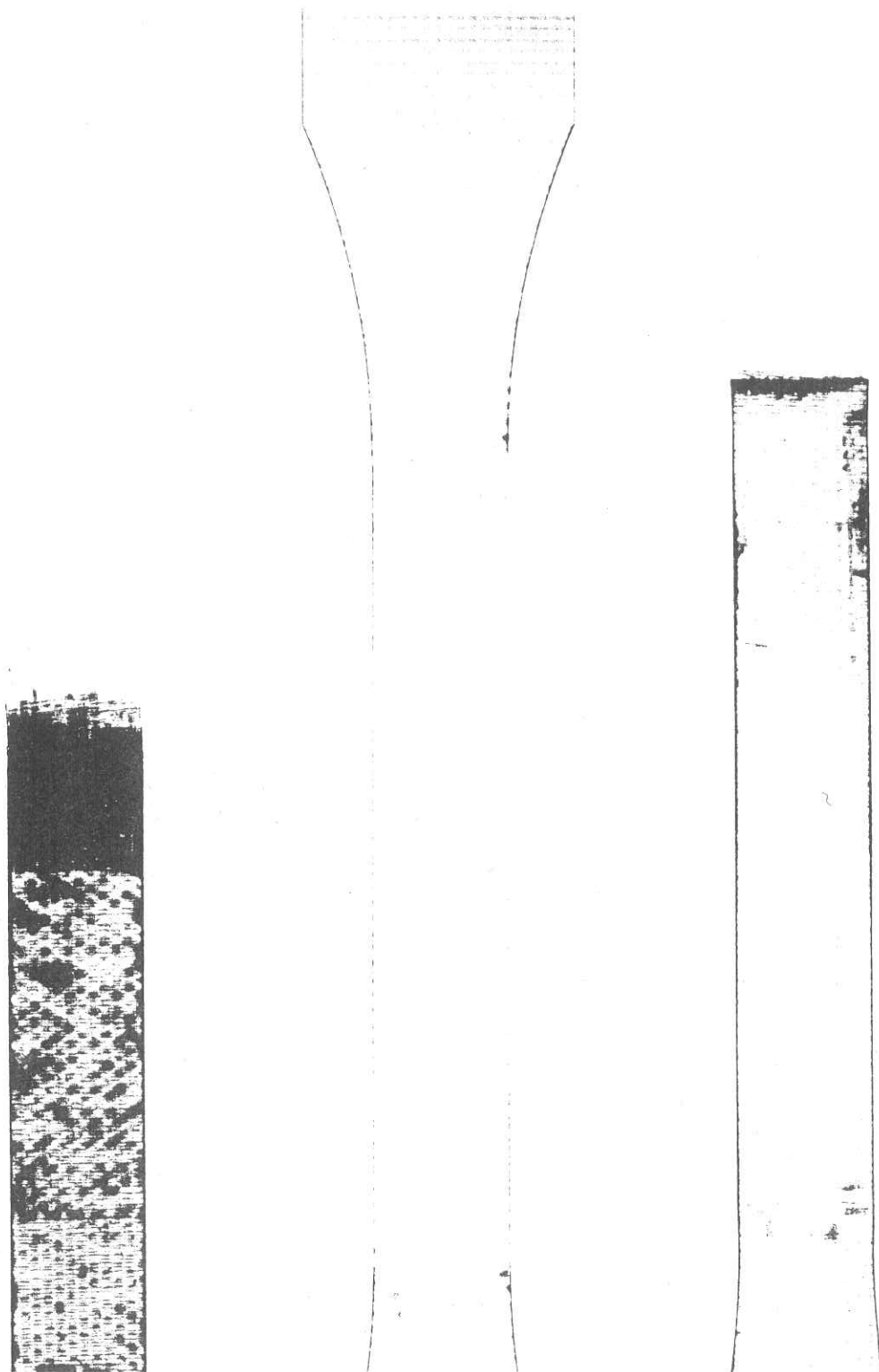


Figure [VII.2.2]: Photographie de trois éprouvettes de traction. Matériau U11. A gauche rompue à 4,2 K, à droite rompue à 300 K, au centre éprouvette de référence.



### 2.3. Observations microscopiques des éprouvettes rompues à 300 K

La figure [VII.2.3] représente une photo du facies de rupture d'une éprouvette rompue à température ambiante. La rupture est nette, et on ne constate pas de délaminage du matériau. On reconnaît les mèches de fibres normales et parallèles à la direction de rupture. Ces matériaux présentent une très bonne cohésion interne comme le montre la figure [VII.2.4], où on constate qu'il y a de la résine entre chaque fibre. Sur la figure [VII.2.5] qui représente l'ensemble d'une mèche déchaussée, on remarque son unité, ainsi que l'empreinte laissée par une mèche perpendiculaire. La figure [VII.2.6] montre la rupture des fibres, et illustre leur caractère fragile. La figure [VII.2.7] montre le déchaussement de quelques fibres ainsi que l'empreinte dans la résine des fibres normales au sens de sollicitation. La figure [VII.2.8] montre le caractère fragile de la matrice ainsi que sa fissuration.

### 2.4. Observations microscopiques des éprouvettes rompues à 4,2 K

La figure [VII.2.9] représente la photo de la rupture de l'éprouvette à 4,2 K. On remarque que les fibres de chaîne sont nues, alors que les fibres de trame sont encore recouvertes de résine. Le facies de rupture est beaucoup plus accidenté que sur l'éprouvette rompue à température ambiante, et on peut constater sur la figure [VII.2.10] que la matrice est rompue perpendiculairement aux fibres et au sens de traction. On constate que la rupture des fibres se fait pour l'ensemble de la mèche sans décohésion des fibres les une par rapport aux autres. Les fibres et la matrice présentent des ruptures fragiles. La figure [VII.2.11] illustre cette remarque ainsi que l'excellente qualité de l'adhésion (présence de résine en petit amas accroché aux fibres).

### 2.5. Analogie du comportement des composites tissés avec le modèle A.C.K.

Les essais de traction réalisés à 4,2 K sur les composites U11 (Vétronite®) présentent une partie linéaire avec une certaine pente qui permet de calculer le module d'élasticité du composite, puis une deuxième partie pratiquement linéaire

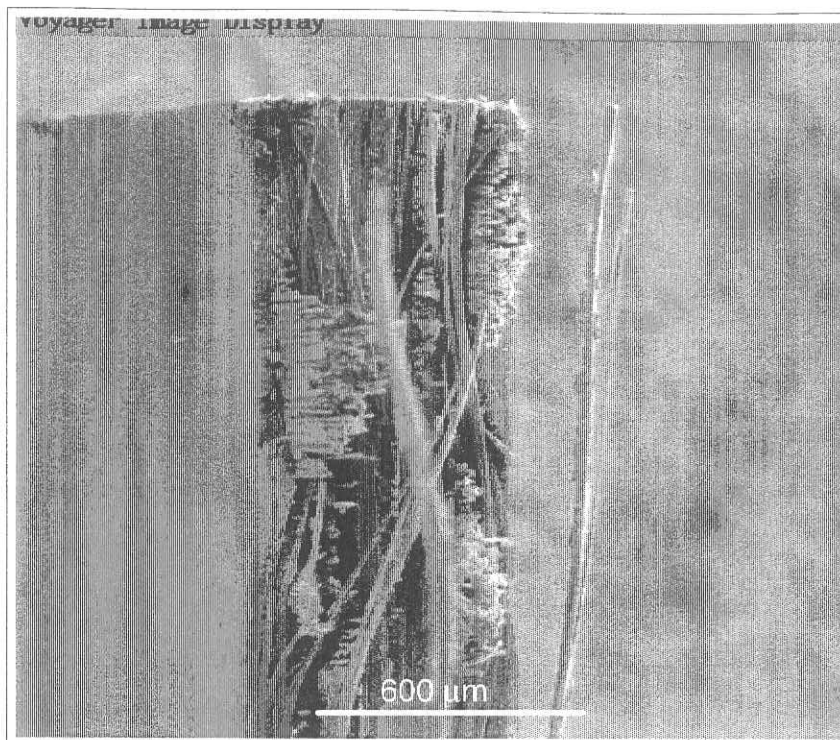


après un changement de pente. On peut effectuer un rapprochement entre le comportement de nos composites et le modèle A.C.K. proposé pour des composites unidirectionnels. Les courbes obtenues sur nos échantillons sont semblables aux courbes expérimentales présentées par J.Aveston et al. [77] (cf. figure [I.6]).

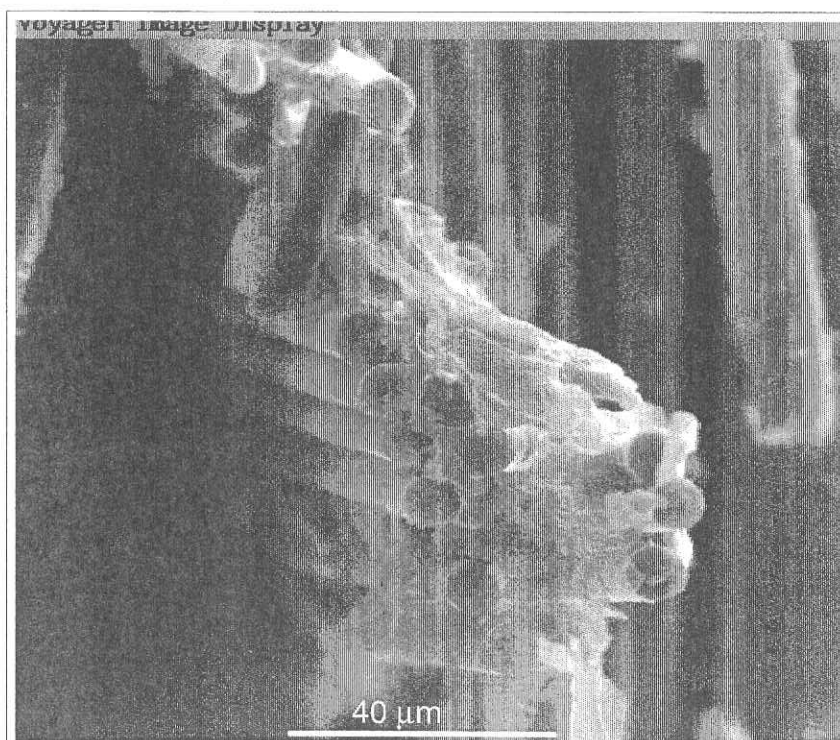
Le modèle précise que la matrice se fissure à contrainte constante au-delà d'un seuil correspondant au changement de pente de la courbe de traction. On peut calculer à l'aide de la contrainte à rupture de la matrice et du taux de verre, la charge maximale applicable avant de fissurer la matrice. Inversement l'essai mécanique permet de calculer la contrainte à rupture de la matrice à 4,2 K. Avec un taux volumique de 40% en verre, et une contrainte de changement de pente de 200 MPa, la contrainte est estimée à 80 MPa pour l'échantillon U11, en ne considérant que seules les fibres de chaîne sont à prendre en compte. Cette valeur n'est qu'une approximation puisque le composite considéré est un tissu, et qu'il existe des concentrations de contraintes dans le matériau dues aux croisements et à l'arrangement des fibres entre elles. Avec une déformation de changement de pente égale à la déformation à rupture de la résine (0,8%), on estime le module d'Young (E) de l'époxy, à environ 10 GPa.

Le comportement à basse température des composites à base de tissus de verre peut donc se résumer par une rupture complète de la matrice au-delà d'une certaine contrainte, puis d'une rupture des fibres jusqu'à la rupture totale. A température ambiante, ce sont les fibres qui cassent avant la matrice. La rupture a lieu lorsque, dans une section, il n'y a plus assez de fibres intactes pour reprendre la charge appliquée.

Les essais mécaniques réalisés, et les observations faites sur nos échantillons standards montrent qu'ils possèdent une bonne tenue mécanique à température ambiante ainsi qu'à 4,2 K, bien qu'ils ne soient pas destinés à des applications cryogéniques. Aucune faiblesse de l'interface n'est mise en évidence par ces essais. Ils constituent donc des matériaux intéressants pour l'étude des relations entre les sollicitations mécaniques ou thermiques, l'accumulation d'endommagement et la perméabilité à l'hélium.



**Figure [VII.2.3]:** Observation au M.E.B. du facies de rupture à 300 K d'un échantillon type U11 (10 KV WD 9 mm).



**Figure [VII.2.4]:** Observation au M.E.B. de l'échantillon U11. Mise en évidence de la qualité de l'interface. (10 KV WD 9 mm).



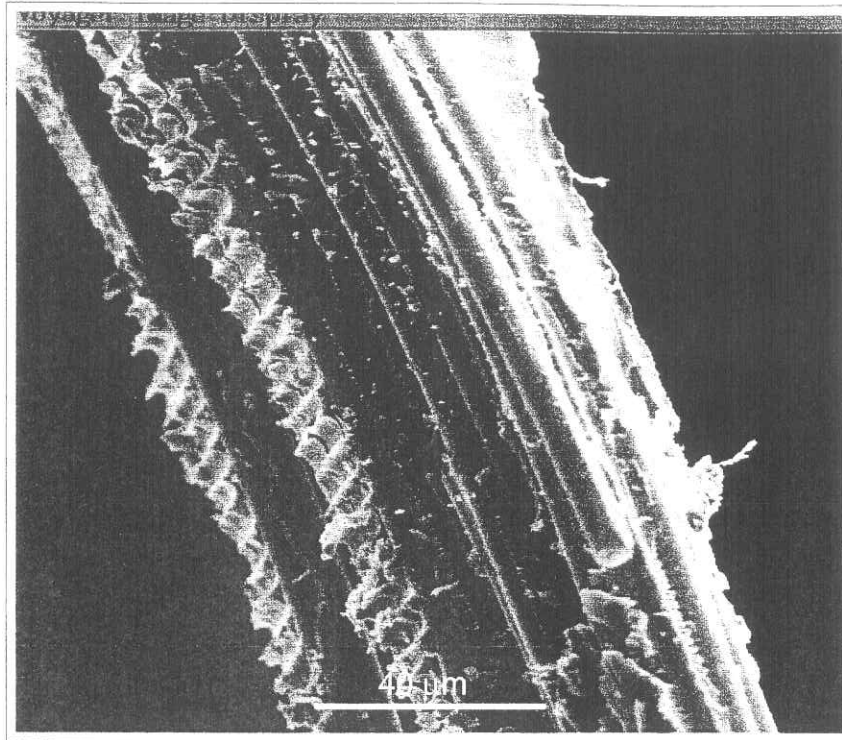


Figure [VII.2.5]: Observation au M.E.B. d'une mèche déchaussée. (10 KV WD14mm).

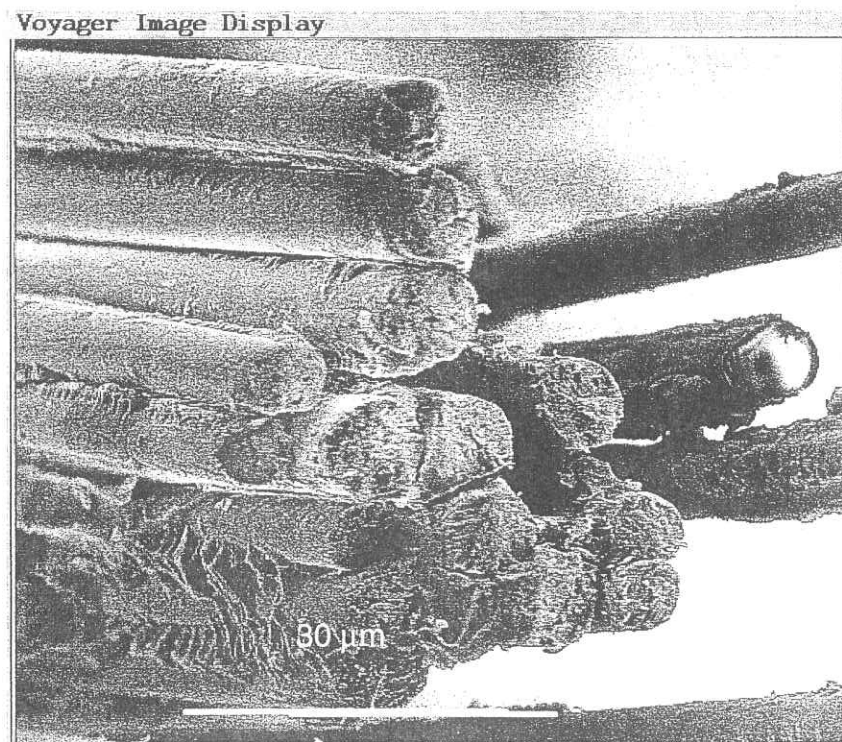


Figure [VII.2.6]: Observation au M.E.B. de la rupture des fibres à 300 K (10 KV WD14 mm).





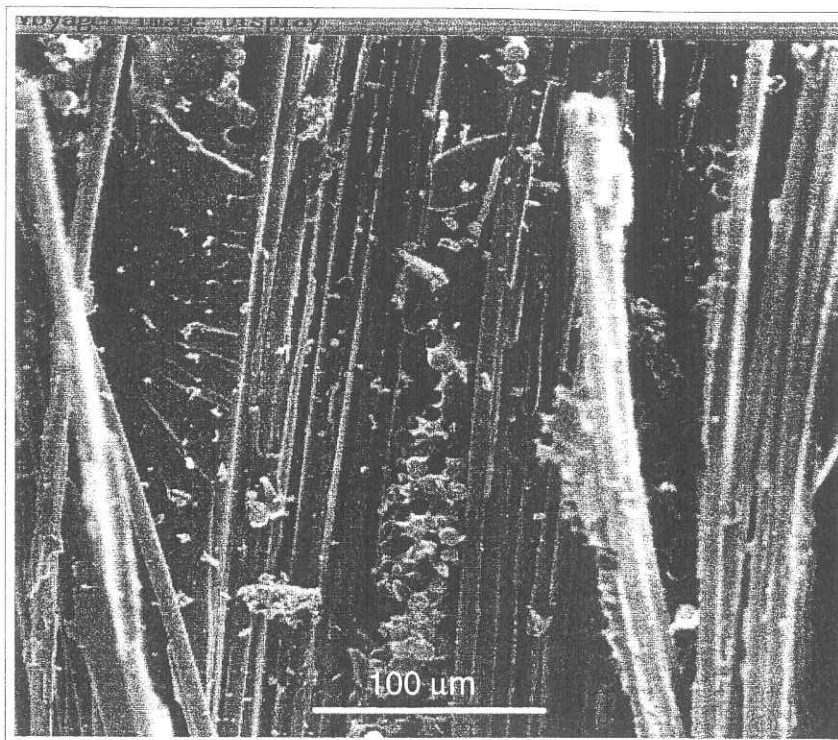


Figure [VII.2.7]: Observation au M.E.B. du facies de rupture à 300 K de la résine. (10 KV WD 9mm).

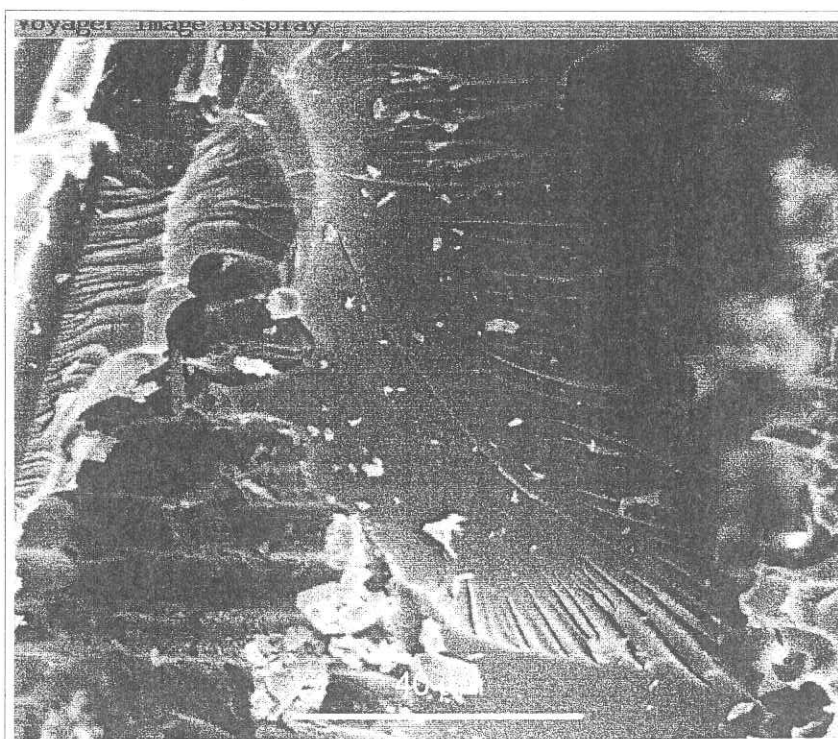
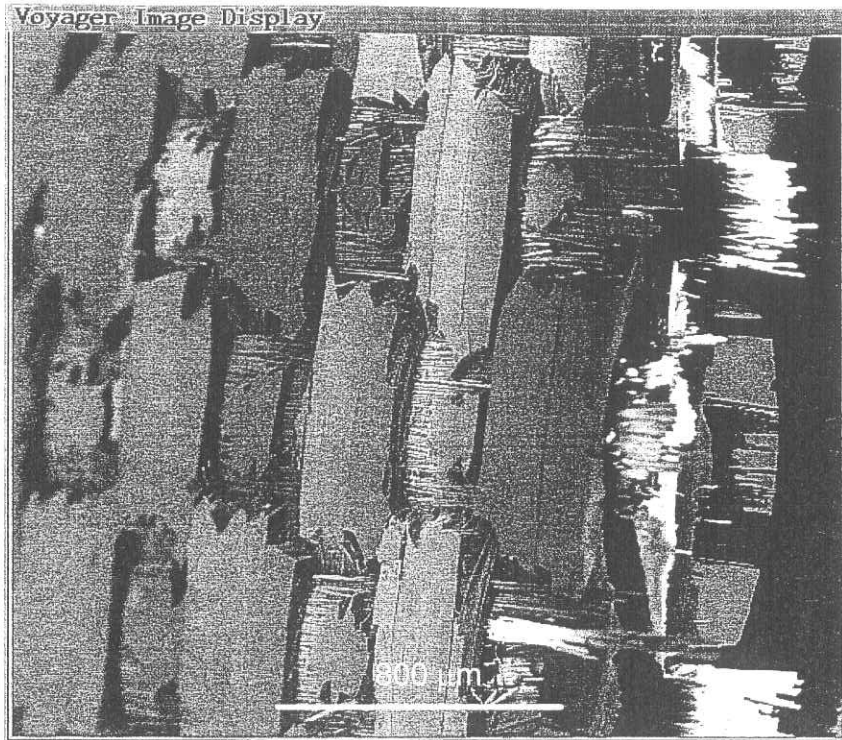


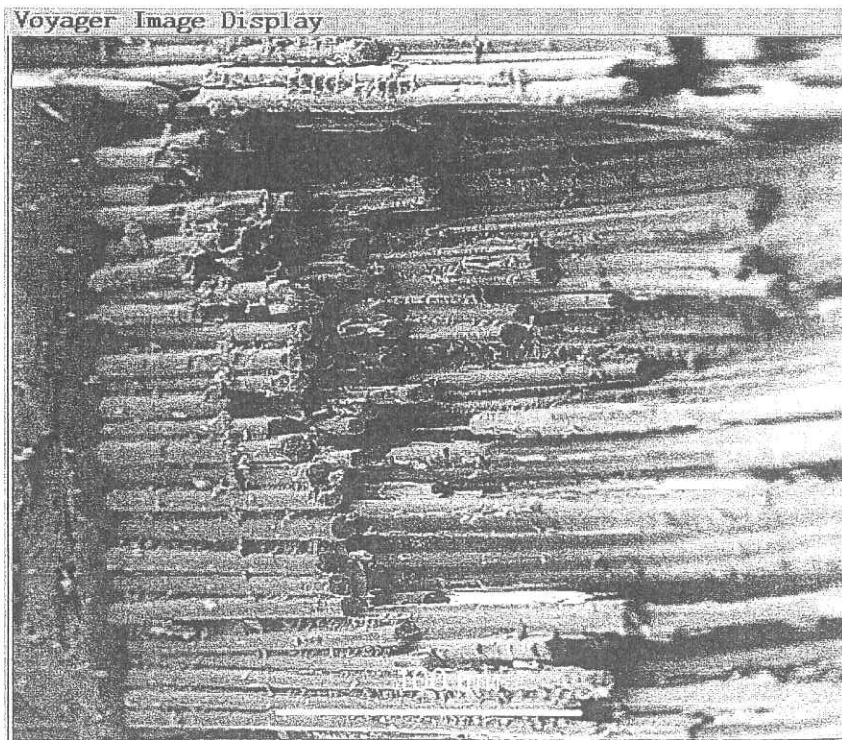
Figure [VII.2.8]: Observation au M.E.B. de la rupture de la résine. (10 KV WD 9 mm).





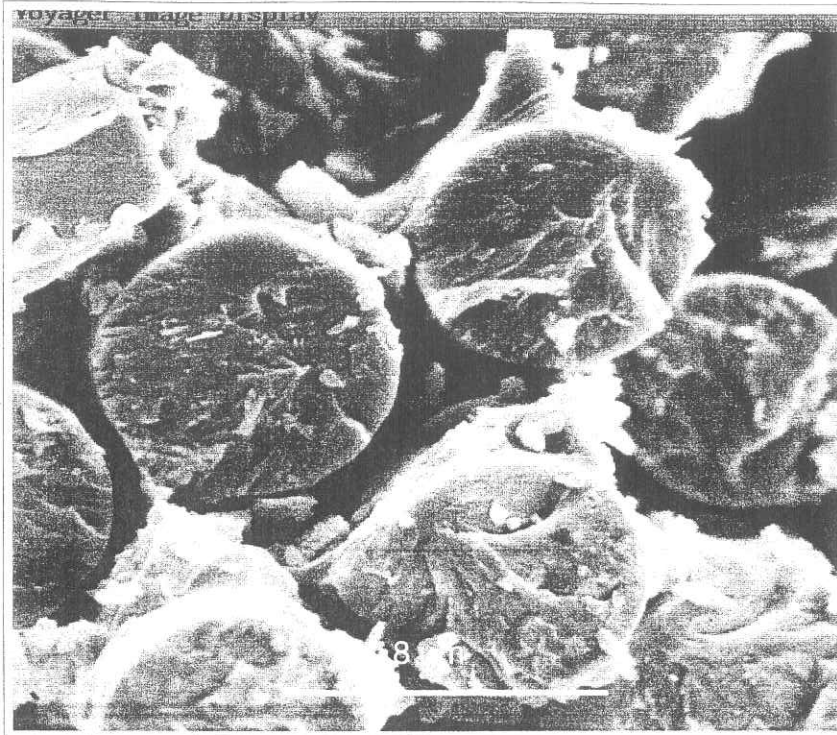


**Figure [VII.2.9]:** Observation au M.E.B. du facies de rupture à 4,2 K de l'échantillon U11. 10 KV WD 9 mm.



**Figure [VII.2.10]:** Observation au M.E.B. de la rupture de la résine à 4,2 K de (10 KV WD 9 mm).





**Figure [VII.2.2]:** Observation au M.E.B. du facies de rupture des fibres de verre à 4,2 K. (10 KV WD 9 mm).



### **3. ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT**

#### **3.1. Etude de l'endommagement par chocs thermiques à 77 K**

Plusieurs matériaux ont subi des chocs thermiques entre la température ambiante et 77 K. Ces tests ont pour objet d'endommager le matériau à l'aide des contraintes thermiques engendrées lors de l'immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. L'expérience consiste ensuite à chercher une relation éventuelle entre l'endommagement du matériau et sa perméabilité à l'hélium.

##### ***3.1.1. Protocole expérimental d'endommagement thermique***

L'expérience d'endommagement thermique consiste à plonger pendant 2 minutes, dans un bain d'azote liquide, un échantillon susceptible d'être testé sur l'appareil de mesure de fuite. Il est ensuite maintenu à l'air ambiant pendant 5 minutes avant d'être plongé de nouveau dans le bain d'azote. Cette opération constitue un cycle d'endommagement thermique.

##### ***3.1.2. Etude de l'influence des chocs thermiques sur la perméabilité des composites tissés***

Nous avons effectué plusieurs séries de chocs thermiques sur trois matériaux différents. A la fin de chaque série (de 10, 50 et 100 chocs) on teste la perméabilité des échantillons (UTa, UTb, B' et PrP). Les résultats des mesures sont rapportés dans les tableaux [VII.3.1].

Les courbes de la figure [VII.3.1] ainsi que les valeurs des coefficients du tableau [VII.3.1] montrent que les cycles thermiques sur les échantillons Ta et Tb n'ont pas d'effet sur les profils des courbes de fuites. L'endommagement du matériau n'est pas assez important pour modifier de manière sensible la perméabilité.

Nbre de cycles	Réf.	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
Sans cycles	U11Ta	1.07e-6	4.32e-10			5.5e-17
	U11Tb	1.06e-6	4.28e-10	2.5e-6	2.2e-11	5.4e-17
50 cycles	U11Ta	1.06e-6	4.28e-10	2.3e-6	2.4e-11	5.5e-17
	U11Tb	1.06e-6	4.28e-10	2.5e-6	2.2e-11	5.5e-17
100 cycles	U11Ta	1.09e-6	4.4e-10	2.5e-6	2.3e-11	5.7e-17
	U11Tb	1.06e-6	4.28e-10	2.5e-6	2.2e-11	5.4e-17

Tableau[VII.3.1]: Ensemble des résultats de mesure de perméabilité à l'He à 25°C après 50 et 100 chocs thermiques à 77 K sur les échantillons Ta et Tb.

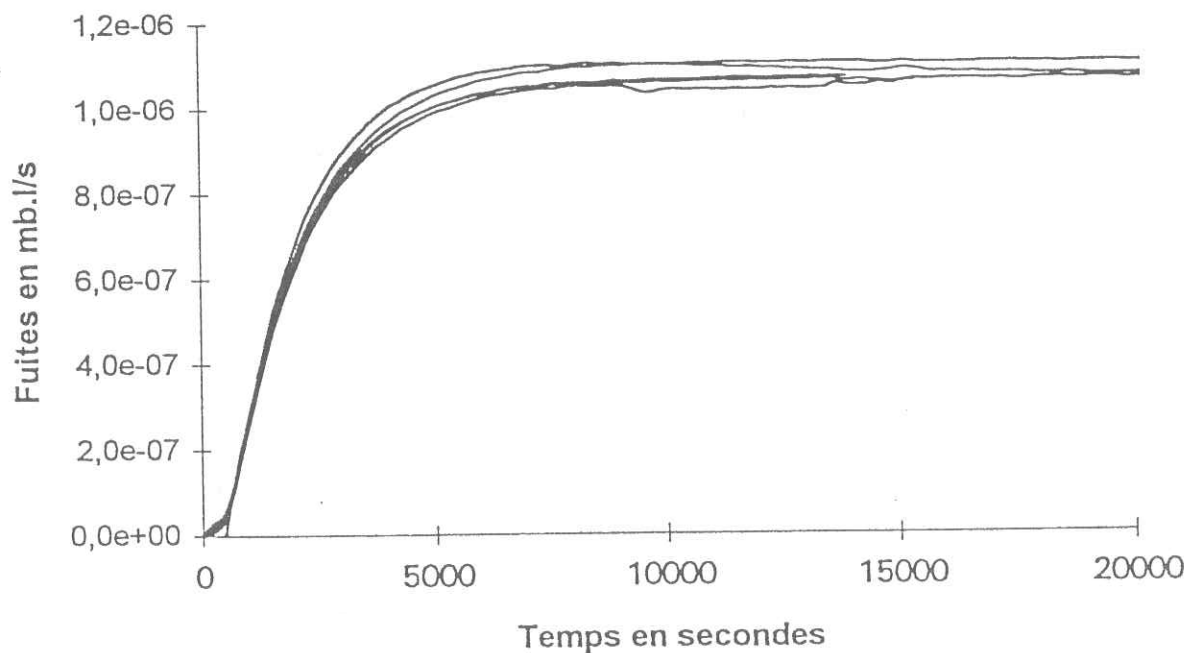


Figure [VII.3.1]: Ensemble des essais de perméabilité à l'He à 25°C après 50 et 100 cycles thermiques sur les échantillons Ta et Tb. Tests réalisés sous 1016 mb d'hélium.

La figure [VII.3.2] montre l'évolution de la fuite après 50 cycles thermiques sur l'échantillon Ta, ainsi que la simulation à partir des résultats obtenus sur la courbe expérimentale. On constate une bonne superposition des courbes (expérimentale et théorique).

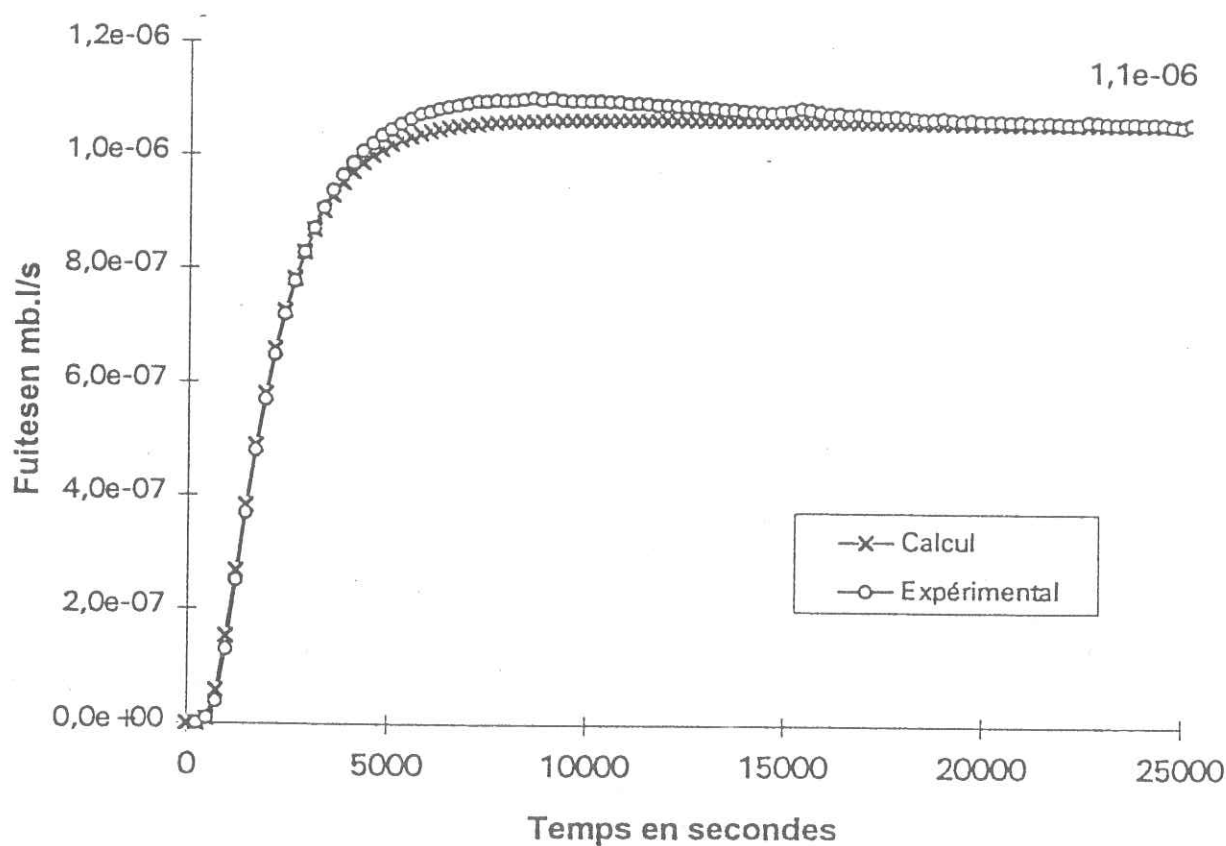


Figure [VII.3.2]: Comparaison de la courbe théorique et expérimentale sur l'échantillon U11Ta après 50 cycles thermiques. Essai réalisé à 25°C sous 1016 mb d'hélium.



Nous avons repris ces tests d'endommagement sur deux autres échantillons (B' et PrP). Les résultats sont rapportés dans le tableau [VII.3.2].

Nbre de cycles	Réf.	Fuites en mb.l/s	Fuites en mol/s	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
Sans cycles	B'	1.2e-6	5.0e-10	3.4e-6	6.8e-11	2.3e-16
	PrP	4.5e-7	1.8e-10	4.7e-6*	1.3e-11*	6.3e-17
10 cycles	B'	1.3e-6	5.1e-10	3.6e-6	6.5e-11	2.3e-16
	PrP	4.4e-7	1.8e-10	4.9e-6*	1.2e-11*	6.1e-17
50 cycles	B'	1.2e-6	5.0e-10	3.5e-6	6.5e-11	2.3e-16
	PrP	4.6e-7	1.8e-10	5.3e-6*	1.2e-11*	6.3e-17
100 cycles	B'	1.3e-6	5.1e-10	-	-	2.3e-16
	PrP	4.7e-7	1.9e-10	5.7e-6*	1.1e-11*	6.4e-17

Tableau[VII.3.2]: Ensemble des résultats de mesure de perméabilité à l'He après 10, 50 et 100 cycles thermiques à 77 K sur les échantillons B' et PrP. \* Ces valeurs seront discutées au paragraphe 3.2.2.2.

Les coefficients calculés à partir des essais de perméabilité réalisés sur l'échantillon B' montrent qu'il n'y a pas de modification après les chocs thermiques. L'accumulation d'endommagement n'est donc pas suffisante pour modifier de manière sensible la fuite d'hélium. Cela montre que la qualité de l'interface est très bonne malgré les sollicitations, et que ces matériaux sont intéressants dans la perspective d'une utilisation dans le vide avec de forts gradients de température.

### ***3.1.3. Etude de l'influence des chocs thermiques sur les propriétés mécaniques***

Nous avons usiné dans les plaques U11Ta et U11Tb des éprouvettes de traction pour étudier l'influence de l'endommagement sur les propriétés mécaniques à basse température des composites à base de tissu de verre. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau [V.III.6]. Ils sont à comparer avec les résultats sur les matériaux sains (tableau [V.III.1]). On constate que la contrainte à rupture est plus faible pour les échantillons ayant subi des chocs (484 MPa contre 530 MPa pour le matériau sein, soit moins 8.7%). La déformation à rupture chute de 11,8% alors que le module d'élasticité augmente d'environ 3%.

Ces résultats montrent que l'accumulation d'endommagement après 100 cycles thermiques à la température de l'azote liquide modifie les propriétés mécaniques. La corrélation entre ces résultats, et la perméabilité à l'hélium de ces matériaux (cf.paragraphe précédent) montre que l'endommagement existe mais qu'il n'est pas suffisant pour altérer le comportement du matériau au gaz. Le matériau reste donc utilisable après 100 cycles thermiques.

### **3.2. Etude de l'influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité des composites tissés**

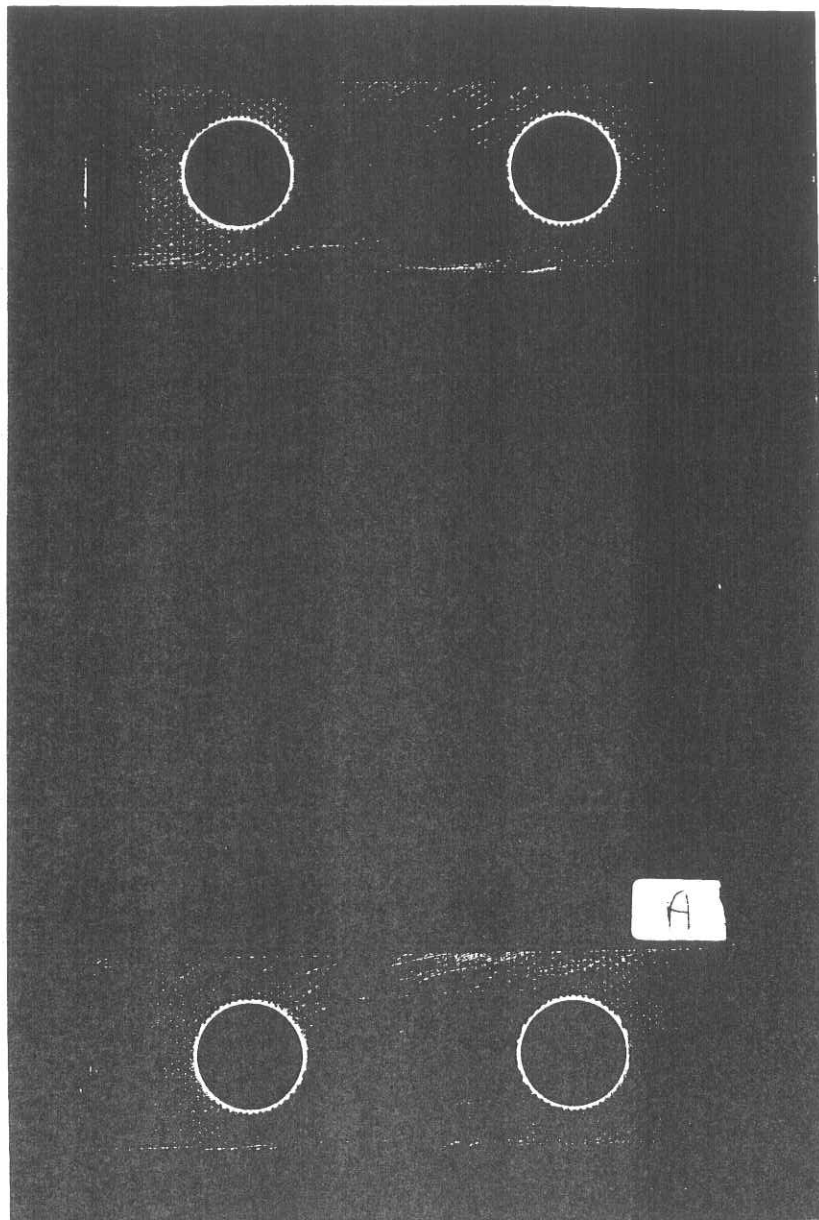
Nous avons soumis plusieurs plaques de composite à des tractions axiales répétées pour endommager mécaniquement le matériau. Les échantillons testés sont des plaques percées de quatre trous pour qu'elles puissent être montées dans les mors de la machine de traction (figure [VII.3.3]). L'étude consiste à prendre la perméabilité à l'hélium des matériaux comme grandeur caractéristique de l'accumulation d'endommagement.

#### ***3.2.1. Protocole d'expérience d'endommagement mécanique***

La plaque testée est soumise à une traction continue jusqu'à ce que la contrainte atteigne une valeur pré-définie. La charge est ensuite annulée et l'échantillon démonté. Il subit un test de perméabilité avant d'être sollicité de nouveau sur la machine de traction, à une contrainte supérieure à la précédente. Les deux figures [VII.3.4] et [VII.3.22] représentent les différents niveaux de chargement des plaques à température ambiante et à 4.2 K.

#### ***3.2.2. Etude de l'influence des sollicitations mécaniques à 300 K sur la perméabilité des composites tissés***

Nous avons réalisé plusieurs endommagements mécaniques sur les échantillons U11 et PrP à température ambiante. Les résultats des différentes sollicitations mécaniques sont rassemblés dans les tableaux [V.III.7-8-9-10].



**Figure [VII.3.3]:** Photographie d'une plaque destinée à l'étude de l'endommagement mécanique. Hauteur 140 mm, largeur 84 mm, épaisseur 0.56 mm. Les sollicitations en traction s'effectuent dans le sens de la chaîne.(Plaque U11A)



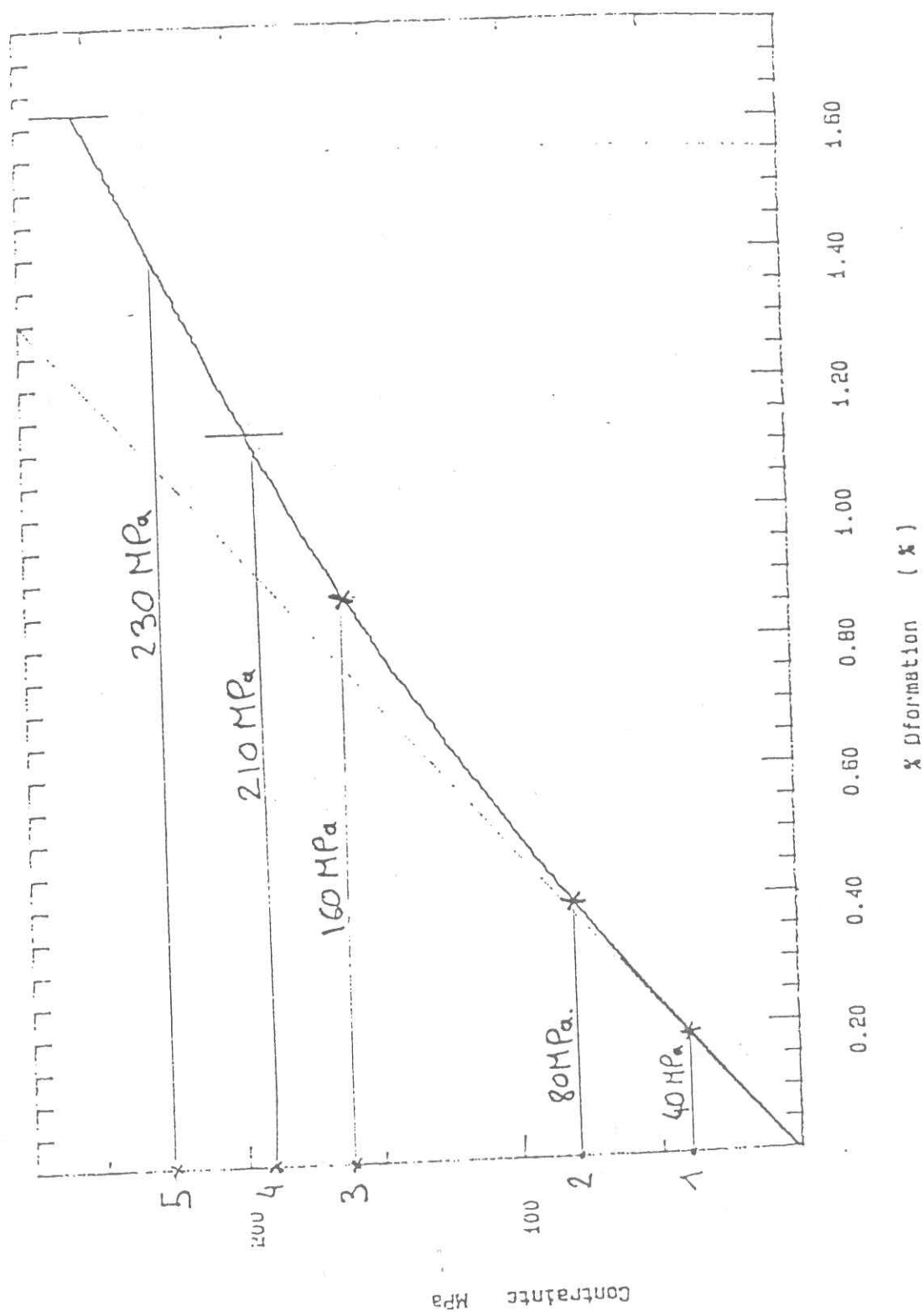


Figure [VII.3.4]: Schéma représentatif des différentes sollicitations successives lors d'un essai d'endommagement à 300 K.

## 3.2.2.1. Cas des matériaux Vetronite®

Les mesures de perméabilité réalisées sur ces échantillons après chaque chargement sont rassemblées dans le tableau [VII.3.3]

Références Echantillon	Contraintes en MPa	Sollicitations en %	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
B	0	Ref.	2,5E-06	2,3E-11	5,4E-17
A	0	Ref.	3,0E-06	1,9E-11	5,8E-17
B	40	16	2,7E-06	2,1E-11	5,5E-17
A	40	16	2,6E-06	2,1E-11	5,4E-17
B	80	32	2,7E-06	2,0E-11	5,4E-17
A	80	32	2,6E-06	2,1E-11	5,6E-17
B	-	48	-	-	-
A	120	48	3,0E-06	1,7E-11	5,4E-17
B	160	64	2,3E-06	2,3E-11	5,3E-17
A	160	64	2,7E-06	2,1E-11	5,6E-17
B	190	76	2,2E-06	2,4E-11	5,3E-17
A					
B	210	84	2,1E-06	3,0E-11	6,4E-17

Tableau [VII.3.3]: Ensemble des valeurs de  $S$ ,  $D$  et  $P$  mesurées à 25°C sur les échantillons U11A et U11B après chaque sollicitation mécanique à 300 K.



La figure [VII.3.5] représente l'évolution des coefficients de perméabilité des échantillons U11A et U11B en fonction de la contrainte appliquée. On rappelle que la contrainte maximale est la contrainte à rupture égale à 250 MPa (cf. tableau [V.III.2]).

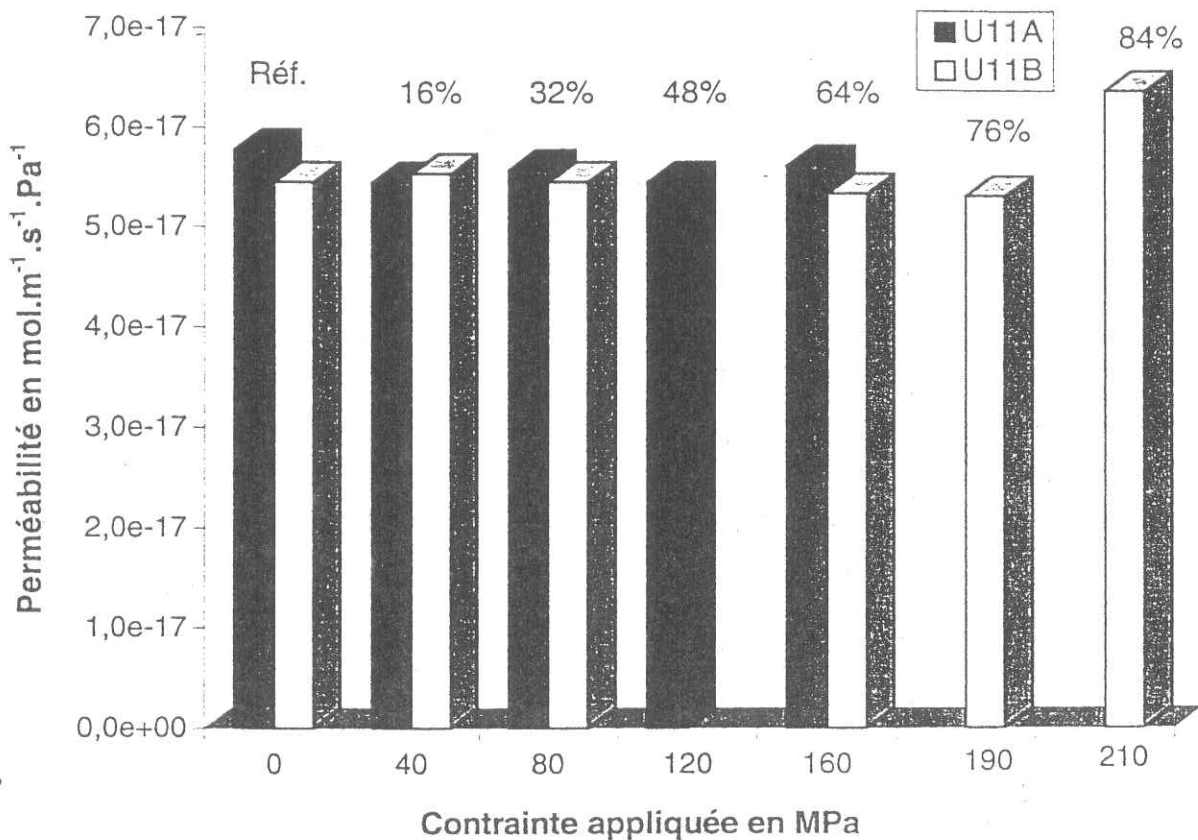


Figure [VII.3.5]: Evolution de la perméabilité à l'He à 25°C en fonction de la contrainte appliquée à 300 K sur les échantillons U11A et U11B.

Les figures [VII.3.6] et [VII.3.7] représentent l'évolution de la solubilité et de la diffusion de ces deux échantillons

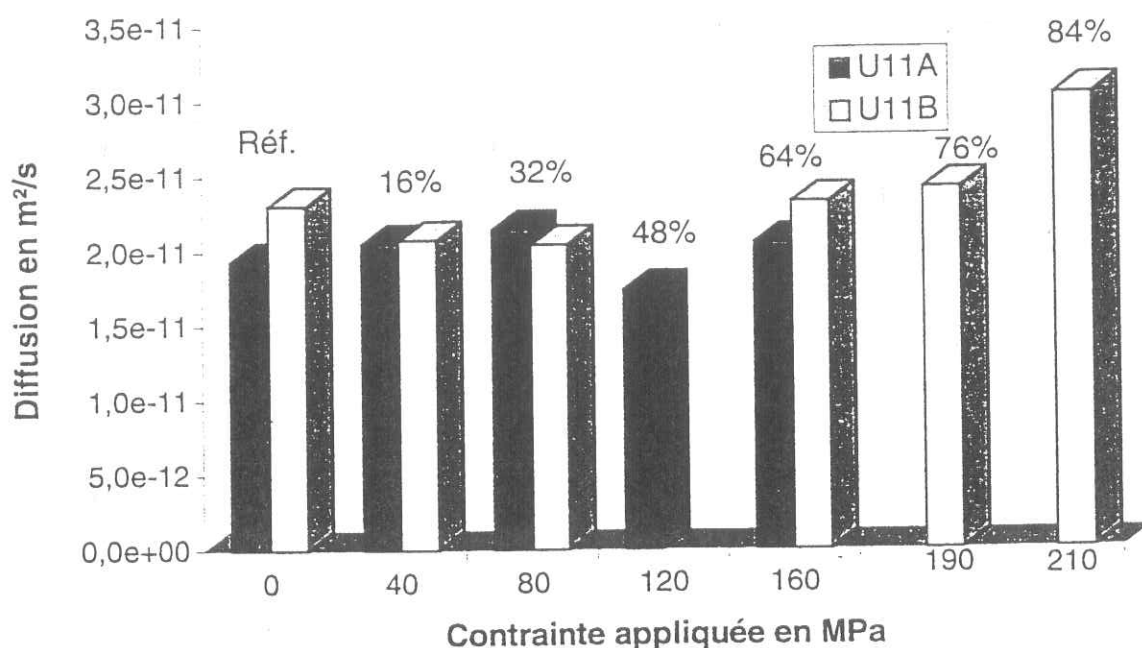


Figure [VII.3.6]: Evolution de la diffusion de l'He à 25°C en fonction de la contrainte appliquée à 300 K sur les échantillons U11A et U11B.

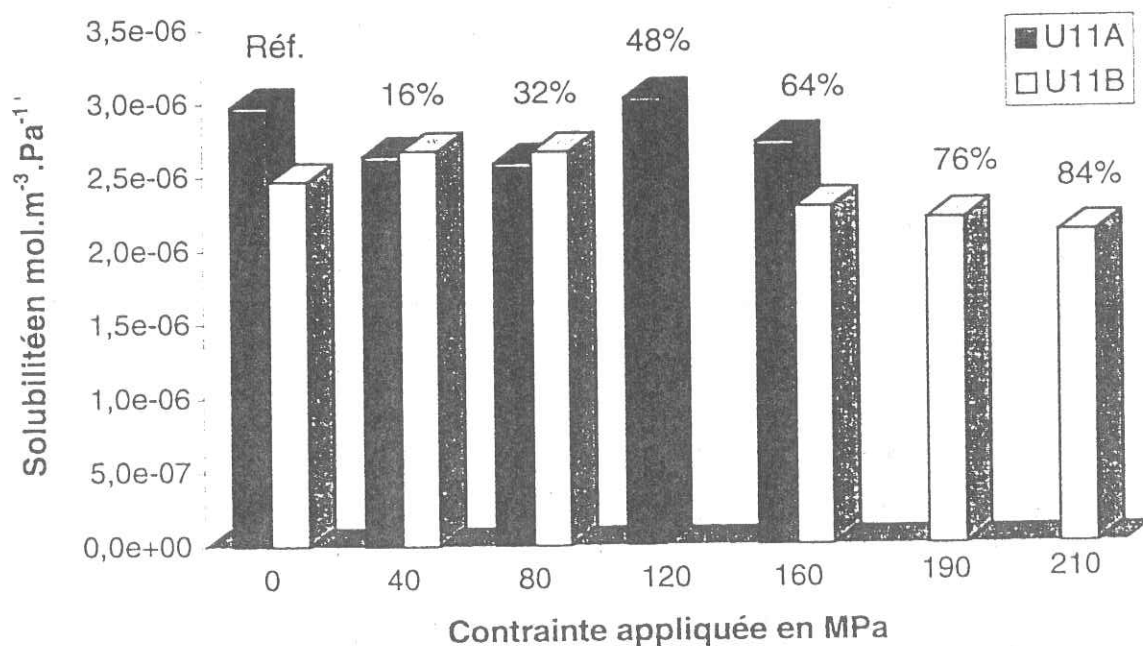


Figure [VII.3.7]: Evolution de la solubilité à l'He à 25°C en fonction de la contrainte appliquée à 300 K sur les échantillons U11A et U11B.

On constate, en observant la figure [VII.3.5], que seul l'échantillon U11B ayant subi un niveau de chargement suffisant, présente une augmentation de la perméabilité, pour une contrainte de 230 MPa correspondant à 84% de la contrainte à rupture. En dessous de ce seuil l'endommagement du matériau ne perturbe pas la perméabilité (cas de l'échantillon U11A).

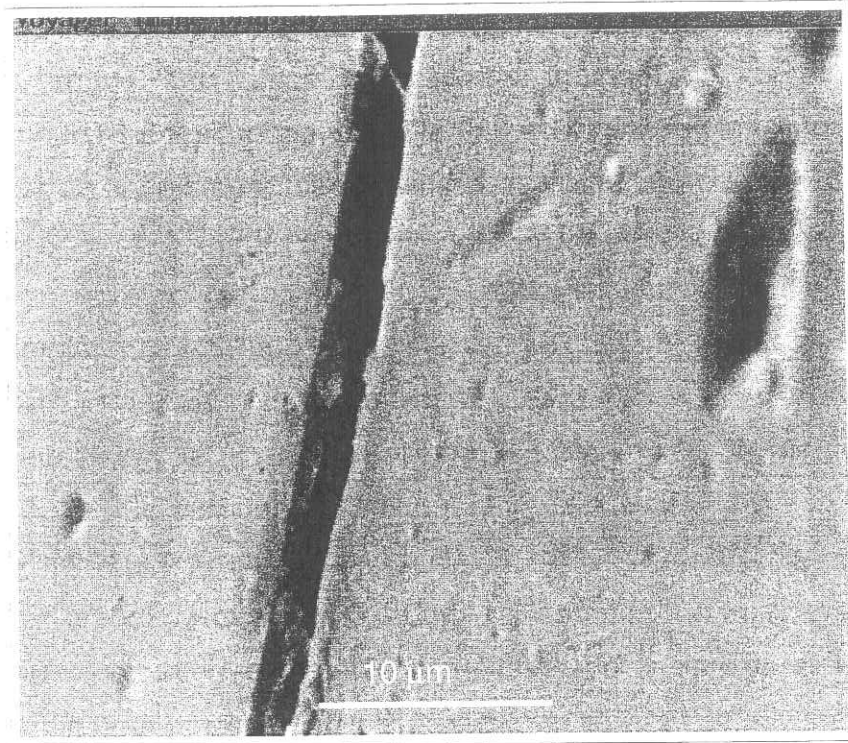
La rupture survenue pour l'échantillon U11B pour une contrainte de 230 MPa (figure [VII.3.9]), et non 250 MPa, met en évidence l'accumulation d'endommagement dû aux cycles mécaniques. Le nouveau calcul de la contrainte seuil, à l'aide de cette valeur, donne l'apparition d'une modification de la fuite pour 91% de la contrainte maximale. Ce résultat montre que la fuite n'est pas modifiée par l'endommagement du matériau à température ambiante, même lorsque celui-ci est proche de la rupture. L'observation attentive des deux échantillons, met en évidence la présence de fissures normale au sens de sollicitation (figure [VII.3.8]).

Une expérience analogue a été réalisée sur l'échantillon U11E. Cet échantillon possède une épaisseur plus importante ( $e = 3.1$  mm) que les échantillons U11A et U11B. Les résultats concernant cette plaque sont rapportés dans le tableau [VII.3.4].

Références Echantillon	Contraintes en MPa	Sollicitations en %	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
U11E	0	0	1,6E-06	2,9E-11	4,7E-17
U11E	121	48	1,8E-06	2,7E-11	4,9E-17

**Tableau [VII.3.4]:** Ensembles des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour la plaque U11E à 25°C avant et après un chargement à 50% de la contrainte à rupture.

On constate que la variation de la perméabilité après le chargement est très faible (+5%). Suite à des problèmes techniques nous n'avons pas pu dépasser les 50% de chargement. Cependant, on montre que pour ce niveau de contrainte, il n'y aucune modification des courbes de perméabilité.



**Figure [VII.3.8]:** Observation au microscope électronique de la fissuration de la matrice pour l'échantillon U11A.

Revenons sur le type d'endommagement responsable de la modification de la fuite sur l'échantillon U11B pour 84% de chargement. En considérant que les coefficients ne sont pas modifiés, c'est à dire que les phénomènes dans le matériau sont les mêmes, et que seuls les paramètres "externes" sont à corriger, on peut proposer une explication de l'évolution de l'allure des courbes de fuite.

Il faut tout d'abord présenter le type d'endommagement identifiable à l'aide de la mesure de fuite d'hélium. La figure [VII.3.10] représente un schéma rassemblant les trois types d'endommagement susceptibles d'être rencontrés dans le cas des composites. On trouve un endommagement strictement interne (fissuration interne de la matrice, rupture interne des fibres, décohésion fibre matrice) représentée par une lacune de matériau (fissure interne), des fissures débouchantes (fissuration de la matrice ou des fibres), et des fissures traversantes, signe d'un endommagement important, permettant à l'hélium un passage direct sans phénomène de perméabilité.

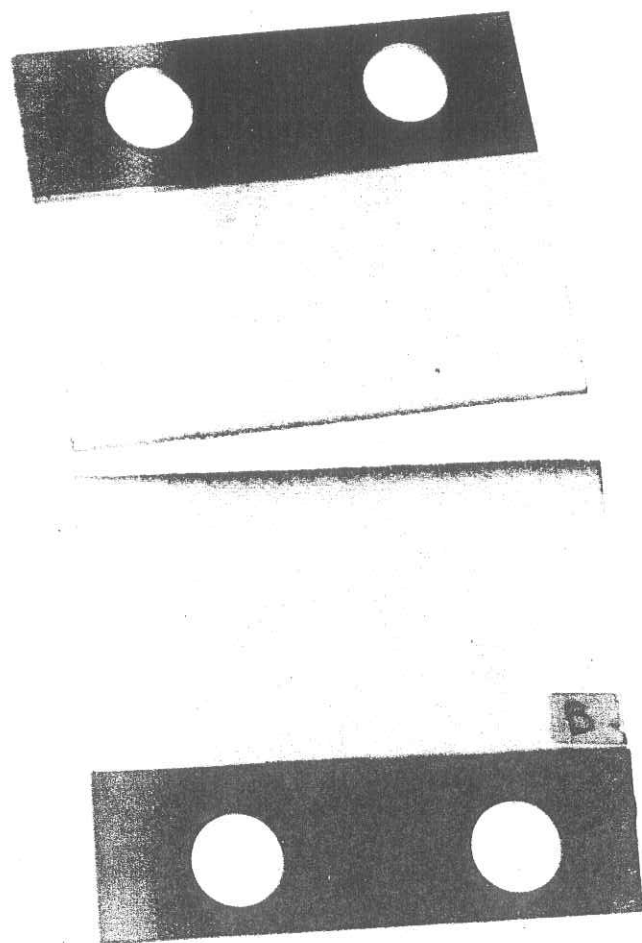
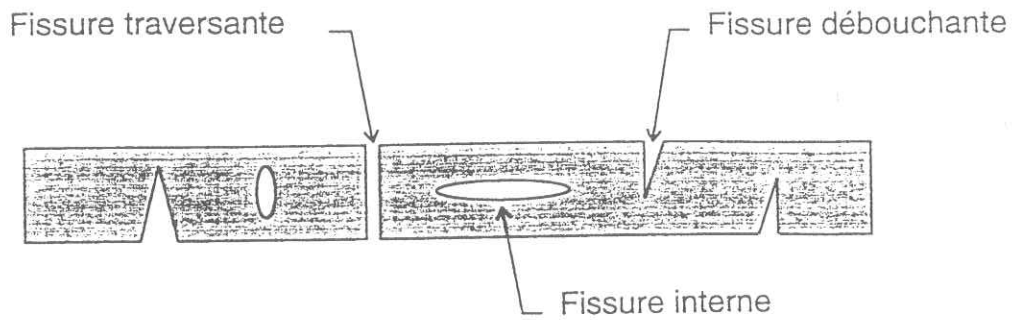


Figure [VII.3.9]: Photographie de la plaque U11B après rupture.





**Figure [VII.3.10]:** Schéma d'un échantillon endommagé. Récapitulatif des différents types de fissures utilisés pour l'interprétation de l'endommagement des échantillons composites.

L'observation au microscope fait apparaître des fissures à la surface de l'échantillon après la rupture. Nous allons donc considérer que l'endommagement se schématise par des fissures débouchantes (figure [VII.3.11]).



**Figure [VII.3.11]:** Représentation schématique d'un échantillon endommagé mécaniquement à 300 K. Présence de fissures débouchantes

On constate que l'échantillon possède des zones où l'épaisseur est plus faible. De plus, la surface d'échange est augmentée du fait des fissures. Nous avons donc défini deux variables équivalentes:

$e^*$ : épaisseur équivalente globale inférieure à  $e$  l'épaisseur apparente de l'échantillon sain



$A^*$ : surface équivalente supérieure à  $A$  la surface d'échange apparente de l'échantillon sain

Ces deux grandeurs caractérisent la fissuration du matériau. Plus la fissuration sera importante, plus la surface sera augmentée et l'épaisseur diminuée.

La fuite  $F^*$  en régime stationnaire dans ce cas, s'écrit:

$$F^* = P \frac{(p_1 - p_2) A^*}{e^*}$$

$p_1$  et  $p_2$  étant les pressions d'hélium de part et d'autre de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion (équ.[V.10]) s'exprime en fonction de l'épaisseur tel que:

$$D = \frac{e^2}{\pi^2 t_c} * 0.9055531$$

Pour le matériau endommagé, le nouveau coefficient  $D'$  se calcule à l'aide de l'expression suivante:

$$D' = \frac{e'^2}{\pi^2 t_c} * 0.9055531$$

En supposant que le coefficient de diffusion ne varie pas, mais que c'est l'épaisseur qui varie. On peut écrire que:

$$D = \frac{e'^2}{t_c} = \frac{e^2}{t_c}$$

d'où l'expression de  $e^*$ :

$$e^* = \sqrt{\frac{t_c^*}{t_c}} e$$

Expérimentalement on effectue le rapport des deux coefficients  $D$  et  $D^*$  équivalent au rapport des temps caractéristiques pour calculer  $e^*$ .

$A^*$  se calcule à l'aide des fuites à l'infini  $F$  et  $F^*$  du matériau sain et endommagé, telle que:

$$A^* = \frac{F^*}{F} \sqrt{\frac{t_c^*}{t_c}} A$$

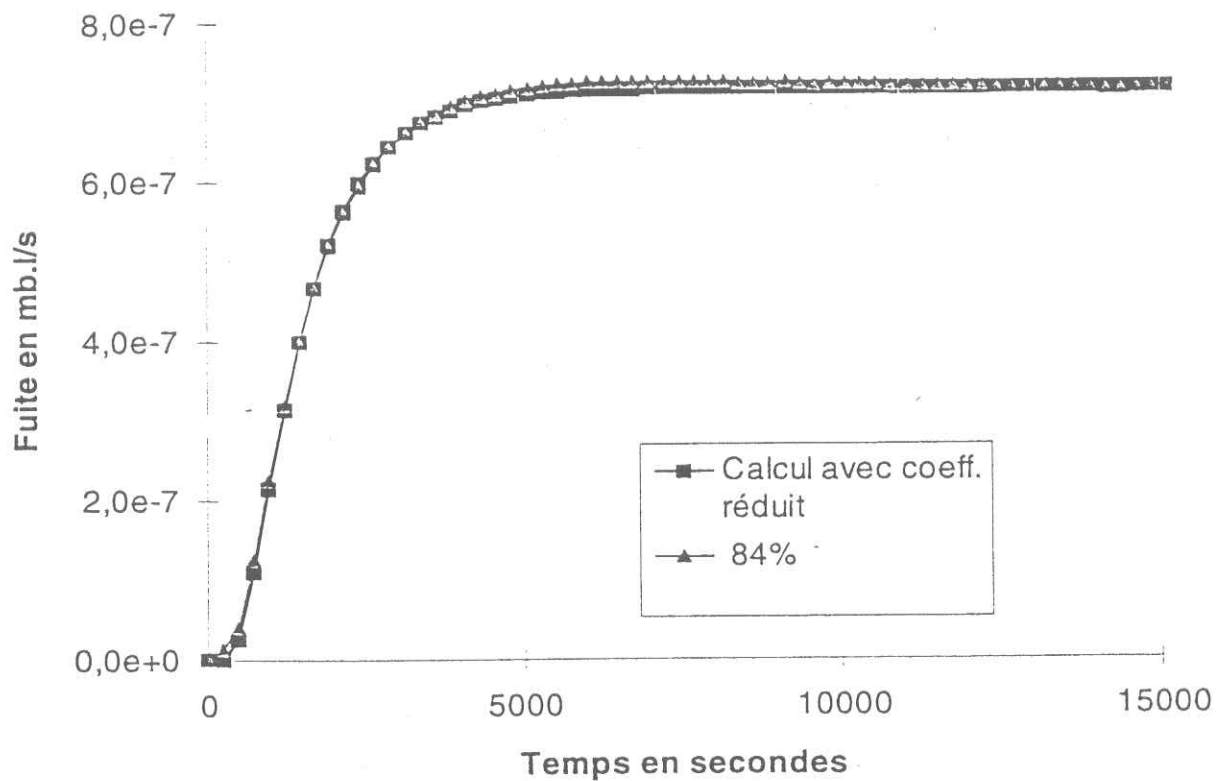
On exprime aussi  $A^*$  avec  $D$  et  $D^*$ :

$$A^* = \frac{F^*}{F} \sqrt{\frac{D}{D^*}} A$$

Le tableau [VII.3.5] rassemble les résultats du calcul de  $A^*$  et  $e^*$  pour l'échantillon U11B.

Echantillon	Fuite en régime stationnaire en mb.l/s	Diffusion en $m^2/s$	Epaisseurs et surfaces à considérer
Sain	5,7E-07	2,2E-11	$e = 0,57 \text{ mm}$ $A = 24.2 \text{ cm}^2$
Endommagé	7,2E-07	3,3E-11	$e^* = 0,465 \text{ mm}$ $A^* = 24,9 \text{ cm}^2$

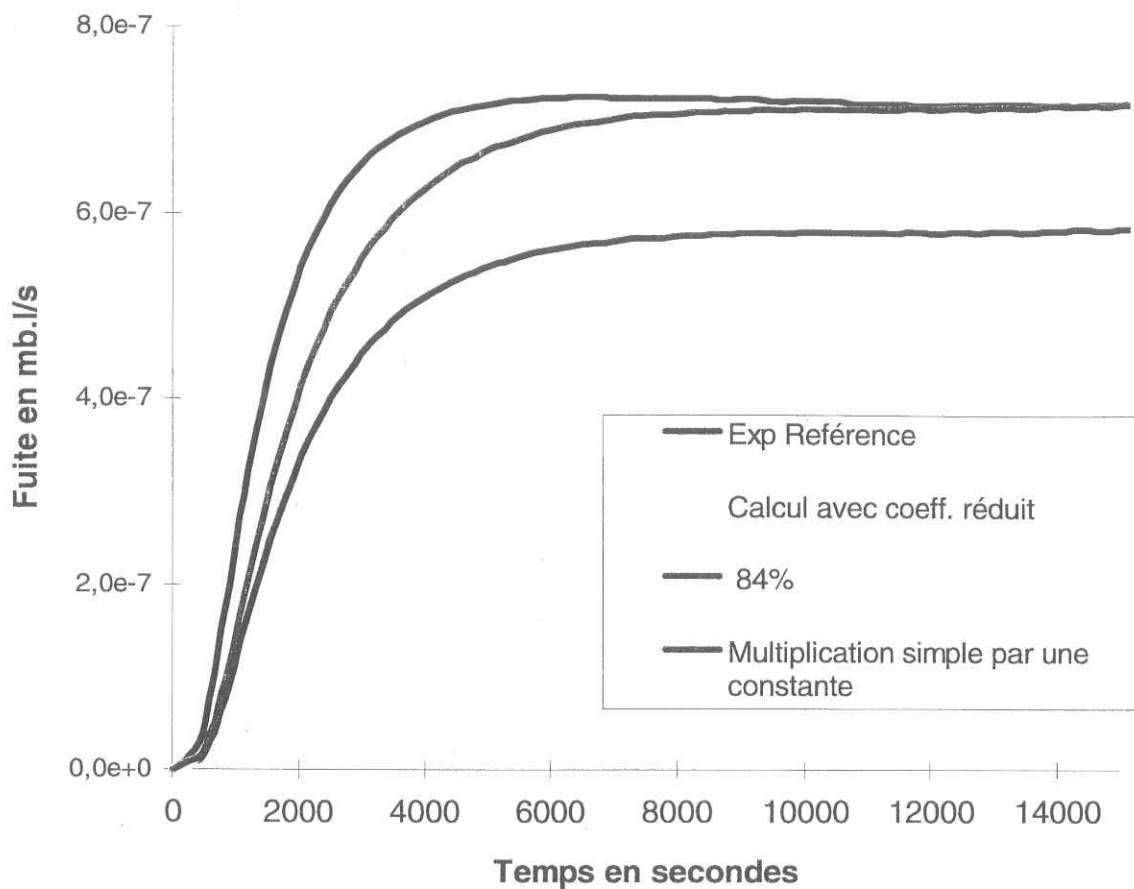
**Tableau [VII.3.5]:** Résultats du calcul de l'épaisseur et de la surface équivalente avec l'échantillon U11B pour un endommagement à 84% de la contrainte à rupture.



**Figure [VII.3.12]:** Comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe théorique, avec les paramètres équivalents présentés dans le tableau [VII.3.5]. Essai réalisé sur l'échantillon U11B à 25°C sous 1016 mb d'hélium après un chargement à 84% de la contrainte à rupture.

La figure [VII.3.12] représente la superposition de la courbe expérimentale et de la courbe théorique calculée avec les paramètres relatifs à la fissuration,  $e^*$  et  $A^*$ , présentées dans le tableau [VII.3.5].

La figure [VII.3.13] montre qu'une simple multiplication de la courbe de référence (courbe verte) ne permet pas de simuler la courbe expérimentale obtenue pour un endommagement à 84% de la contrainte à rupture.



**Figure [VII.3.13]:** Comparaison, de la courbe expérimentale obtenue avec l'échantillon U11B et la courbe théorique (courbe jaune) obtenue à partir des valeurs réduites. Courbe de référence (courbe rouge). Essais réalisés à 25°C sous 1016 mb d'hélium.

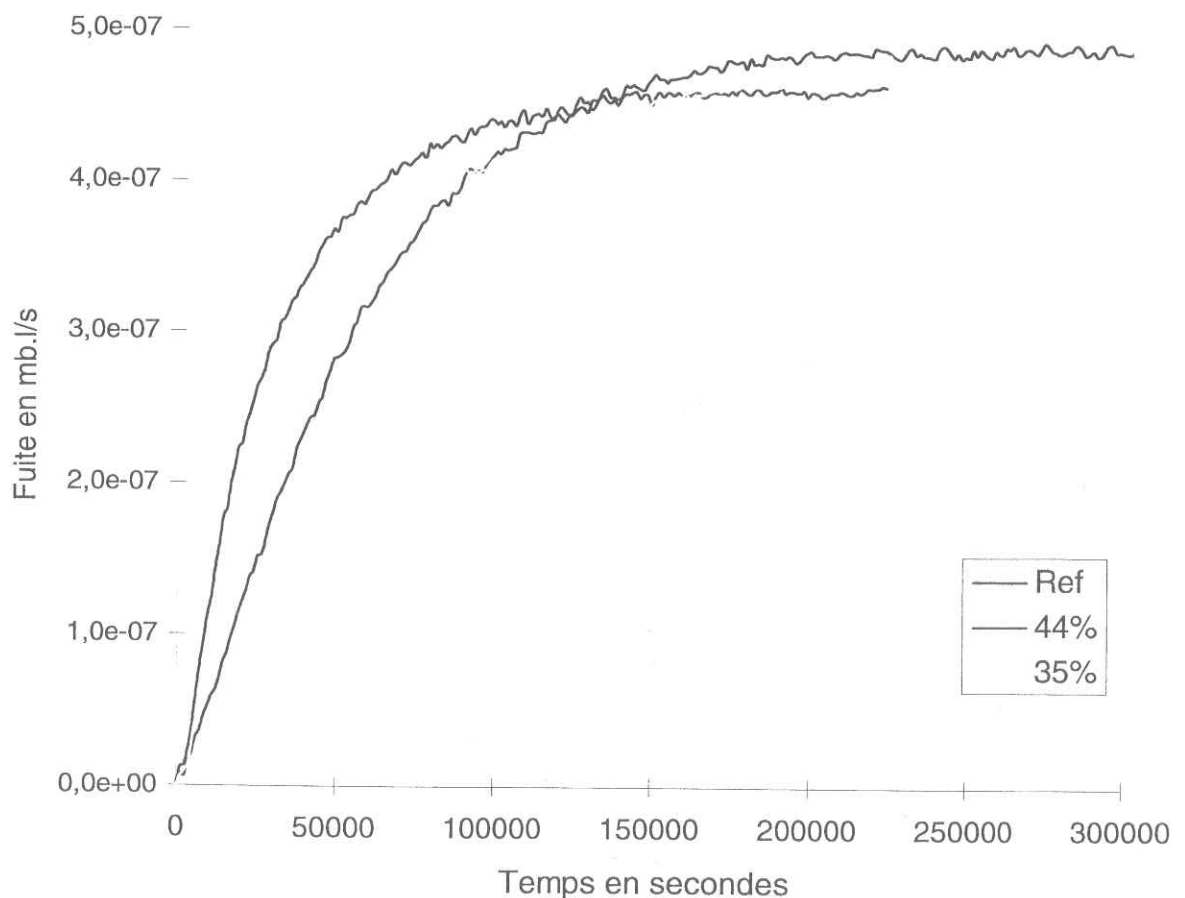
On constate que la modélisation à l'aide des grandeurs équivalentes permet de retrouver la courbe expérimentale à partir de l'essai de référence.

La corrélation entre les mesures de perméabilité et l'endommagement du matériau permet d'attribuer l'augmentation de la fuite à la présence de fissures débouchantes. On montre cependant que cette approche n'est utilisable que pour un endommagement important engendrant une quantité suffisante de fissures, pour influencer la perméabilité des échantillons.



### 3.2.2.2. Cas du préimprégné PrP

Les données mécaniques relatives aux essais d'endommagement sur l'échantillon PrP sont rassemblées dans le tableau [V.III.3]. La figure [VII.3.14] met en évidence un comportement du matériau différent de celui rencontré avec les échantillons type U11. L'évolution des profils des courbes en fonction de la sollicitation mécanique indique une augmentation de la solubilité, s'accompagnant d'une diminution de la diffusion. Le tableau [VII.3.6] rassemble les coefficients calculés à l'aide de la méthode discutée au paragraphe 1.1. En effet, les mesures réalisées après endommagement ne permettent pas de retrouver les courbes expérimentales.

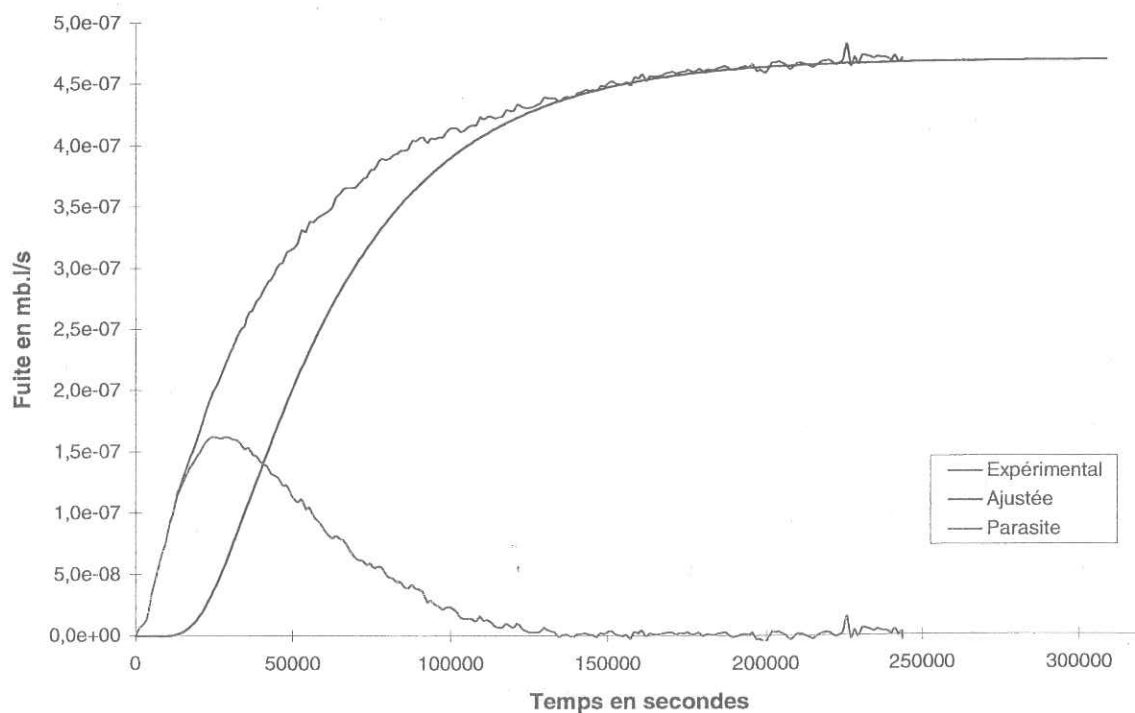


**Figure [VII.3.14]:** Evolution des profils des courbes de perméabilité pour trois taux de chargement, sur l'échantillon PrP. Essais réalisés à 25°C sous 1016 mb de pression d'hélium.

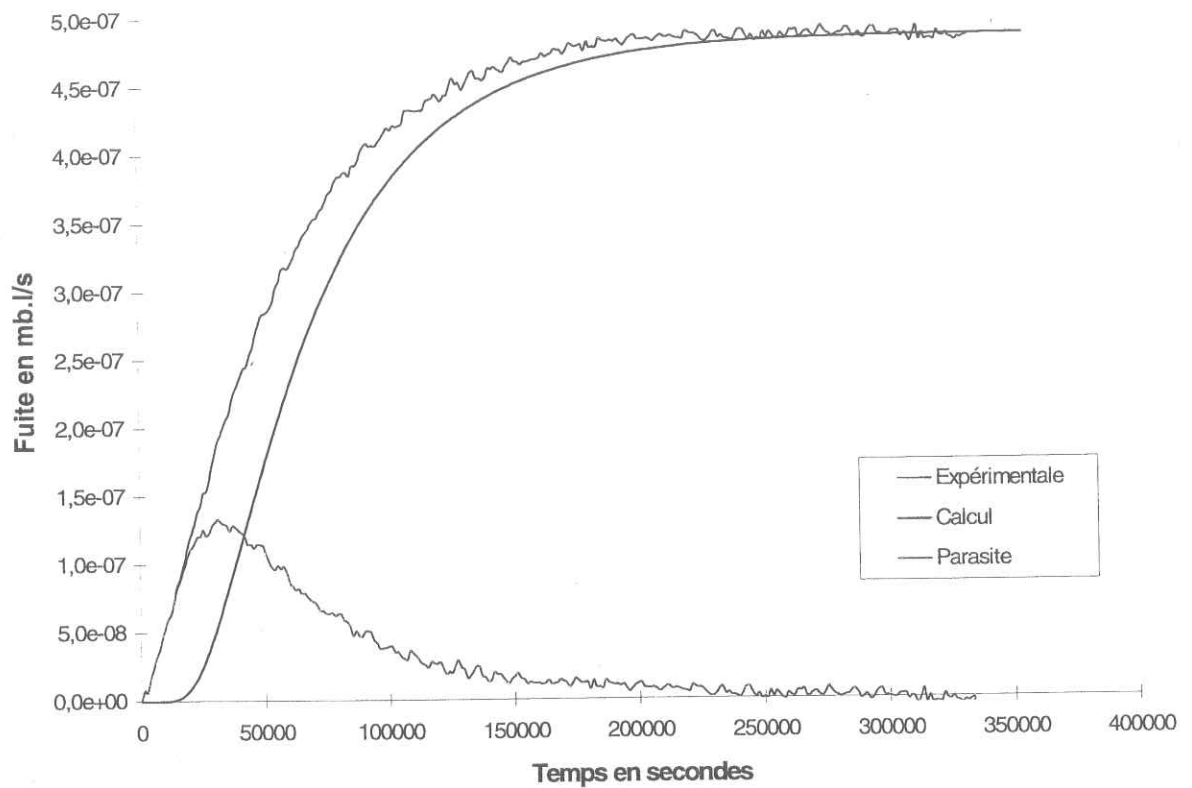
Chargement en %	Solubilité en mol/m <sup>3</sup> .Pa	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/s.m.Pa
Réf.	8.4e-6	7.e-12	6.3e-17
35%	1.2e-5	5.6e-12	6.5e-17
44%	1.3e-5	5e-12	6.7e-17

**Tableau [VII.3.6]:** Ensemble des coefficients  $S$ ,  $D$  et  $P$  pour l'hélium à 25°C en fonction du niveau de chargement pour l'échantillon PrP.

On a vu au paragraphe 1.1, que l'échantillon PrP présentait une particularité puisque les coefficients déduits de la courbe expérimentale conduisent à une courbe théorique très différente de la courbe expérimentale. Cette remarque restant valable pour les essais d'endommagement, nous avons procédé aux mêmes opérations pour trouver les nouveaux coefficients. On a représenté sur les figures [VII.3.15] et [VII.3.16] les courbes expérimentales, les courbes ajustées ainsi que les fuites parasites, pour les sollicitations à 35 et 44% de la contrainte à rupture.



**Figure [VII.3.15]:** Courbes, expérimentale, théorique et parasite pour l'échantillon PrP sollicité à 35% de la contrainte à rupture. Essais réalisés à 25°C sous 1016 mb de pression d'hélium.



**Figure [VII.3.16]:** Courbes, expérimentale, théorique et parasite pour l'échantillon PrP sollicité à 44% de la contrainte à rupture. Essais réalisés à 25°C sous 1016 mb de pression d'hélium.

En représentant sur un même graphique les trois fuites parasites figure [VII.3.17], on constate que leur maximum, qui dépend du pic de concentration en hélium au début de l'expérience, varie avec le niveau de chargement. Plus le matériau est endommagé, plus l'hélium migre lentement dans l'échantillon.

Nous ne connaissons pas les temps de dégazage de façon précise avant chaque essai, et de ce fait, les quantités d'hélium emmagasinées avant le début de l'expérience. Celles-ci sont égales aux valeurs des asymptotes des courbes de la figure [VII.3.18], et ne peuvent pas être exploitées dans l'optique d'une comparaison des taux d'endommagement. On remarque cependant que plus le matériau est endommagé, plus il contient de l'hélium.



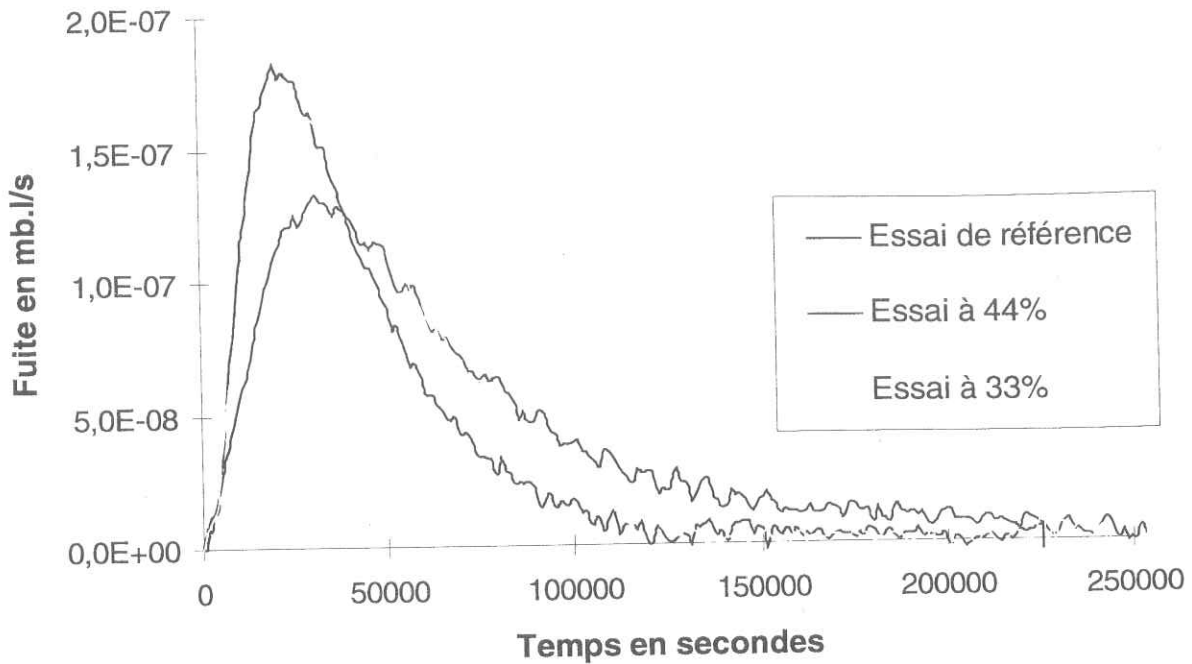


Figure [VII.3.17]: Comparaison des fuites parasites dues au dégazage de l'hélium présent dans l'échantillon au début de l'expérience. Essais réalisés sur l'échantillon PrP après différents chargements.

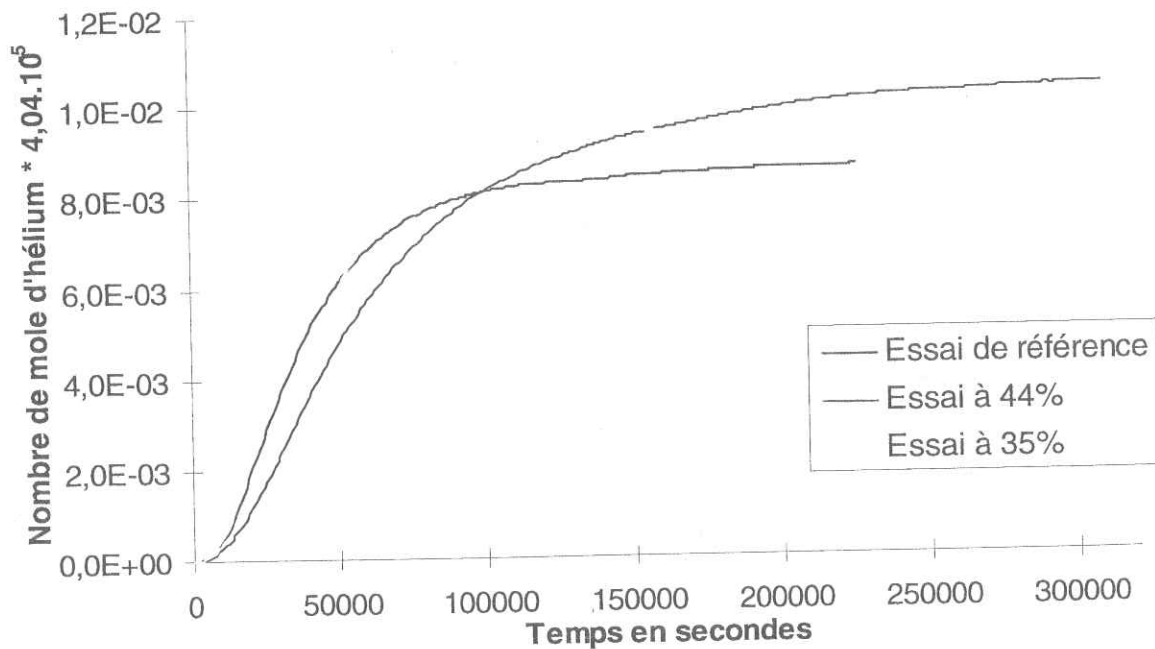
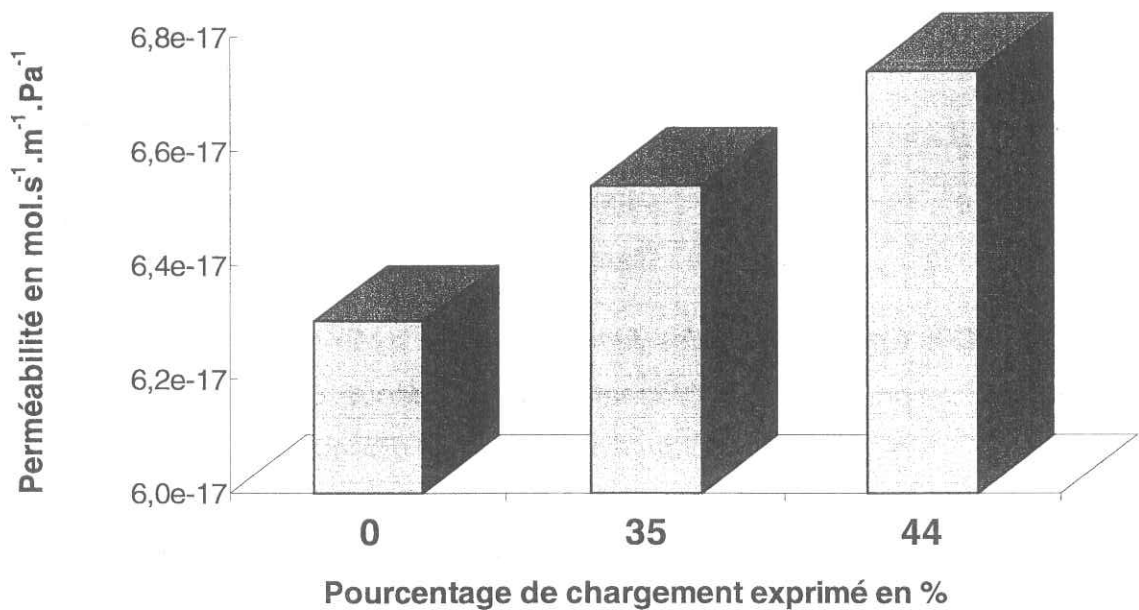


Figure [VII.3.18]: Comparaison de l'intégrale des fuites parasites dues au dégazage de l'hélium présent dans l'échantillon au début de l'expérience. Essais réalisés sur l'échantillon PrP après différents chargements.

L'évolution de la perméabilité en fonction du taux de chargement (figure [VII.3.19]) montre qu'il y a accumulation d'endommagement dans le matériau, entraînant une augmentation de la fuite d'hélium. Cette augmentation est présente pour un chargement de 35% de la contrainte à rupture, soit 143 MPa.



**Figure [VII.3.19]:** Evolution de la perméabilité à l'He à 25°C sur l'échantillon PrP en fonction du pourcentage de chargement.

Les figures [VII.3.20] et [VII.3.21] montrent que l'endommagement du matériau se traduit par une augmentation de la solubilité et une diminution de la diffusion apparente. Ces résultats supposent qu'il y a création de vide à l'intérieur du matériau. L'hélium peut s'accumuler dans des lacunes, qui ont le même effet que la porosité évoquée au paragraphe 1.2.

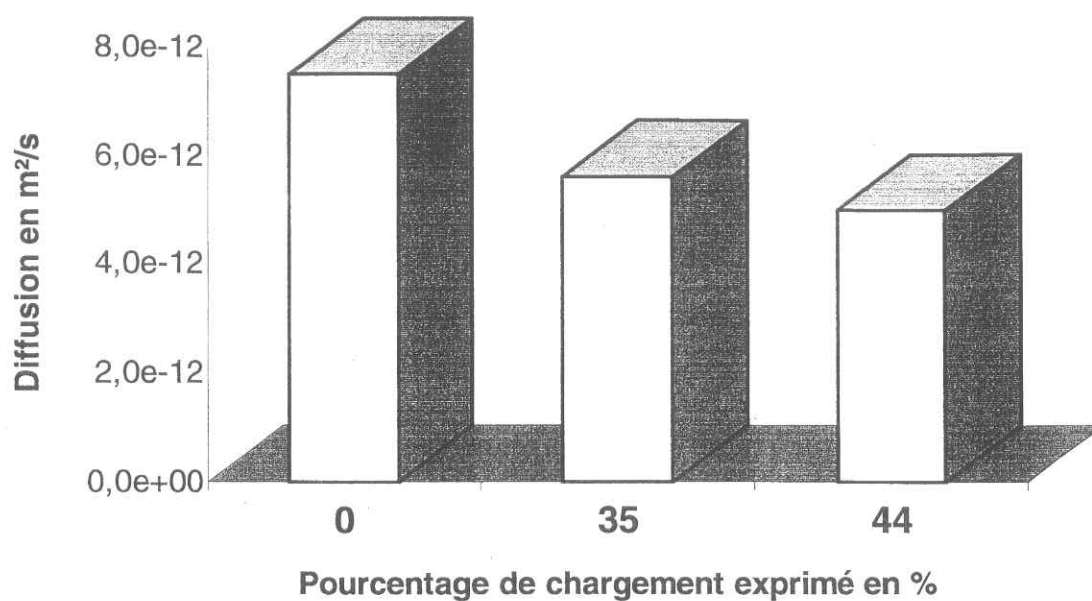


Figure [VII.3.20]: Evolution de la diffusion de l'hélium à 25°C sur l'échantillon PrP en fonction du pourcentage de chargement.

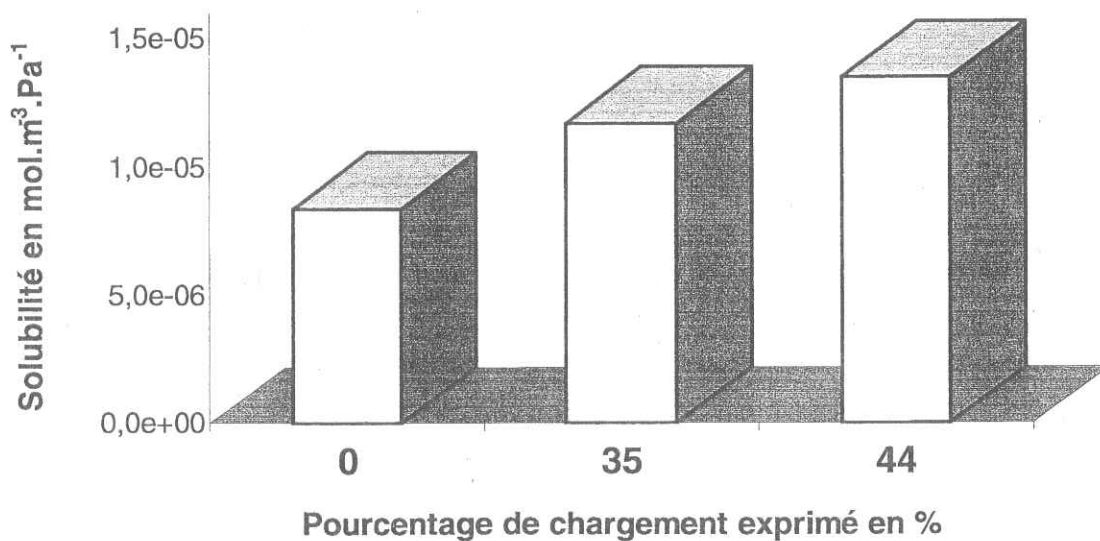


Figure [VII.3.21]: Evolution de la solubilité à l'hélium à 25°C sur l'échantillon PrP en fonction du pourcentage de chargement.

En prenant pour référence la solubilité déduite de l'essai sur le matériau n'ayant subi aucun chargement, on peut évaluer le taux de porosité engendrée par l'accumulation d'endommagement à l'aide de la méthode présentée au paragraphe 1.6. On rappelle l'expression établie:

$$x_{\text{vide}} = \frac{S_c - S_0}{S_{\text{vide}} - S_0}$$

Avec:  $S_c$  La solubilité mesurée sur le composite

$S_{\text{vide}}$  la solubilité du vide égale à  $4.04e^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$

$S_0$  la solubilité de référence

$x_{\text{vide}}$  le taux de vide

On a rassemblé dans le tableau [VII.3.7] les taux de vide calculés

Pourcentage de sollicitation	Solubilité $S_c$ en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$	Taux de vide $x_{\text{vide}}$ en %
0	$8.4e-6$ (Ref.)	0
35	$1.2e-5$	0.84
44	$1.3e-6$	1.3

**Tableau [VII.3.7]:** Calcul des taux de vide induits par l'endommagement interne du matériau, à l'aide de la modélisation présentée au paragraphe 1.6. Echantillon PrP.

Ces valeurs, même si elles sont très approximatives, puisque calculées à partir des courbes ajustées (cf. paragraphe 1.6), rendent compte du type et de l'évolution de l'endommagement du matériau à plusieurs niveaux de sollicitations. Ces valeurs montrent qu'il y a création de fissures internes (fissures non débouchantes), assimilables à de la porosité. Le comportement particulier du matériau avant toute sollicitation, laisse supposer qu'il existe une certaine porosité présente dans l'échantillon sain. En effet, les solubilités sont plus élevées que pour

l'ensemble des autres composites, alors que la diffusion est plus faible (cf. tableau [V.I.7]). De plus la présence de vide explique l'apparition de la fuite parasite exposée dans la discussion (paragraphe 1.6). On peut donc faire l'hypothèse que la concentration de contraintes, provoquée par ces défauts lors des différents chargements, entraîne la création et la propagation de fissures dans la masse, expliquant l'évolution du profil des courbes de fuites. Le fait que ce phénomène a lieu pour des pourcentages de sollicitation proches de 30%, alors que pour un même pourcentage, aucune modification de fuite n'est décelée sur les matériaux U11, peut être une indication supplémentaire pour valider cette hypothèse. En poursuivant le raisonnement, l'évolution de l'endommagement du matériau au-delà de 44% de contrainte à rupture peut s'envisager par une propagation des fissures jusqu'à la surface. Après cette limite, les fissures sont en majorité débouchantes, et le profil des courbes de fuites apparentés aux courbes discutées pour les échantillons U11.

### 3.2.3. Etude de l'influence des sollicitations mécaniques à 4.2 K sur la perméabilité des composites tissés

Nous avons étudié, à l'aide de la plaque U11D, l'effet de l'endommagement mécanique à 4,2 K sur la perméabilité d'un composite tissu de verre/époxy. Les résultats relatifs aux différents chargements mécaniques effectués sur cet échantillon sont rassemblés dans le tableau [V.III.11].

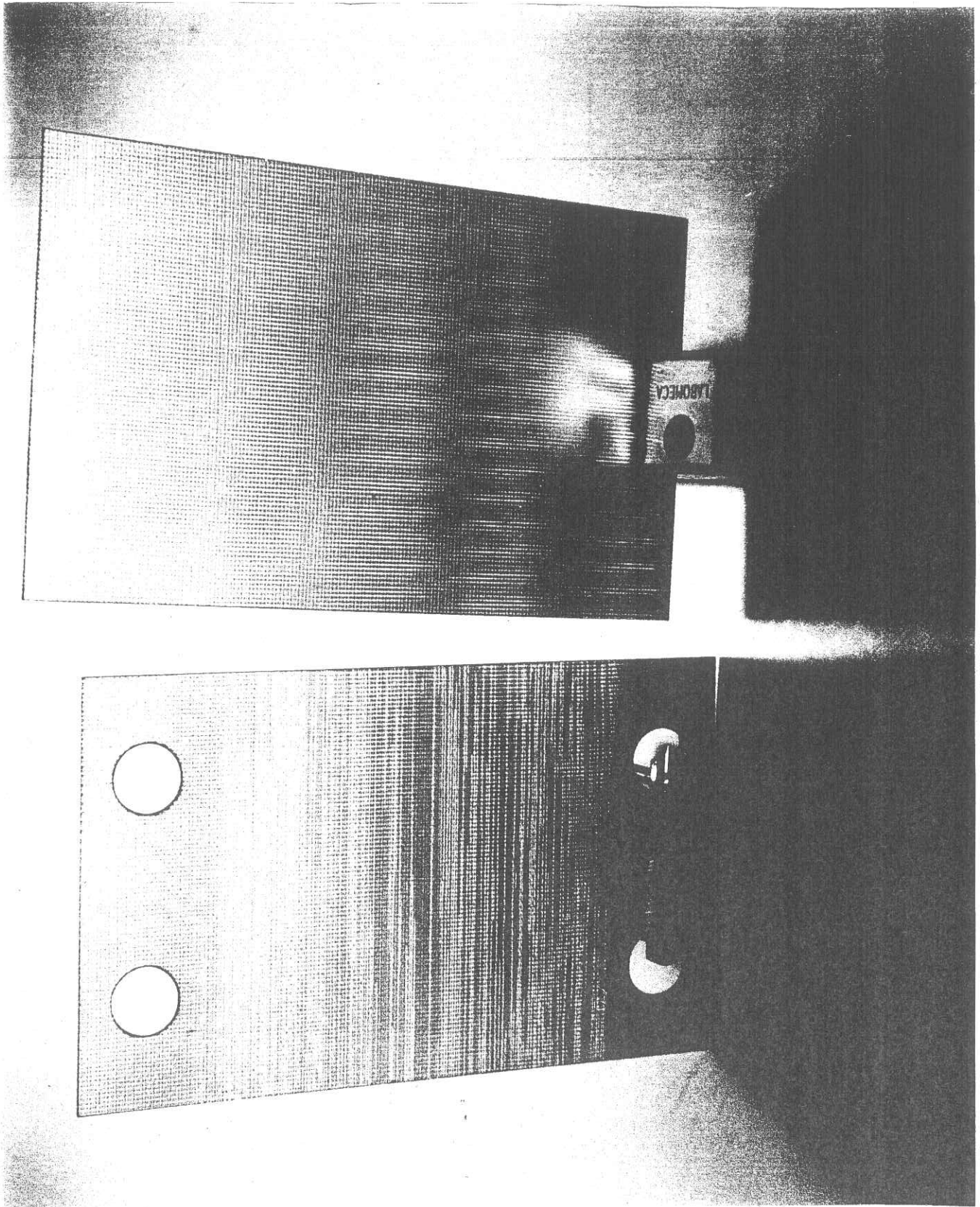
Les résultats relatifs aux mesures de perméabilité effectués entre chaque chargement sont rapportés dans le tableau [VII.3.8]. On peut constater que la perméabilité est multipliée par 1000 pour 44% de chargement (230 MPa). Cette augmentation est due à la fissuration de la matrice.

Lors de l'expérience de mesure de fuite, il n'existe pas (dans ce cas) de régime transitoire d'établissement du flux de gaz. Il s'établit immédiatement après l'introduction d'hélium. La fuite détectée ne résulte plus d'un phénomène de perméabilité mais du passage de l'hélium par les fissures débouchantes du matériau. La figure [VII.3.23] montre une photo de cette plaque soumise à une contrainte de 230 MPa. On peut y reconnaître les multiples fissures responsables de la fuite. La présence de fissures avant la contrainte de changement de pente (200 MPa) est équivalente à une création de lacunes dans lequel l'hélium s'accumule. Il y a donc augmentation de solubilité et diminution apparente du coefficient de diffusion.

Contraintes en MPa	Sollicitations en %	Solubilité en mol/(m <sup>3</sup> .Pa)	Diffusion en m <sup>2</sup> /s	Perméabilité en mol/(s.m.Pa)
0	0	2.2e-6	2.3e-11	5.2e-17
52,4	10%	2,4e-06	2,2e-11	5,4e-17
105	20%	2,5e-06	2,1e-11	5,2e-17
157	30%	2.7e-6	1.9e-11	5.3e-17
230	44%	-	-	"1.2e-14"

Figure [VII.3.8]: Ensemble des résultats obtenus sur la plaque U11D après endommagement mécanique à 4.2 K.





**Figure [VII.3.23]:** Photographie de la plaque U11D après un chargement au-dessus de la contrainte de changement de pente et d'un plaque de référence.





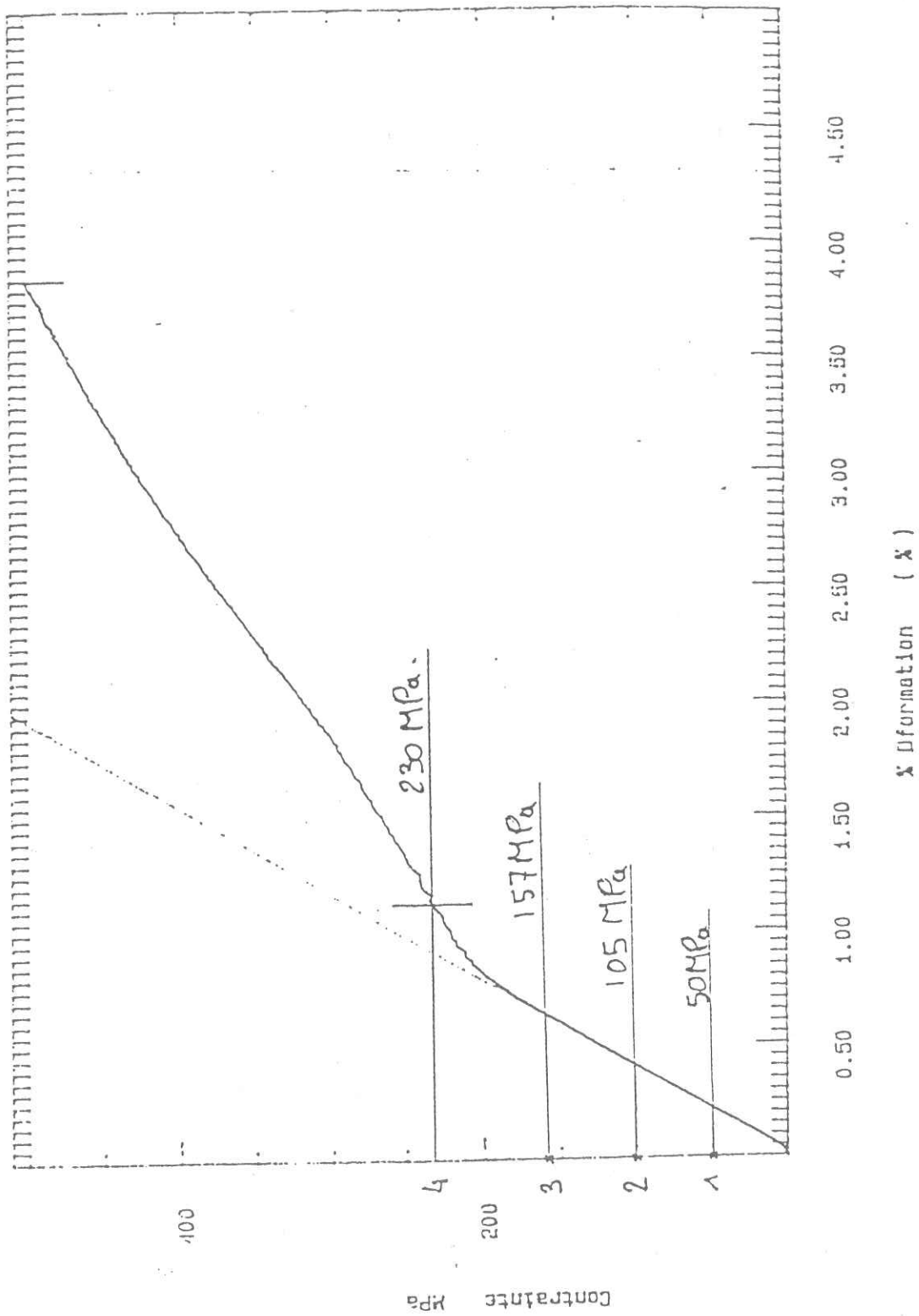


Figure [VII.3.22]: Schéma représentatif des différentes sollicitations successives lors d'un essai d'endommagement mécanique à 4.2 K.

En dessous de la contrainte seuil de 200 MPa, les figures [VII.3.24], [VII.3.25], [VII.3.27], montrent que l'endommagement n'entraîne pas de variation de la perméabilité, de la solubilité et de la diffusion du matériau.

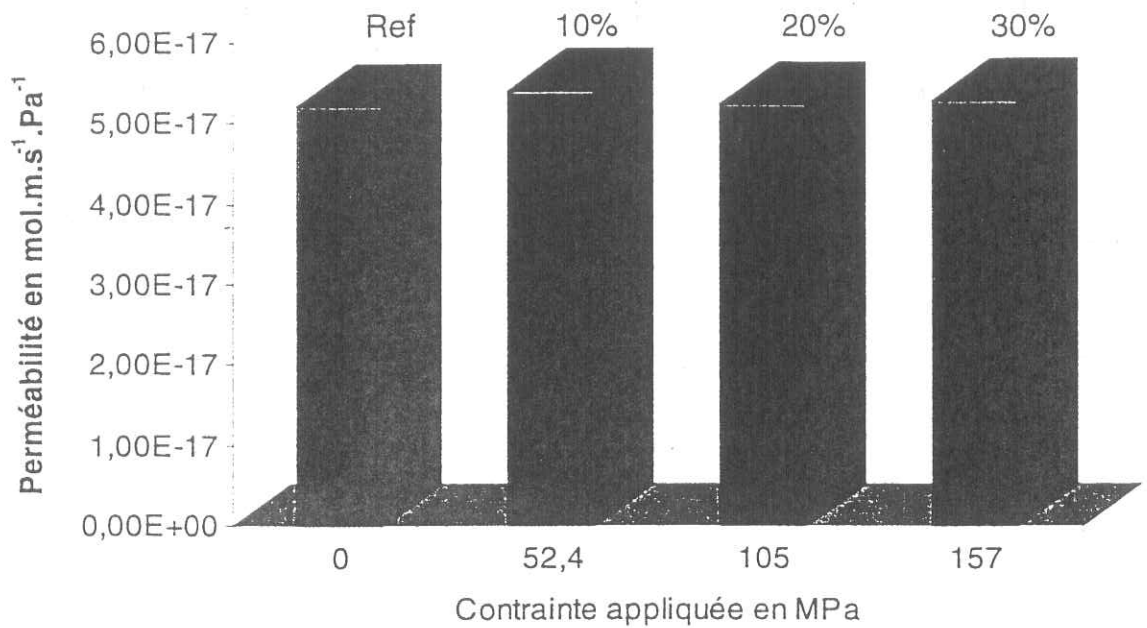


Figure [VII.3.24]: Evolution de la perméabilité à l'He à 25°C de l'échantillon U11C après différents chargements à 4.2 K.

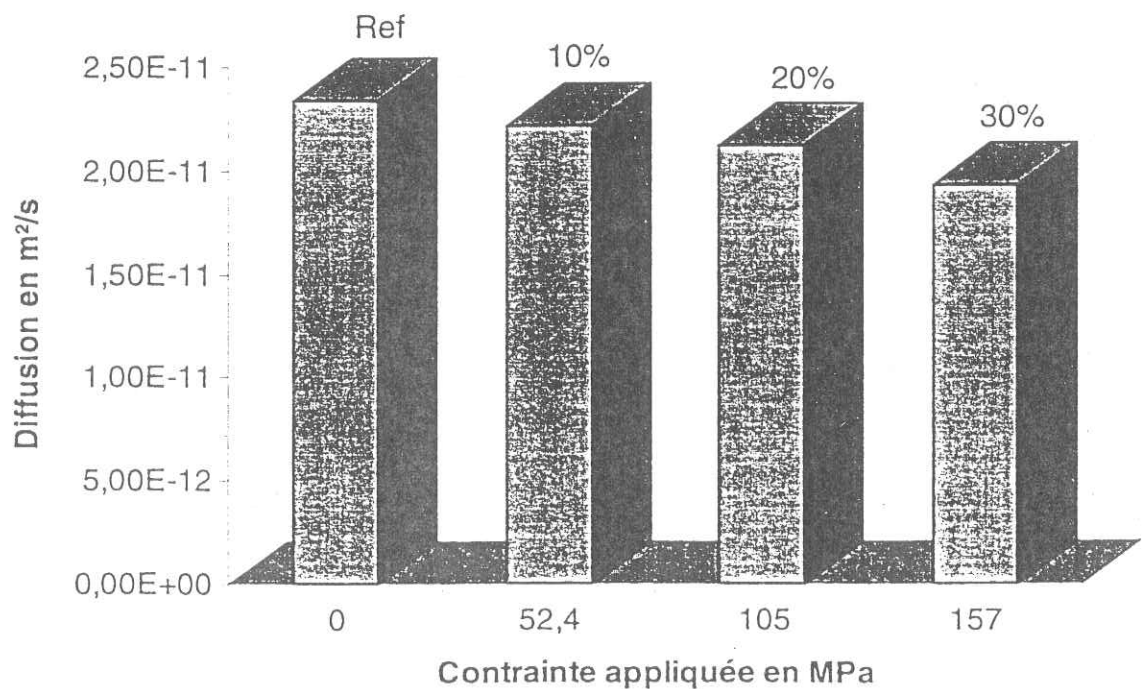


Figure [VII.3.25]: Evolution de la diffusion de l'He à 25°C sur l'échantillon U11D après endommagement à 4.2 K

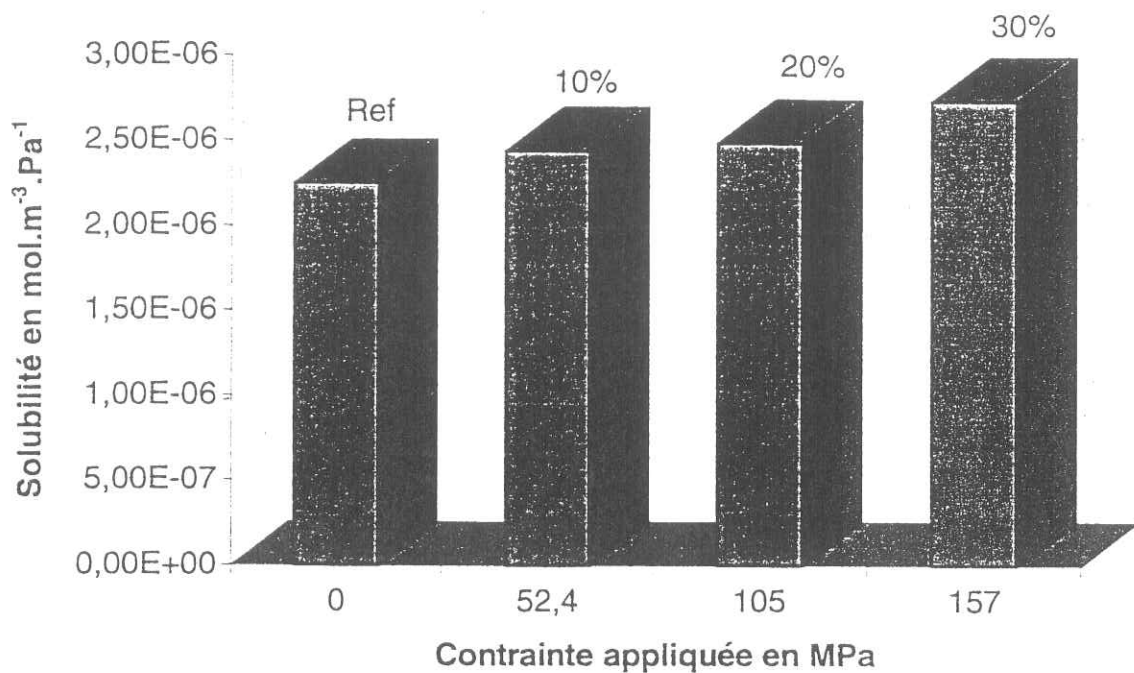


Figure [VII.3.27]: Evolution de la solubilité à l'He à 25°C de l'échantillon U11D après endommagement à 4.2 K.

Afin de vérifier l'endommagement du matériau à 4.2 K, en deçà de la contrainte de changement de pente, on a fait subir des cycles mécaniques à une plaque identique à celle utilisée précédemment. Cet échantillon a subi 22 cycles de charge et décharge entre 0 et 190 MPa.

Les résultats des mesures montrent que la fuite est multipliée par 1000 par rapport au matériau sain. L'observation visuelle révèle la présence de fissures (figure [VII.3.26]). Comme dans l'essai précédent il n'y a pas de régime transitoire lors de l'expérience, et la fuite d'hélium résulte de la fissuration complète du matériau suivant son épaisseur. Cette expérience montre qu'il y a création et propagation de fissures en dessous de la contrainte de changement de pente. Ce résultat est en accord avec l'étude de Rey [50] montrant des fissures pour une contrainte inférieure à la contrainte de changement de pente, sur des composites à base de tissus de verre.



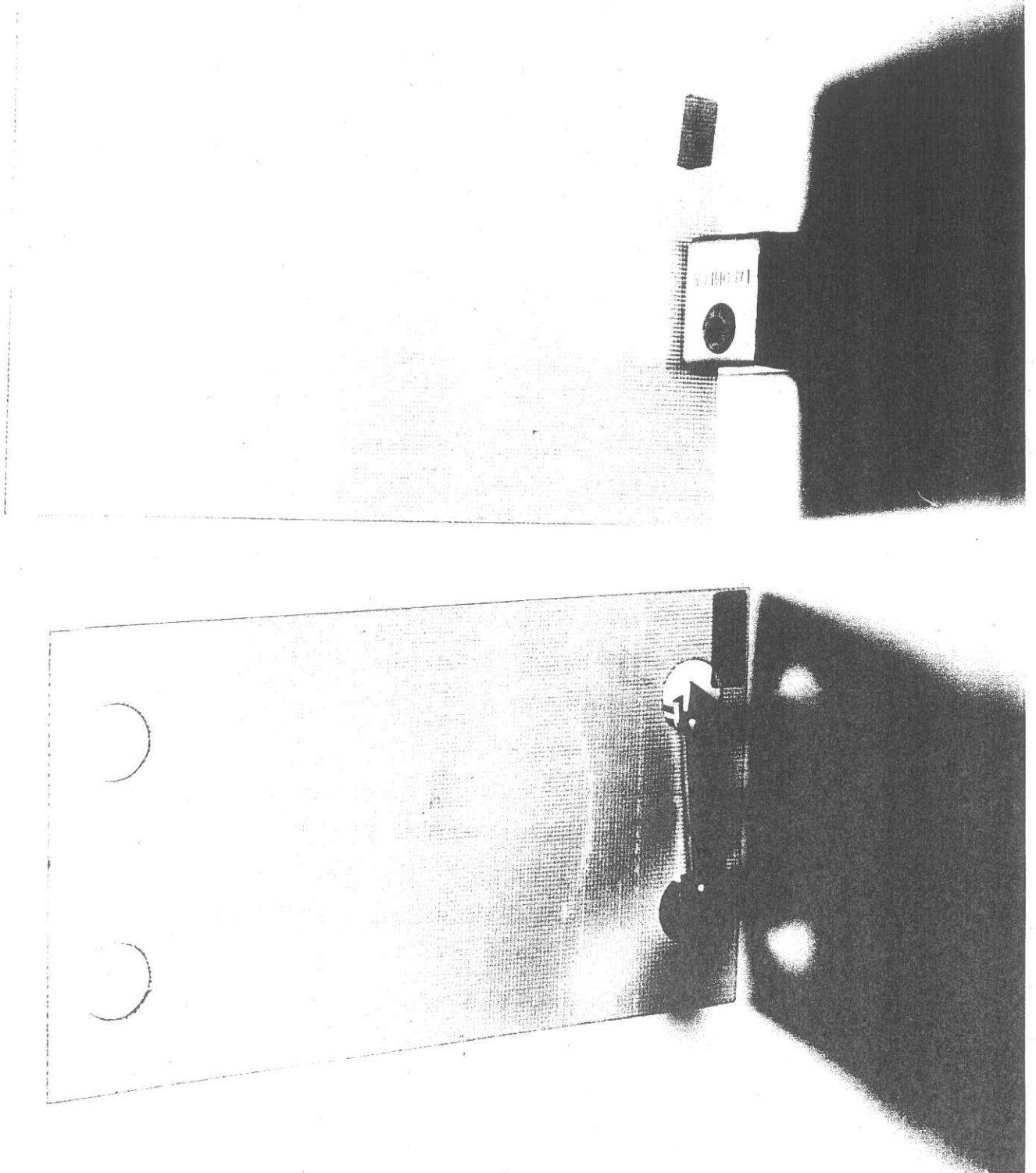
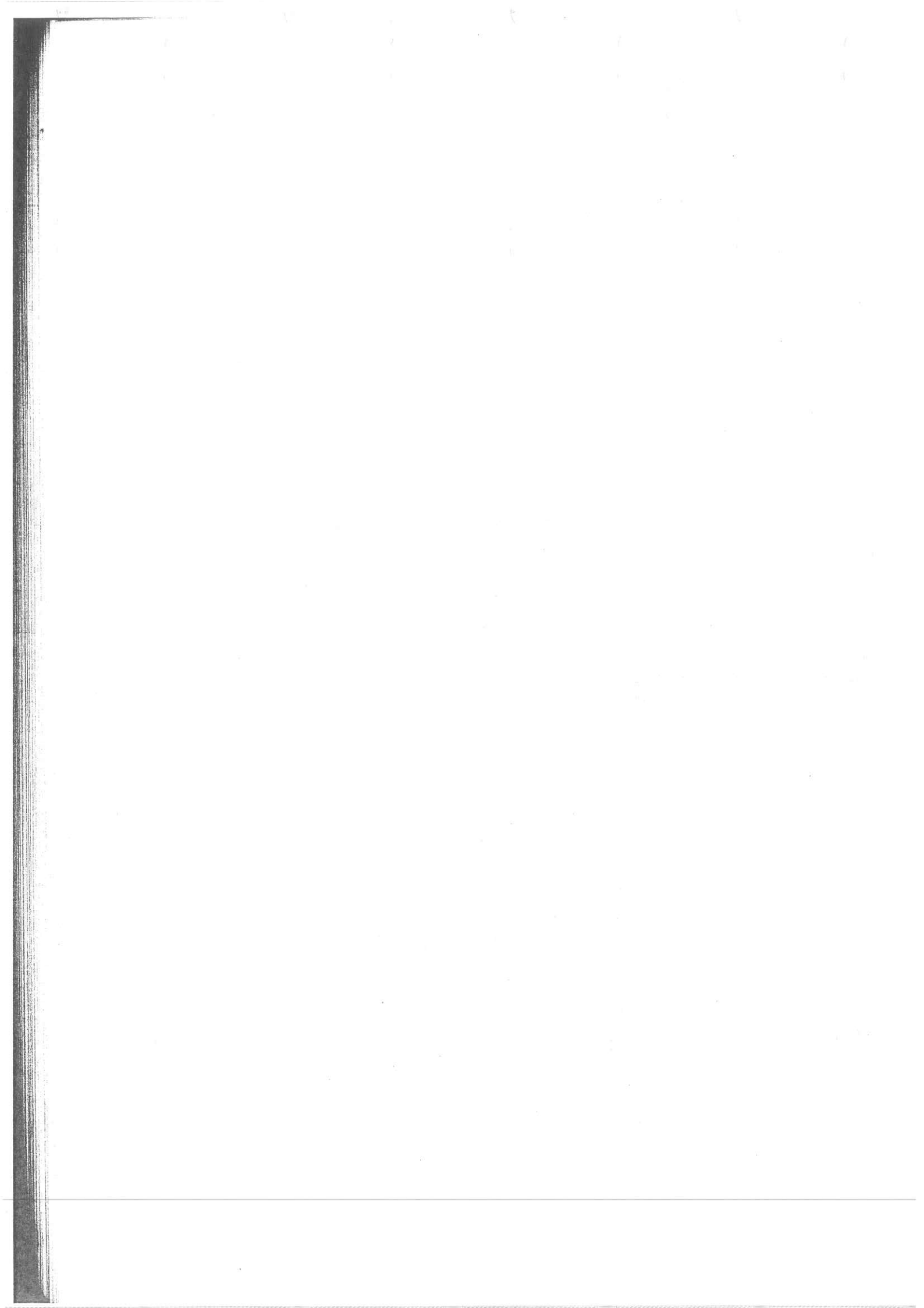


Figure [VII.3.26]: Photographie de la plaque U11F après 22 cycles à 190 MPa et d'une plaque de référence.





### **3.2.4. Conclusion partielle de l'étude des propriétés mécaniques, et de l'endommagement**

L'étude de l'endommagement par chocs thermiques successifs à 77 K révèle que l'endommagement induit par les dilations différentielles des fibres et de la résine ne modifie pas le comportement vis à vis du gaz. Nous n'avons relevé aucune modification des différents paramètres (solubilité, diffusion, perméabilité) après 100 chocs thermiques.

Nous avons montré que les matériaux composites ont des comportements en traction très différents à 4,2 K et à température ambiante. Ainsi, on observe que la déformation à rupture, à basse température, est plus importante qu'à température ambiante (+ 40%). Ce résultat s'explique par la fissuration de la matrice, avant la rupture des fibres. Dans le cas des tissus de verre, on a montré que la modélisation proposée par Aveston et al. [77] pour les composites unidirectionnels permet d'obtenir une valeur de contrainte à rupture de la matrice à basse température. Cette contrainte, obtenue expérimentalement avec nos échantillons à l'aide de la contrainte de changement de pente, montre que les résines utilisées, pour nos échantillons, ont de bonnes propriétés en traction. L'étude de l'endommagement par sollicitations mécaniques à 4,2 K révèle que, pour des chargements supérieurs à la contrainte de changement de pente, la fissuration de la matrice est telle que les fuites d'hélium résultent du passage immédiat à travers l'échantillon. Dans ce cas, il n'est plus possible d'utiliser ces matériaux pour stocker l'hélium. Pour des valeurs de chargement inférieures à cette contrainte de changement de pente, l'endommagement n'a pas d'incidence sur la perméabilité du matériau. On montre cependant avec nos échantillons, que plusieurs cycles mécaniques en traction endommagent les matériaux au point de le rendre inutilisable (augmentation de la fuite d'un facteur 1000). Ce résultat montre que la fissuration de la matrice intervient avant le seuil défini par le changement de pente de l'essai de traction.

En ce qui concerne l'endommagement mécanique à température ambiante, on montre qu'il n'y a pas de modification de la perméabilité pour des chargements proches de la rupture (91% de la contrainte à rupture) pour des matériaux ne présentant qu'une porosité faible. On met en évidence, à l'aide de l'étude des phénomènes transitoires de fuite d'hélium, l'apparition d'endommagement provenant

d'une fissuration débouchante de la matrice. On définit pour cela deux grandeurs caractéristiques représentatives du niveau d'endommagement. Dans le cas où le matériau présente une porosité plus importante, on montre que l'endommagement apparaît pour des sollicitations mécaniques inférieures à celles mesurées sur les matériaux faiblement poreux. L'étude des phénomènes transitoires permet de calculer un taux d'endommagement interne (fissuration interne) représenté par un taux de vide.

#### 4. ETUDE DU DEGAZAGE

Le dégazage se mesure simultanément au test de perméabilité à l'hélium. Les deux jauges Bayart-Alpert donnent à chaque instant la pression totale des deux volumes séparés par le diaphragme. A l'aide de l'équation [IV.11], on calcule l'expression du flux de matière  $F$  passant par ce diaphragme.

$$F = 2.86 (p_1 - p_2)$$

Le taux de dégazage est calculé à partir du flux et des surfaces considérées. On supposera que compte tenu des faibles taux de dégazage des parois de l'installation, les flux seront attribués aux échantillons. Les spectres de masse réalisés au cours de ces mesures montrent que le pic de masse quatre (hélium) est moins importants que les pics d'azote, d'eau ou d'hydrogène. Le flux d'hélium est donc moins important que le flux de dégazage créé par l'échantillon. (Ex.: cas d'un test sur EP5052: flux d'hélium  $10^{-5}$  Pa.m/s, flux de dégazage  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Pa.m/s). On a représenté sur la figure [VII.4.1] deux spectres de masse, l'un réalisé sur un échantillon de résine pure (EP5052) après 20 heures sous vide (spectre bleu), l'autre juste après la fermeture de la vanne d'isolement (spectre rouge). On montre qu'il reste encore de l'eau provenant de l'échantillon car nous n'avons pas attendu suffisamment avant de faire notre acquisition. Après plusieurs minutes, le dégazage de l'ensemble du système de mesure est composé essentiellement d'hydrogène. La figure [VII.4.2] montre l'évolution du taux de dégazage de l'appareil de mesure après une remise à la pression atmosphérique. Après 10 heures de pompage, le taux de dégazage calculé, pour une surface du système estimé à  $0.3 \text{ m}^2$ , est d'environ  $4 \cdot 10^{-7}$  Pa.m/s, avec une pente proche de -1. Cette valeur est comparable aux valeurs données par Rommel [87] pour l'inox (Taux de  $5,7 \cdot 10^{-7}$  Pa.m/s et pente -1).

Les mesures réalisées sur nos échantillons montrent qu'il existe une dispersion des courbes de l'évolution du taux de dégazage en fonction du temps. On a représenté sur la figure [VII.4.3] les taux de dégazage mesurés lors de six essais de perméabilité.

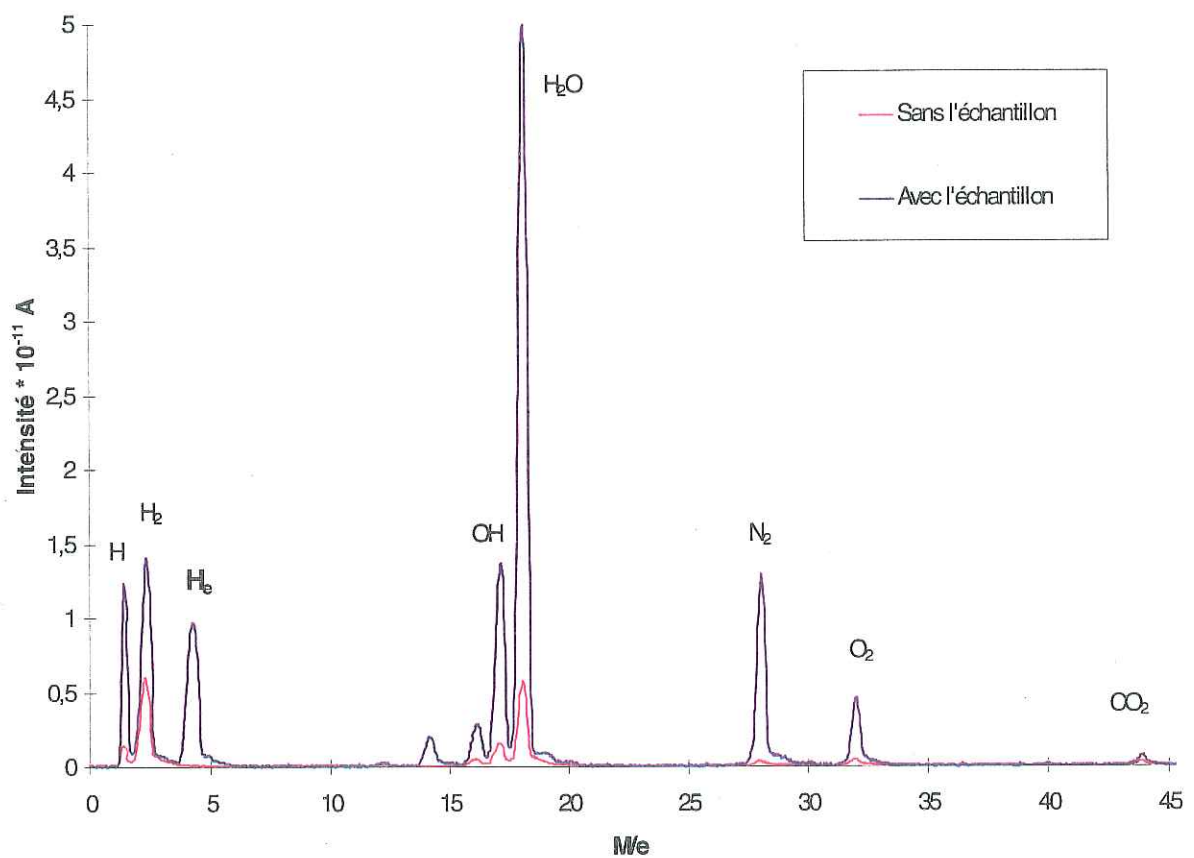
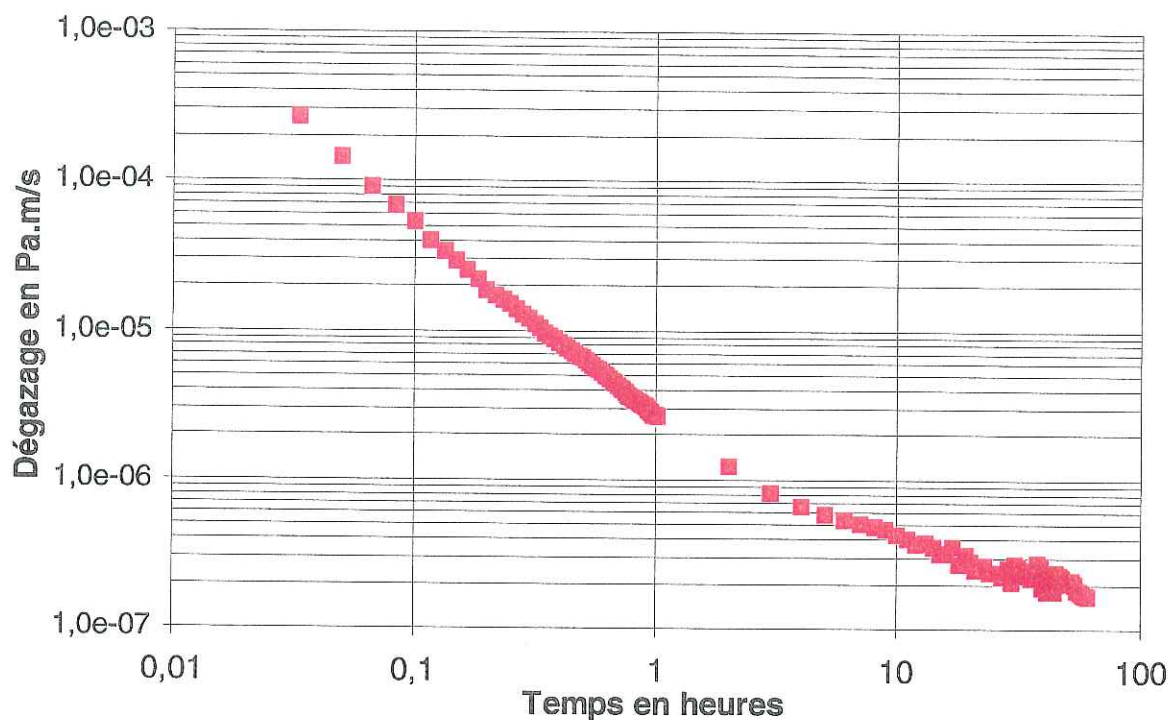


Figure [VII.4.1]: Comparaison des spectres de masse. Système de mesure seul (spectre rouge), et système de mesure avec l'échantillon (spectre bleu).



**Figure [VII.4.2]:** Courbe de dégazage pour l'ensemble du système de mesure sans échantillon, après une remise à la pression atmosphérique.

On constate qu'il n'est pas possible de donner des valeurs uniques de taux de dégazage. La cause principale de cette dispersion est que les temps de dégazage, de l'échantillon avant d'être testé, ne sont pas toujours identiques. Ainsi, pour des mesures précises des taux, il faut fixer un protocole qui permet de considérer que le matériau est dans un même état de référence d'un test à l'autre.

La figure [VII.4.4] montre qu'il existe aussi une dispersion dans le cas de la résine EP5052. La comparaison des valeurs obtenues avec la résine seule d'une part, et le composite d'autre part, ne permet pas d'attribuer un rôle aux fibres de verre, dans les phénomènes de dégazage...

Les informations sur le dégazage des composites époxy/verre sont importantes pour la réalisation de cryostat car elles conditionnent la taille et le type des pièges chimiques nécessaires aux maintiens des vides d'isolement. On a montré que pour les composites, c'est l'eau qui constitue l'essentiel du dégazage. Les valeurs mesurées sont en accord avec les valeurs présentes dans la littérature. On a confirmé que les taux de dégazage des échantillons sont plus importants que les



fuites d'hélium en régime permanent, et que pour une étude plus quantitative, il est capital de figer un protocole d'essai.

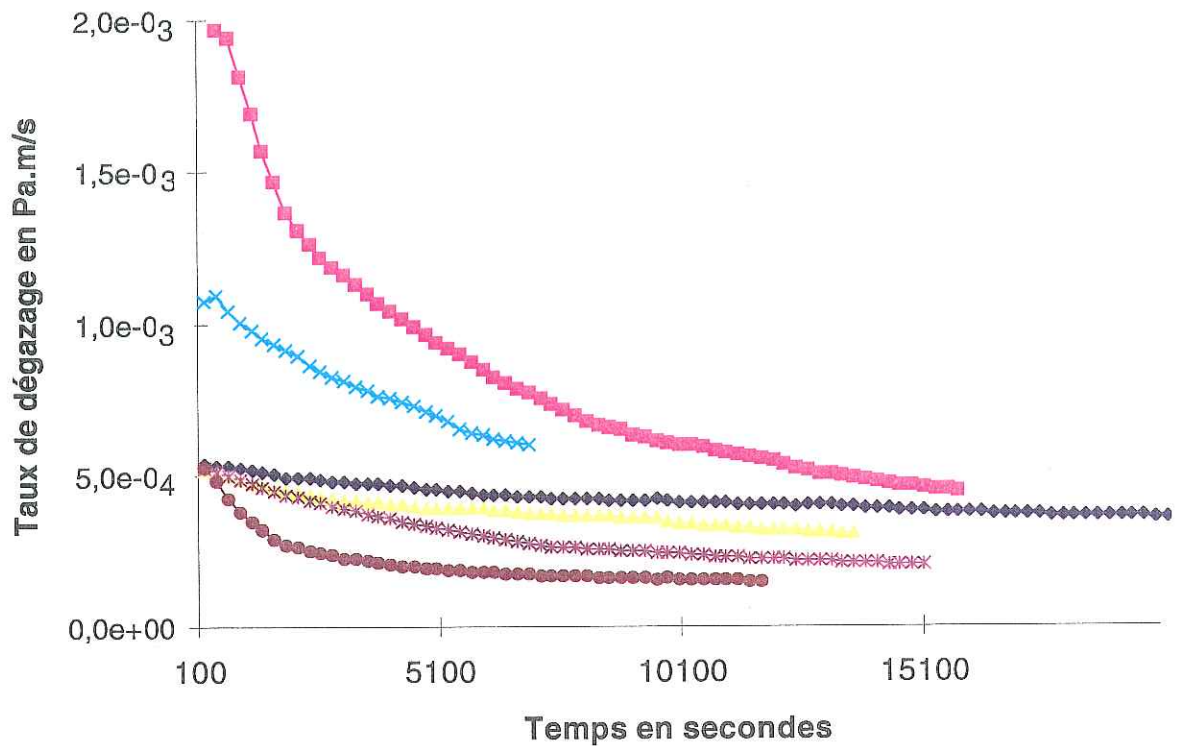


Figure [VII.4.3]: Courbes de l'évolution du taux de dégazage de l'échantillon U11B.

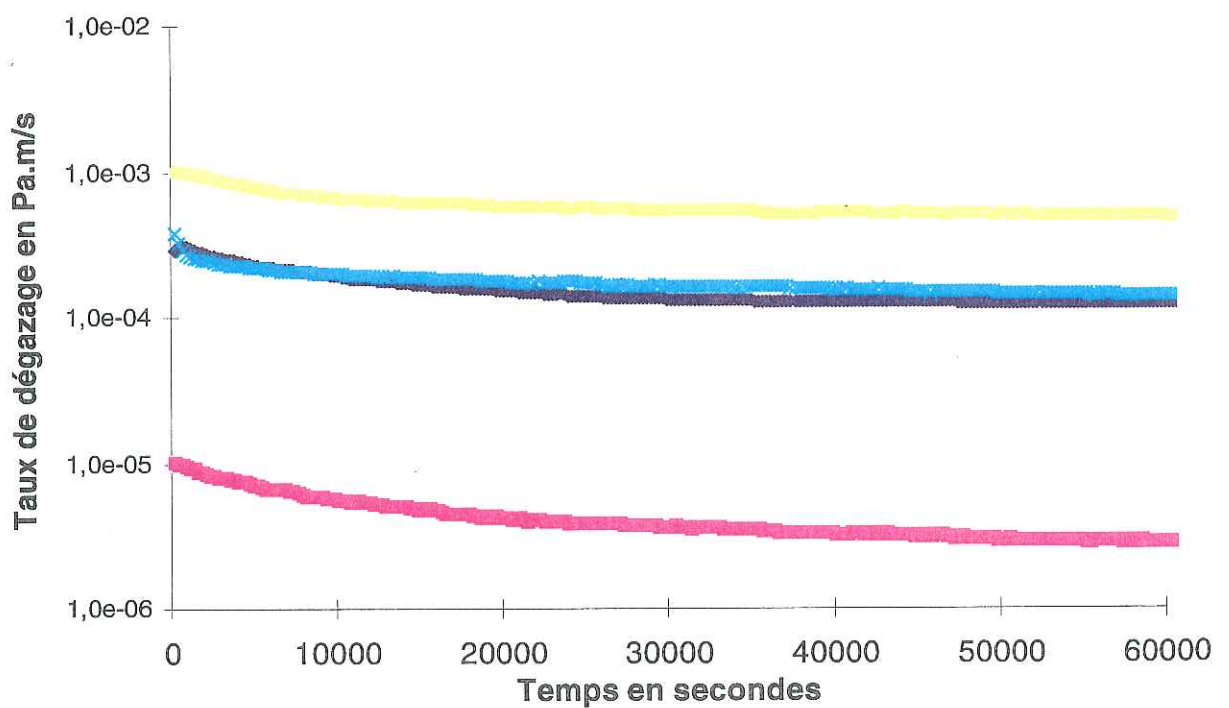


Figure [VII.4.4]: Courbes de l'évolution du taux de dégazage pour EP5052.

## CONCLUSION

Cette étude visait à choisir les concepts, ainsi que les matériaux non métalliques susceptibles de présenter de faibles fuites d'hélium à température ambiante. Ces matériaux étant utilisés à 4,2 K, nous avons aussi abordé l'étude de leur endommagement éventuel, et ses conséquences sur la perméabilité à l'hélium. Pour cela, nous avons conçu, et mis au point, un appareil de mesure de fuite utilisable pour différentes géométries d'échantillons (disque, plaque, tube). La limite de détection de cet appareil, qui utilise la technique de spectrométrie de masse, est de  $10^{-11}$  mb.l/s avec une erreur estimée à  $\pm 15\%$  pour le calcul du coefficient de perméabilité. Nous avons proposé une technique de calcul basée sur l'exploitation du régime transitoire, permettant de déduire, des courbes enregistrées (fuite d'hélium en fonction du temps), les coefficients fondamentaux de la perméabilité (solubilité S et diffusion D). On a de plus montré qu'il était possible de modéliser, à l'aide de ces coefficients, le type d'endommagement provoquant la modification de comportement du matériau vis à vis de l'hélium. Plusieurs simulations de courbes de fuite ont été proposées afin d'expliquer certains écarts avec les lois de comportement. De même, nous avons mis en évidence plusieurs erreurs de mesure induites par l'appareil.

L'étude bibliographique nous indique que l'hélium est un gaz qui est très peu soluble (une des solubilités les plus faibles avec  $H_2$ ), mais qu'il diffuse très vite (diffusion la plus élevée). Cet effet est expliqué par le manque d'interaction entre ce gaz et le polymère. Pour les polymères, on montre que ce sont les thermoplastiques à fort taux de cristallinité qui possèdent les plus bas coefficients de perméabilité. Expérimentalement nous avons montré que parmi les plus étanches, aucun ne pouvait être utilisé comme matrice d'un composite, et que leur taux de fuite à l'hélium était, soit plus élevé, soit légèrement inférieure (facteur dix), aux matériaux composites déjà utilisés dans nos applications (verre/époxy). Ainsi, il semble que,



compte tenu des produits présents sur le marché, le choix d'un revêtement polymère superposé à une structure en verre/époxy, par exemple, ne soit pas efficace pour l'hélium. Indépendamment des problèmes de réalisation (obtenir des épaisseurs supérieures à 100 microns), la tenue mécanique à basse température de ces polymères, semblent exclure, dans l'état actuel des connaissances, ce type de réalisation. En effet, dans le cas des composites, la présence du verre joue le rôle de "barrières" à l'hélium, de manière identique aux zones cristallines des thermoplastiques, et renforce mécaniquement le matériau. On obtient ainsi simultanément de meilleures propriétés (perméabilité et mécaniques). Aussi, l'idée d'enduire ou de superposer un polymère possédant une faible perméabilité sur une structure porteuse, ne sera pas retenu pour la réalisation d'enceinte en cryogénie.

Pour les matrices thermoplastiques, qui possèdent une phase cristalline dans laquelle il n'y a pas de diffusion, certains polymères semblent être intéressants. Dans ce cas, il faut intégrer à l'étude des produits, l'ensemble des problèmes liés à l'application envisagée (problèmes de fatigue, type de fibre, coût, forme des pièces, recyclage, etc...). De plus en plus d'études portent, notamment dans le domaine spatial, sur les PEEK, PEI ou autres thermoplastiques à hautes performances. Elles montrent que, pour l'instant, les contraintes à rupture de cisaillement à 4.2 k sont trop faibles. Il s'ensuit généralement une fissuration telle que les fuites d'hélium interdisent toutes applications sous vide. Expérimentalement, les matrices de PET que nous avons testées, ne possèdent pas de taux de perméabilité plus intéressants que les résines époxy.

La limite théorique de perméabilité à l'hélium pour ces matériaux est donnée pour 100% de verre. On a montré que leur perméabilité était entre  $10^1$  et  $10^6$  fois inférieure aux valeurs des polymères. Une des solutions envisagées pour limiter le passage de l'hélium, est de fortement charger les composites en verre. Comme le montre Brydges [63] certains renforts de verre, sous forme de bande, peuvent augmenter considérablement le trajet effectif de l'hélium dans le matériau et avoir pour effet de diminuer le coefficient de diffusion. L'amélioration des propriétés d'étanchéité à l'hélium des composites verre/résine passe par la maîtrise de l'arrangement de ces bandes de verre les unes par rapport aux autres. Il serait intéressant de poursuivre cette étude afin d'évaluer les propriétés mécaniques à basses températures sur de tels matériaux.

La deuxième partie de ce travail portant sur l'étude de l'endommagement et de la perméabilité des matériaux composites à base de tissus de verre, montre, que les taux de solubilité, de diffusion et de perméabilité sont semblables (dispersion d'un facteur dix) d'un produit à l'autre. Elle montre que le taux de verre (qui n'est pas un paramètre suffisant pour prévoir le taux de perméabilité), est le facteur prépondérant dans le phénomène de transport d'hélium. Nous avons montré que les lois qui permettent de calculer la perméabilité à partir de la valeur de la résine pure et du taux de verre, ne s'appliquaient pas, et nous avons proposé une expression empirique de la perméabilité à l'hélium pour des composites tissés. Ces résultats ont des applications concrètes notamment pour prévoir les niveaux de fuite d'hélium ou les temps d'établissement du régime permanent de la fuite.

Nous avons montré que la perméabilité varie exponentiellement avec la température, et que le phénomène est gouverné par la diffusion. La solubilité est quant à elle peu sensible au changement de température. Nous avons établi trois expressions utilisables pour calculer le niveau de fuite d'hélium à une température donnée. Ces expressions permettent le calcul du seuil de température d'utilisation en fonction de la fuite maximale admise.

Nous avons montré comment la porosité modifie le profil des courbes de fuite et comment il est possible de relier ces courbes aux différents coefficients expérimentaux.

L'étude des propriétés mécaniques, montre que les matériaux testés sont utilisables à 4.2 K bien qu'ils n'aient été conçus pour des applications cryogéniques.

L'étude de l'accumulation d'endommagement des composites montre qu'il n'y a pas de modification des niveaux de fuites après plusieurs cycles thermiques (chocs à 77 K). On ne relève aucune modification significative après 100 cycles. Il serait intéressant d'approfondir cette étude par des chocs thermiques sous contraintes mécaniques, sur un plus grand nombre de chocs. Les tests réalisés ne relèvent en effet qu'un éventuel endommagement dû à la dilatation différentielle entre la fibre et la matrice, et ne reflètent pas les conditions d'utilisation exactes (Parties fixes).

Pour l'endommagement mécanique, il faut distinguer les sollicitations à 4.2 K et les sollicitations à température ambiante. Dans le premier cas on met clairement en évidence un seuil de charge correspondant au changement de pente des essais mécaniques en traction. La modélisation du comportement, rapportée à celui d'un composite unidirectionnel, attribue ce changement de pente au début de la fissuration de la matrice. Expérimentalement, on montre que, pour des sollicitations inférieures à la contrainte de changement de pente (valeur seuil) il n'y a pas de modifications de la fuite d'hélium. Par contre, le matériau devient inutilisable s'il est sollicité à des contraintes supérieures à ce seuil. On montre aussi que la fissuration de la matrice a lieu en deçà de cette valeur seuil, mais que l'endommagement (propagation de fissures) ne la rend inutilisable (fissuration débouchante) qu'après plusieurs cycles.

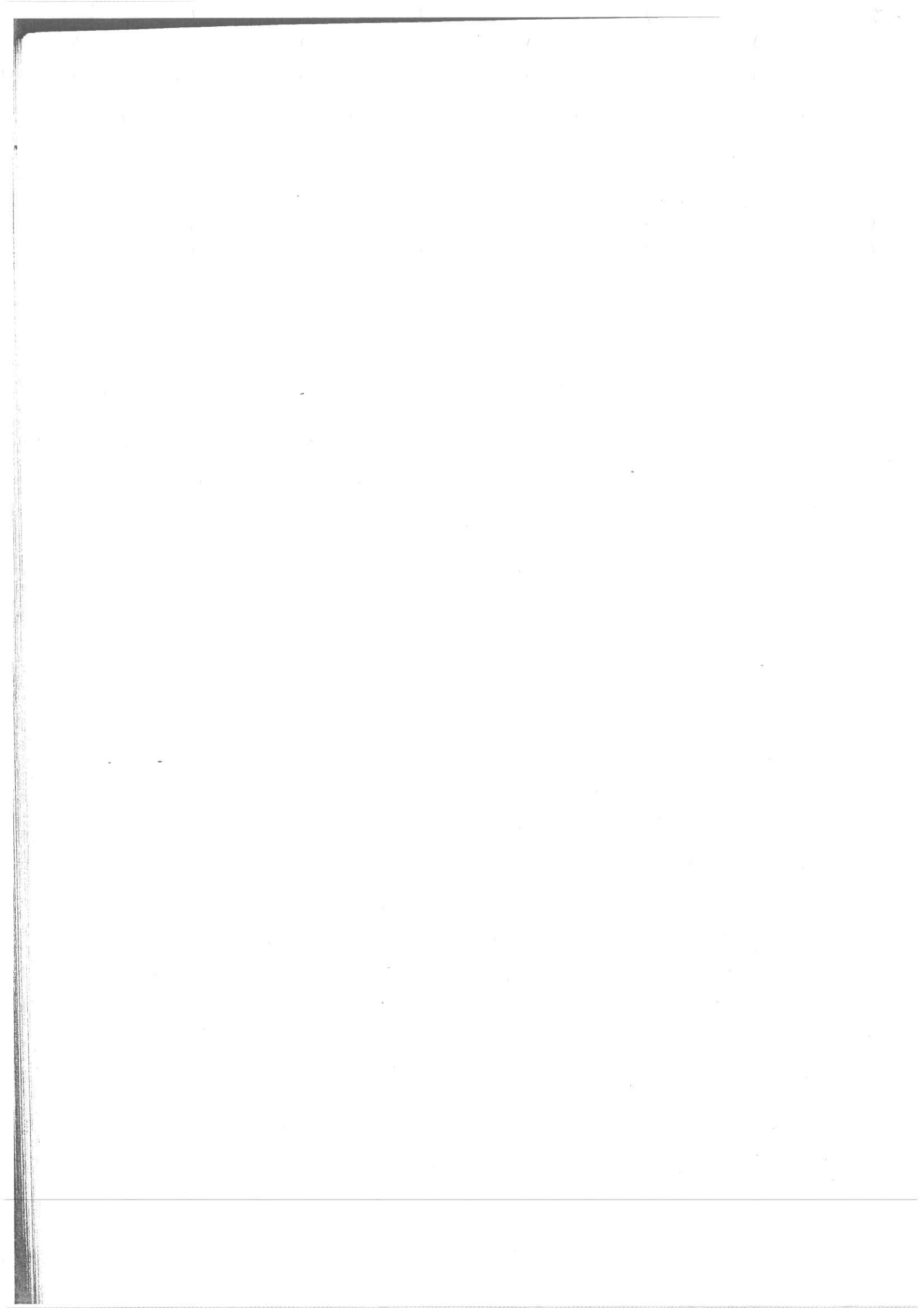
A température ambiante, l'endommagement présente deux aspects: Le premier est équivalent à une fissuration débouchante provoquant une augmentation de la fuite, avec une augmentation apparente de la diffusion et une diminution apparente de la solubilité. Le deuxième est équivalent à un endommagement interne, avec une augmentation de la fuite en régime stationnaire, une augmentation apparente de la solubilité et une diminution de la diffusion. Nous avons proposé dans le premier cas d'utiliser deux paramètres d'endommagement représentatifs du niveau de fissuration, et dans le deuxième cas, une expression du taux d'endommagement basée sur le taux de vide. Ainsi, à température ambiante, on montre qu'il existe un seuil d'endommagement proche de la rupture, provoquant une modification de la fuite. Dans le cas de matériaux poreux, Il semble que cet endommagement apparaît pour des chargements plus faibles sans qu'il existe de seuil particulier.

Nous avons proposé une modélisation par code de calcul de la perméabilité. Elle offre tous les avantages des simulations numériques pour la prévision du comportement de différents matériaux, et cette première approche nous a permis de proposer une expression de l'évolution de la fuite en régime stationnaire en fonction du taux de vide dans le matériau. Cette voie numérique, ouverte grâce à la possibilité de maillage bi et tridimensionnel, est intéressante pour l'étude de la perméabilité à l'hélium, d'autant qu'elle s'accompagne d'une exploitation nouvelle des courbes de fuite.

Ce travail aura ouvert d'autres voies pour aborder l'étude de la perméabilité à l'hélium à travers la caractérisation de l'endommagement. Cette méthode non destructive permet de différencier l'endommagement interne des matériaux de l'endommagement débouchant (fissures). On note que l'appareil de mesure développé est parfaitement adapté à cette étude.

Nous nous sommes restreint à l'étude de l'endommagement mécanique en traction axiale, sur des tissus satins. Il serait intéressant, compte tenu des résultats obtenus avec notre appareil d'aborder d'autres sollicitations mécaniques, comme le comportement en cisaillement des composites tissés à basse température.

La réalisation de cryostat en composite passe donc par une maîtrise du taux et de la répartition du verre des parois, ainsi que par l'utilisation de résines possédant de bonnes propriétés mécaniques à 4,2 K. Ils restent à maîtriser la réalisation de composites à fort taux de verre conservant de bonnes propriétés mécaniques à 4.2 K.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Okada T. et Nishijima S.** "State of the art fibre reinforced plastic cryostats in Japan". *Cryogenics*, 35, (1995) p.801
- [2] **Crank J.** "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press - London (1956)
- [3] **Schmidtchen U. - Gradt T. - Borner H. et Behrend E.** "Temperature behaviour of permeation of He through Vespel® and Torlon®". *Cryogenics*, 34, 2 (1994) p.105
- [4] **Crank J. et Park G.S.** "Methods of measurement", dans *Diffusion in polymers*, Academic press, London (1968) p.1
- [5] **Felder R.M. et Huvad G.S.** "Methods of experimental physics". (Marton 1980) Chap 17 p.315
- [6] **Barrer R.M.** "Diffusion in and through Solids". Cambridge University Press, London (1941) p.1
- [7] **Rogers W.A.** "Diffusion coefficient, solubility and permeability for helium in glass". *J. of Appl. Phy.*, 25, 7, (1954) p.868
- [8] **Norton F.J.** "Hélium diffusion through glass", *J. of Am. Ceramic Soc.*, 33, 3, (1953) p.90
- [9] **Chalykh A.E. et Zlobin V.B.** "Modern ideas about diffusion in polymer systems". *Russian Chemical Reviews*, 57, 6, (1988) p.504
- [10] **Voyutskii S.S. et Vakula V.L.** "Self-diffusion and interdiffusion in polymer systems". *Russian Chemical Reviews*, V.33, No.2, (1964) p.103
- [11] **Meares P.** "The diffusion of gases through polyvinyl acetate". *J. Am. Soc.*, 76, (1954) p. 3415
- [12] **DiBenedetto A.S.** *J. Polym. Sci. A*, 1, (1963) p.3477
- [13] **Paul D.R. et DiBenedetto A.T.** *J. Polym. Sci. C* 10, (1965) p.17
- [14] **Fujita H.** dans "Diffusion in polymers", J.Crank et G. S. Park, Academic press, London (1968) p.75
- [15] **Vrentas J.S. et Duda J.L.** "Diffusion in polymer-Solvent systems. I; reexamination of the Free-volume theory". *J. Polym Sci., Polym. Phys.*, 15, (1977) p.403

- [16] **Meares P.** Trans. Faraday Soc. 53, (1957) p.101
- [17] **Haward R.N.** "The physics of glassy polymers", John Wiley, New York, (1973)
- [18] **Frisch H.L.** Polym. Eng. Sci. 20, (1980) p.2
- [19] **Barrer R.M. - Barrie J.A. et Slater J.** "Sorption and diffusion in Ethyl cellulose. Part III. Comparaison between Ethyl cellulose and Rubber". J. Polym. Sci. 27, (1958) p.177
- [20] **Pétropoulos J.H.** "Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers". J. Polym. Sci. A2, 8, (1970) p.1797
- [21] **Paul D.R.** "Effect of immobilizing adsorption on the diffusion time lag". J. Polym. Sci., A2, (1969) p.1811
- [22] **Barbari T.A. et Conforti R.M.** "Recent theories of gas sorption in polymers". Polym. for Adv. Tech., 5, (1994) p.698
- [23] **Salomon H.J.** "Molecular modeling studies of polymeric gas separation and barrier materials: structure and transport mechanisms". Polym. For Adv. Tech., 5, (1994) p.724
- [24] **Apicella A. Tessieri R. et De Cataldi C.** "Sorption modes of water in glassy epoxies". J. of Memb. Sci. 18 (1984) p.211
- [25] **Barrie J. A. Et Sagoo P.S.** "The sorption and diffusion of water in epoxy resins", J. of Memb. Sci. 18 (1984) p.197
- [26] **Koros W. J., Chan A.H. et Paul D.R.** "Sorption and transport of various gases in polycarbonate". J. of Memb. Sci. 2 (1977) p.165
- [27] **Allen S.M. - Fujii M. - Stannett V. - Hopfenberg H.B. et Williams J.L.,** "The barrier properties of polyacrylonitrile". J. of Memb. Sci. 2 (1977) p.153
- [28] **Williams M.L. - Landel R.F. et Ferry J.D.** "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids". J. Am. Chem. Soc., 77, (1955) p.3701
- [29] **Auerbach I. et Coll.,** J. Polym. Sci., 28, (1958) p.129
- [30] **Ito Y.,** Chemy. High Polym., 18, (1961) p.158
- [31] **Van Amerogen G.J.,** J. Polym. Sci., 5, (1950) p.307
- [32] **Van Krevelen D.W.** " Properties of Polymers " 3ème ed. Elsevier (1990) p.546
- [33] **Stannet V. et Szwarc M.,** Polym. Sci., 16, (1955) p.89



- [34] Frisch H.L. *Polymer Letters* 1 (1963) p.581
- [35] Salame M. "Prediction of gaz barrier properties of high polymers". *Polym. Eng. and Sci.*, 26, (1989) p.1543
- [36] Salame M. "Structure/properties relationships of high barrier polymers relevant to food and beverage packaging". Presentation at the international conference, 28-30/11/1983
- [37] Michaels A.S. - Vieth W.R. et Barrie J.A. "Diffusion of gases in polyethylene terephthalate". p.1 et "Special issue on high-polymer physics". *J.Appl.Phys.*, 34, (1963) p.13
- [38] Evans D. et Morgan J.T. "A review of the effect of ionisasing radiation on plastic materials at low temperatures". *A.I.C.E. Mat.*, 28, (1982) p.147
- [39] Evans D. et Morgan J.T. "The chemistry of radiation damage". *A.I.C.E. Mat.*, 30, (1984) p.89
- [40] Moe M.B. - Koros W.J. et Paul D.R. "Effects of molecular structure and thermal annealing on gas transport in two tetramethyl bisphenol-A polymers". *J.Polym. Sci., B*, 26, (1988) p.1931
- [41] Weinkauf D.H. et Paul D.R., "Gas transport properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters I. The effect of orientation and annealing". *J.Polym. Sci., B, Polym. Phy.*, 30, (1992) p.817
- [42] El-Hibri M.J. et Paul D.R. "Effects of uniaxial and heat treatment on gas sorption and transport in PVC ". *J.Polym. Sci.*, 30, (1985) p.3649
- [43] El-Hibri M.J. et Paul D.R., "Gas transport in polyvinylidene fluoride: effect of uniaxial drawing and processing temperature". *J.Polym. Sci.*, 31, (1986) p.2533
- [44] Holden P. S. - Orchard G.A.J. et Ward M. "A study of the gas Barrier properties of highly oriented polyethylene". *J.Polym. Sci.*, 23, (1985) p.709
- [45] Puleo A. C. et Muruganandam N. "Gas sorption and transport in substituted polystyrenes". *J.Polym. Sci., B, Polym. Phy.*, 27, (1992) p.2385
- [46] Salame M. "Symposium N°41". *J.Polym. Sci.*, 41, (1973) p.1
- [47] McHattie J. S.- Koros W.J. et Paul D.R. "Effect of isopropylidene replacement on gas transport properties of polycarbonates". *J.Polym. Sci., B, Polym. Phy.*, 29, (1991) p.731
- [48] Schildknecht C. E. "Vinyl and Related Polymers". Wiley Press (1952) p.446
- [49] Aronhime M. T.- Peng X. et Gillham J.K., "Effect of time temperature path of cure on the water absorption of high Tg epoxy resins". *J. of Appl. Poly. Sci.*, 32, (1986) p.3589

- [50] **Rey J.M.** "Etude sur le comportement des matériaux composites aux températures cryogéniques", Thèse (1993)
- [51] **Van de Voorde M.** "Results of physical tests on polymer materials at cryogenic temperature". I.E.E.E., Trans. Nucl. Sci., 20, (1973) p.693
- [52] **Ahlborn K.** "Mechanical relaxation of polymers at low temperatures" Cryogenics, 28, 4 (1988) p.234
- [53] **Moriyama H. et al..** "Several properties of impregnating epoxy resins used for superconducting coils". Ad. In Cryo. Eng. Mat., 38, (1992) p.339
- [54] **Kasen M. B.** "Mechanical and thermal properties of filamentary reinforced structural composites at cryogenics temperature I: Glass reinforced composites". Cryogenics, 15, 6 (1975) p.327
- [55] **Read D. T.** "Materials at low temperature", Ed. Reed R. P. et Clark F. p.237
- [56] **Colyer B. - Ball M.T. et Campbell P.** "The work of fracture of epoxy resins" Cryogenics, 14, 5 (1974) p.281
- [57] **Nishijima S. et Okada T.** "Determination rate dependence of mechanical properties of epoxy resin at cryogenic". Cryogenics, 20, 2 (1980) p.86
- [58] **Hartwig G.** "Low temperature ductile matrices for advanced fiber composites" Ad. In Cryo. Eng. Mat., , (19) p.153
- [59] **Hartwig G.** "Low temperature properties of epoxy resins and composites". Ad. In Cryo. Eng. Mat., 24, (1978) p.17
- [60] **Hartwig G. et Saatkamp T.** "Fracture properties of polymers at cryogenic temperature". Ad. In Cryo. Eng. Mat., 40, (1994) p.1121
- [61] **Kasen M. B.** "Cryogenic properties of filamentary reinforced composites: an update, Cryogenics, 21, 6 (1981) p.323
- [62] **Evans D. et al..** "The physical properties of carbon fibre reinforced PEEK composites at low temperature". Ad. In Cryo. Eng. Mat., 34, (1987) p.25
- [63] **Brydges W. T. - Gulati S.T. et Baum G.** "Permeability of glass ribbon reinforced composites". J. of Mat. Sci., 10, (1975) p.2044
- [64] **Manson J. A. et Chiu E.H.** "Permeation of liquid water in a filled epoxy resin". J. Polym. Sci., Symposium N.41(1973) p.95
- [65] **Bathias C., Girardeau V. et Fevrier A.** "Matériaux composites et cryoélectricité: Problèmes mécaniques, de porosité et d'assemblage". S.E.F. Journée d'études Matériaux Composites pour l'Electronique et l'Electrotechnique, Grenoble, (1988)
- [66] **Okada T. et Nishijima S.** "Gas permeation and performance of an FR cryostat, Ad. In Cryo. Eng. Mat., 34, (1988) p.17

- [67] **Nishijima S. et Coll.** "Gas permeation and performance of an FRP cryostat, *Cryogenics*, 28, 4 (1988) p.285
- [68] **Will E.T.** "Screening programme to select a resin for gravity probe-B composites". *Cryogenics*, 32, 2 (1994) p.179
- [69] **Evans D et Morgan J.T.** "The permeability of composite materials to hydrogen and helium gas". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 34, (1988) p.11
- [70] **Evans D et Morgan J.T.** "Cryogen containment in composite vessels". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 34, (1984) p.11
- [71] **Callaghan M.T.** "Use of resin composites for cryogenic tankage". *Cryogenics*, 31, 4 (1991) p.282
- [72] **Jackel M. et al.** "Thermal and dielectric properties of epoxy resin at low temperature after irradiation and H<sub>2</sub> permeation of fibre composites at room temperature". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 40, (1994) p.1153
- [73] **Reed R.P. et Golda M.** "Cryogenics properties of unidirectional composites". *Cryogenics*, 34, 11 (1994) p.909
- [74] **Hartwig G.** "Reinforced polymers at low temperatures". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 28, (1988) p.179
- [75] **Khalil A. et Han K.S.** "mechanical and thermal properties of glass fiber reinforced composites at cryogenics temperatures". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 28, (1988) p.243
- [76] **Gauchel J.V. - Olinger J.L. et Lupton D.C.** "Characterization of glass reinforced composites for cryogenics applications". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 28, (1988) p.211
- [77] **Aveston J. - Cooper G.A. et Kelly A.** "Paper 2: Single and multiple fracture". National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press, Paper 2, (1971) p.15
- [78] **Kriz R.D.** "Stiffness and internal stresses of woven fabric composites at low temperatures". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 30, (1983) p.1
- [79] **Wang Y.A. et al.** "Cryogenics properties of composites with thermo-plastic matrix". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 36, (1990) p.957
- [80] **Hartwig G. et Ahlborn K.** "Fibre composites with thermoplastic matrices". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 36, (1990) p.909
- [81] **Hartwig G. et Pannkoke K.** "Fatigue behavior of UD carbon fibre composites at cryogenics temperatures". Ad. In *Cryo. Eng. Mat.*, 38, (1992) p.453
- [82] **Cameron N. M.**, *Glass Tech.*, 9, 1 (1968) p.14

- [83] **Bunsell A. R.**, "Fibre reinforcements for composites materials. Elsevier Amsterdam 1988.
- [84] **Altemose V. O.** "Helium diffusion through glass". J. of Appl. Phys., 32, 7 (1961) p.1309
- [85] **Philibert J.** "Diffusion et transport de matière dans les solides". Monographie de physique.
- [86] **Geller R.** "Généralité sur le dégazage sous vide à température ambiante". Le vide, 69, Mai-Juin (1957) p.194
- [87] **Rommel G. et al.** "Récapitulatif de divers taux de désorption". Rapport interne C.E.A. SEFS TD 76/01, (1976)
- [88] **Holland L. - Steckelmacher W. et Yarwood J.** "Vacuum manual". E&F.N.Spon London (1970) p.1
- [89] **Gauthier C.** "Composites unidirectionnels PET/verre Relations morphologique-Mise en oeuvre-Propriétés Mécaniques". Thèse (1992).
- [90] **Jäckel M. - Scheibner W. et Dicky Crig** "Boundary layer induced modification of thermal and mechanical properties of epoxy resin composites". Cryogenics, 31, 4 (1991) p.269
- [91] **Salame M.** "Transport properties of nitrile polymers". J.Polym. Sci., Symposium N.41(1973) p.1
- [92] **Kasen M.B.** "Composite materials for cryogenic structure". Ad. In Cryo. Eng. Mat., 24, (1978) p.63
- [93] **Norme Française NF X 10-519** "Mesurage des caractéristiques de fonctionnement de pompes turbo-moléculaires". Novembre 1975
- [94] **Henriot C. et Rouvière N.** "Taux de permeation du Mylar, du Kapton et de l'aclar". Rapport interne LNS SSG 81.11/ME-53
- [95] **Dawson P.H.** "Quadrupole mass spectrometry".
- [96] **Balzers** "Mesures de pressions partielles dans la technique du vide" p.3
- [97] **Souchet R. et al.** "Analyse des gaz résiduels en ultra vide". Le vide N°159-160 Mai-Aout (1972) p.125
- [98] **Henry R.P.** "Mesure de la vitesse de dégazage par une méthode due à Oatley". Le Vide N°82 Juillet-Août (1959) p.226
- [99] **Rogers C.E. Stannett V. et Szwarc M.** "Permeability valves". Industrial and Eng. Chem. Vol 49, 11 (1957) p.1933
- [100] **Norme française NF T 51-034** "Détermination des caractéristiques en traction". Décembre 1986

- [101] **Rey J.M. et al.** "Helium diffusion and mechanical properties of glass fibre reinforced epoxy at cryogenic temperature". *Composite polymers* Vol. 5 N° 3 (1992) p.205
- [102] **Lee Y. M. et al.** "Effective thermal conductivity in multidimensional bodies" *Journal of Heat Transfert*, 2, (1994) Vol. 116 p.17



## CALCULS D'ERREURS

### Erreur sur la sensibilité

La première erreur de calcul concerne l'erreur commise sur le calcul de la sensibilité à l'hélium du spectromètre de masse. Elle est mesurée à l'aide de la jauge de pression et de la valeur d'intensité fournie par le spectromètre (cf. Equ[IV.14] p.79).

Les erreurs de mesure des différentes grandeurs s'additionnent quadratiquement, soit:

$$\frac{\Delta S}{S} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{0,001}{0,8} = 1,25E - 03$$

$$\frac{\Delta p}{p} = 0.$$

$$\frac{\Delta S}{S} = 0,1$$

On constate que l'erreur de mesure sur l'intensité est négligeable par rapport à l'erreur commise sur la pression.

### Erreur sur la valeur de la pression d'hélium $p_{He}$ .

L'expression qui permet de calculer la pression d'hélium dans l'enceinte de mesure est

la suivante:  $p_{He} = \frac{I_{He}}{S}$

les erreurs de mesure s'additionnent quadratiquement telles que:

$$\frac{\Delta p_{He}}{p_{He}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{\sqrt{n}I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2}$$

Avec  $I_{He}$  l'intensité du pic d'hélium et  $n$  le nombre de point d'acquisition.



On trouve pour des valeurs de  $l$  de 0.2 une erreur telle que:

$$\frac{\Delta p_{\text{He}}}{p_{\text{He}}} = 0.$$

### Erreur sur la valeur de la fuite d'hélium

La fuite d'hélium s'exprime à l'aide de l'expression suivante:

$$F_{\text{He}} = C_{\text{He}} \cdot p_{\text{He}} \cdot K$$

Avec  $C_{\text{He}}$  tel que:  $C_{\text{He}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{\pi d^2}{4}$

Avec  $d$  le diamètre du diaphragme

$$\frac{\Delta K}{K} = 0.02 \quad \text{erreur systématique}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{4}{295} = 0.013 \quad \text{erreur aléatoire}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{0.05}{5.6} = 8.9\text{E} - 3$$

Soit l'erreur sur la fuite d'hélium qui s'exprime par:

$$\frac{\Delta F_{\text{He}}}{F_{\text{He}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta p_{\text{He}}}{p_{\text{He}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} + 2 \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta K}{K}$$

$$\frac{\Delta F_{\text{He}}}{F_{\text{He}}} \approx 0.14$$

Erreur sur la perméabilité à l'hélium  $P_{He}$ 

Expression permettant le calcul de la perméabilité est la suivante:

$$P_{He} = \frac{F_{He} \cdot e}{A \cdot p_A}$$

Où  $p_A$  est la pression d'hélium appliquée à l'échantillon.

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{0.005}{0.56} = 9E-3$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0.1}{7.4} = 2.7E-3$$

$$\frac{\Delta p_A}{p_A} = \frac{2}{1016} = 2E-3$$

L'ensemble des erreurs s'additionne quadratiquement soit:

$$\frac{\Delta P_{He}}{P_{He}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F_{He}}{F_{He}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_A}{p_A}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta P_{He}}{P_{He}} \approx 0.15$$

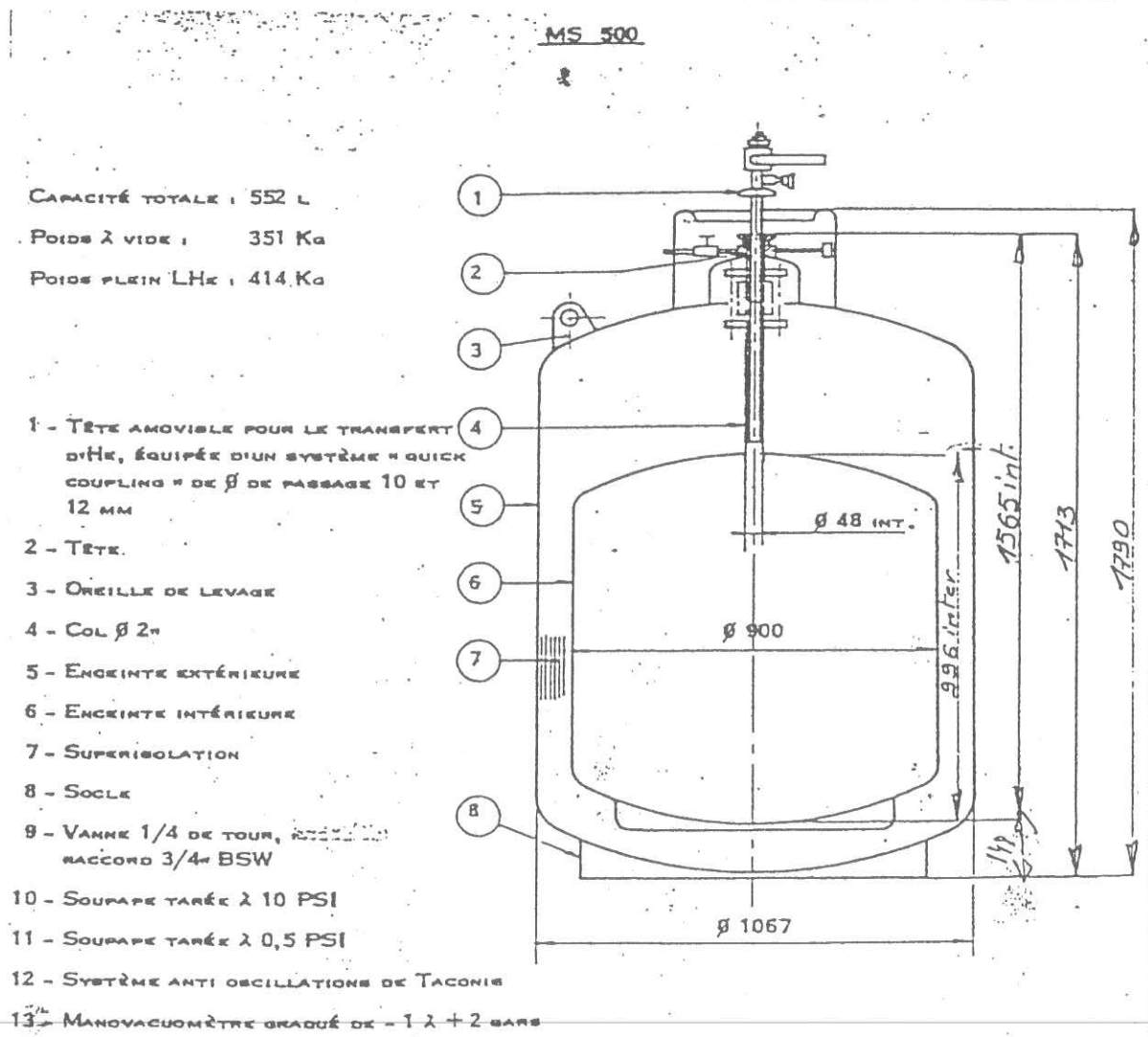


## Exploitations des courbes établies pour la perméabilité:

Cette annexe présente de manière très rapide et très simple comment il est possible d'utiliser les équations établies au cours de cette étude. Nous avons choisi de travailler sur un réservoir à l'hélium liquide de 500 litres couramment utilisé.

A l'aide de l'équation donnant l'évolution de la perméabilité en fonction de la température il est possible d'estimer la température maximale d'utilisation à partir de laquelle on considère que la fuite d'hélium est négligeable. Pour donner l'ordre de grandeur de cette température nous avons choisi de travailler avec un Dewars d'hélium représenté sur la figure suivante en supposant qu'il soit réalisé en composite verre/époxy:

### Conteneur d'hélium liquide standard (Dewars) de 552 litres de capacité.



Nous considérerons que seul l'hélium perturbe le vide interparoi, en supposant que l'ensemble des autres gaz désorbés sont retenus par les pièges chimiques. Pour simplifier les calculs, on ne tiendra pas compte des régimes transitoires. Les valeurs des temps sont donc calculées pour des fuites constantes égales à la valeur du régime permanent. On a de plus réalisé le calcul avec un cas linéaire où la fuite est donnée par l'expression suivante:

$$F_{\text{He}} = \frac{P(T) * A * \Delta p}{e}$$

Où:  $P(T)$  est la perméabilité établie au paragraphe 1.4 (chapitre VII.2 p.160), exprimé en mol/(s.m.Pa) (Rappel:  $P(T) = P_0 \exp(-25328/RT)$ ).

$A$  est la surface de sortie du gaz estimé pour ce Dewars à environ 2.8 m<sup>2</sup>

$\Delta p$  est la différence de pression d'hélium de part et d'autre de la paroi, supposée égale à 1 bar (100 Pa).

$e$  est l'épaisseur de la paroi égale à 2.10<sup>-3</sup> m.

D'après les hypothèses exposées, on peut aussi exprimer la fuite limite acceptable en fonction de la température.

$$F_{\text{He}} = \frac{P_{\text{Lim}} * V_{\text{Lim}}}{t_{\text{vie}} * 3,15 \cdot 10^7} * \frac{1}{R * T}$$

Avec:  $P_{\text{Lim}}$  la pression limite acceptable dans le vide interparoi égale à 10<sup>-1</sup> Pa (10<sup>-3</sup> mb)

$V_{\text{Lim}}$  le volume interparoi en m<sup>3</sup>

$t_{\text{vie}}$  le temps d'utilisation du Dewars (Temps de vie) en années

$T$  la température en Kelvin

$R$  la constante des gaz parfaits égale à 8.31 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

A l'aide de ces deux expressions il est possible de proposer des abaques permettant de connaître la température maximale d'utilisation pour différentes durées de vie. A titre d'exemple, on a représenté sur le même graphique (figure [B.1]) l'évolution de la fuite d'hélium maximale admise en fonction de la température d'utilisation, pour 1, 5 et 10 ans (courbes trait plein), avec l'évolution de la fuite à travers les parois du Dewars en

fonction de la température, pour le cas où l'ensemble de la paroi, ou seulement le col sont perméable (courbes pointillés). La température maximale d'utilisation se déduit de l'intersection des deux courbes considérées. Par exemple (figure [B.2]), dans le cas où on considère que seul le col n'est pas étanche, la température maximale d'utilisation pour une durée de vie de 10 ans est d'environ 208 K (-65°C) pour une épaisseur de 2 mm.

Ces courbes peuvent être établies sans les approximations présentées, pour différents rapports surface/épaisseur.

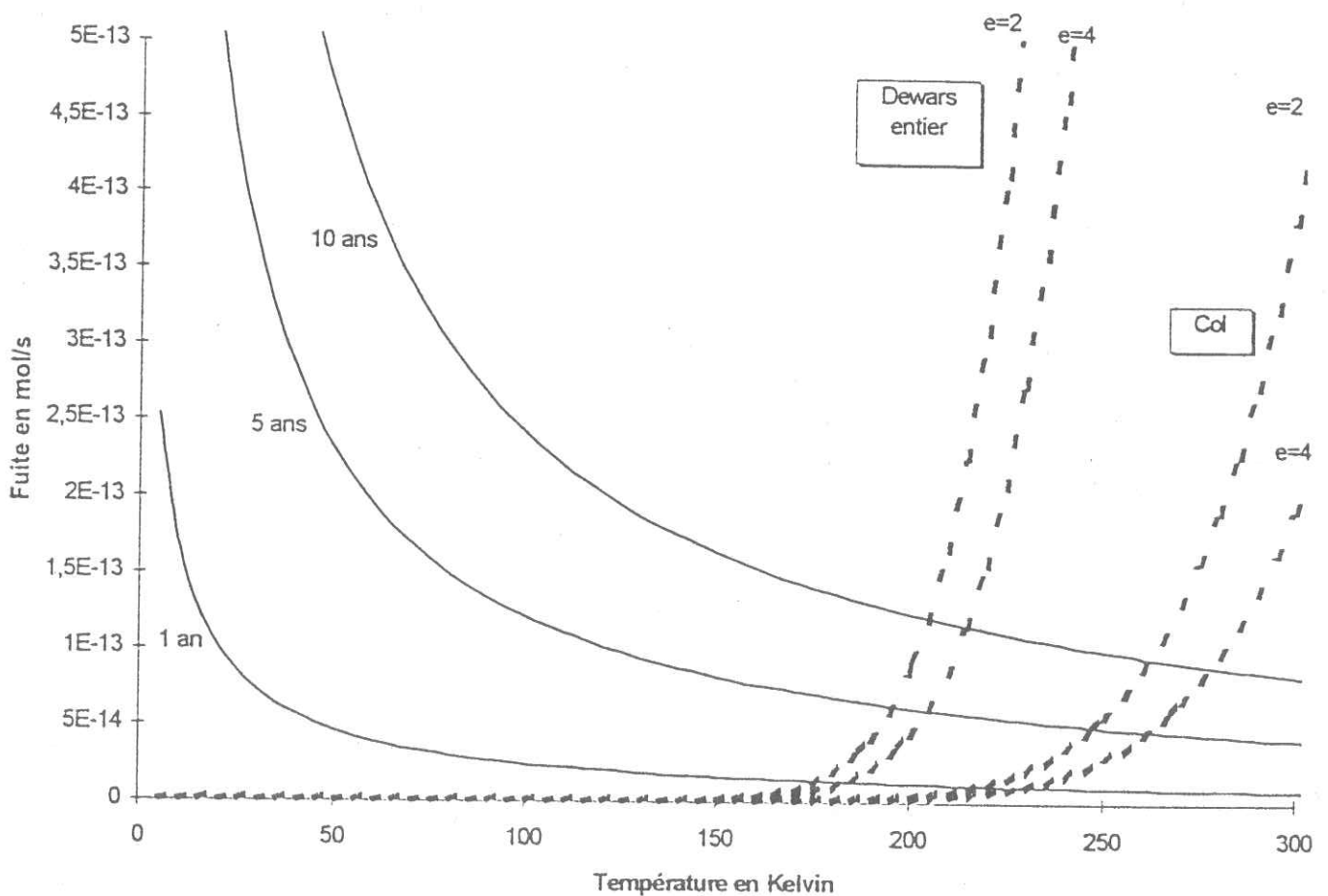


Figure [B.1]: Evolution de la fuite d'hélium en fonction de la température. Graphique utilisé pour le calcul de la température maximale d'utilisation d'un conteneur d'hélium liquide en fonction du temps de vie, de l'épaisseur et de la surface de matériau considéré.

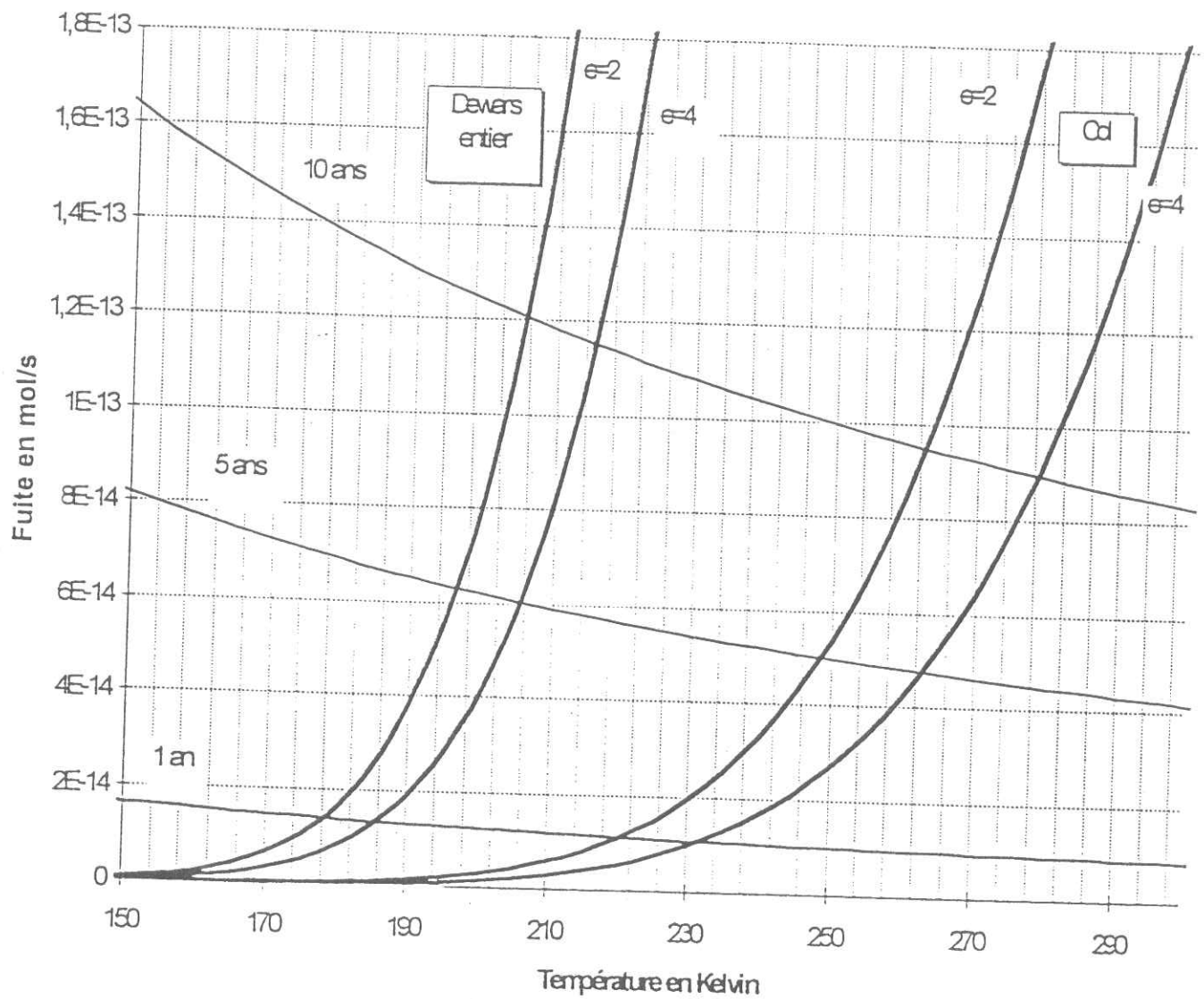


Figure [B.2]: Evolution de la fuite d'hélium en fonction de la température. Figure [A.1] dilatée.



ORSA (1996) 154



D 014 236902 0



