

# THESE

présentée à

L'IFP PARIS

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
DE FRANCHE-COMTÉ**

**Spécialité : Sciences pour l'Ingénieur**

## **ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES SYSTÈMES D'ISOLATION THERMIQUE POUR LES GRANDES PROFONDEURS D'EAU**

par

**Nadège BOUCHONNEAU**

**Soutenue le 14 mars 2007 devant la commission d'Examen :**

<b>Directeur de thèse</b>	D. PERREUX	Professeur, Université de Franche-Comté (FEMTO-ST)
<b>Président du jury</b>	A. VAUTRIN	Professeur, École des Mines de Saint-Étienne
<b>Rapporteurs</b>	C. MOYNE M. BENZEGGAGH	Directeur de Recherche CNRS, LEMTA (Nancy) Professeur, Université de Technologie de Compiègne
<b>Examineurs</b>	V. SAUVANT-MOYNOT D. CHOQUEUSE E. PONCET D. MELOT	Ingénieur de recherche, IFP (Lyon) Ingénieur de recherche, Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer - IFREMER (Brest) Maître de Conférences, Université de Franche-Comté (FEMTO-ST) Ingénieur, Total (Paris)



## ***REMERCIEMENTS***

Ce travail a été réalisé conjointement au sein des départements « Matériaux et Structures » de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER) à Brest et « Chimie et Physico-Chimie Appliquées » de l'IFP à Lyon. Ce travail est également associé à l'Université de Franche-Comté.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Dominique Perreux pour son aide, son soutien et pour la grande confiance qu'il m'a accordée. Un grand merci à sa famille de m'avoir si bien accueillie lors de mon séjour à Atlanta.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon encadrant de l'IFREMER Dominique Choqueuse, pour son aide et ses conseils si précieux, sa disponibilité tout au long de ces travaux, même à distance. Je le remercie tout particulièrement pour son aide à la mise en place et à la réalisation des essais sur structures.

Je remercie vivement Valérie Sauvant-Moynot, promoteur de cette thèse à l'IFP Lyon, pour son encadrement sans faille, sa disponibilité et son aide jusqu'au dernier moment, en particulier pour le « marathon » de la dernière semaine. Je remercie également François Grosjean, pour sa gentillesse, son aide et ses conseils tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier Emmanuel Poncet, pour ses précieux conseils dans le domaine de la thermique ainsi que pour sa grande disponibilité, même dans l'urgence, pour la relecture de ces travaux.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Malk Benzeggagh, professeur à l'Université Technologique de Compiègne et Christian Moyne, directeur de recherche CNRS au LEMTA à Nancy de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs Alain Vautrin, professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne et Denis Melot, ingénieur chez Total d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie Gian Pietro Guidetti du groupe Socotherm, de nous avoir fourni les structures prototypes, ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes collègues de Brest et de Lyon, qui ont grandement contribué au bon déroulement de ce travail. Ainsi, même s'ils sont très nombreux je tiens à les citer pour leur faire part de ma gratitude.

À Brest, dans les services MS et IC : Nicolas Lacotte et Albert Deuff sans qui les essais sur structures n'auraient pas vu le jour ; Luc Riou notre Mac Gyver brestois, Philippe Warnier et Mickaël Roudaut pour leur aide à la réalisation des essais en caisson hyperbare ; Peter Davies pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux durant ces trois années et pour son aide, notamment au sujet de la préparation des cours à l'IUP ; Denise Leflour ma co-bureau pendant deux années successives ; Bertrand Forest pour son aide en informatique ; Benoît Bigourdan pour ses conseils en éléments finis ; Florence Mazéas pour sa patience et son aide ; Florence Salvétat et Caroline Le Bihan pour leurs conseils en métrologie ; Max Conte pour sa bonne humeur et ses emails encourageants. Je ne saurais oublier Pierre Chauchot, Yvon Le Guen, Michel Peleau, Florence Hélias, Patrick Beriet, Dominique Nedellec, Florent Colas, Chantal Compère, Emmanuel Rinnert, Jenny le Person, Laurent Delauney, Michel Lehaître et Emmanuelle

Richter. Merci à eux de leur sympathie et de leur accueil. Je remercie également Bernard Gineste de l'IUP GMP de Brest de sa confiance et de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner le module des matériaux composites aux étudiants de M2.

À Lyon : Véronique Renaud, Mélanie Bordes et Mickaël Smanio, pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble et tous les souvenirs qui vont me rester, que ce soit au swing à la salsa ou au ski, pour leur soutien dans les moments difficiles et pour la bonne ambiance qui régnait dans le bureau des thésardes ; je vous souhaite une excellente continuité de thèse! Merci à Jacky Grenier, pour son aide précieuse sur la fabrication et la caractérisation des résines ; Gilbert Parrain et Serge Gonzalez pour leurs phrases du jour qui resteront dans les annales du service ; Dominique Audigier pour ses idéaux et son engagement ; Sylvie Schweitzer, Joseph Martin, Jean Kittel, Jacques Vallet, Alexandre Bonneau, Jean-Louis Bonneau et Annie Barbey. Je tiens également à remercier Daniel Averbuch pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, sa disponibilité et ses conseils au sujet du manuscrit, Didier Pavone pour ses conseils de modélisation ainsi que Frédérique Schiets pour sa disponibilité et le travail qu'il a fourni pour les essais de TMA. Merci aussi à Eugênio Fortaleza (obrigada muito!), Régis Bettinger et Guilhem Morra pour les bons moments qu'on a passé ensemble.

Je tiens à remercier tous mes amis : Isa qui m'a apportée une vraie bouffée d'oxygène ; Magali, Daphné, Gaby et Linda pour ces supers moments passés à Brest ; mes amis de « Besak » : Damya, Hélène, Émilie, Sandy, Ludo, les Guillaumes, Marie, Thomas mon binôme de choc, Nico et Ina ; sans oublier Stéphane pour ses conseils d'« ancien ».

Durant ces trois années, ma famille a été d'une importance capitale ; grâce à leur soutien, leur compréhension et leur affection, ils m'ont aidé à avancer. Merci à mes parents, à qui je dédie ce travail, à ma sœur pour son écoute, ses conseils et les excellents week-ends passés à Manosque, Lyon ou Paris, ainsi qu'à ma mamie.

Guardando o melhor para o final, eu gostaria de agradecer Alex, pela sua paciência, seu apoio e seu amor. Até logo no Brasil!

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>1. CADRE DE L'ETUDE.....</b>	<b>12</b>
1.1 CONTEXTE INDUSTRIEL.....	12
1.1.1 <i>L'exploitation offshore et ses enjeux.....</i>	12
1.1.2 <i>L'isolation thermique de conduites.....</i>	13
1.1.3 <i>Fiabilité et modélisation des structures industrielles.....</i>	14
1.2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MATERIAUX POLYMERES ET SYNTACTIQUES .....	16
1.2.1 <i>Transferts thermiques.....</i>	16
a) Rappels des phénomènes thermiques.....	16
b) Influence de quelques paramètres sur les propriétés thermiques des matériaux.....	20
1.2.2 <i>Propriétés mécaniques.....</i>	24
a) Rappels : élasticité linéaire et paramètres physiques.....	24
b) Introduction aux critères de résistance et à l'endommagement .....	26
c) Comportement des mousses syntactiques .....	27
1.2.3 <i>Vieillessement.....</i>	30
a) Mécanismes de diffusion d'eau .....	31
b) Mécanismes de solubilisation de l'eau .....	35
c) Mécanismes d'endommagement.....	41
1.3 POSITIONNEMENT DE LA PROBLEMATIQUE DE THESE .....	45
<b>2. MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>47</b>
2.1 PRESENTATION DES MATERIAUX.....	47
2.1.1 <i>Prototype industriel.....</i>	47
2.1.2 <i>Polymères massifs.....</i>	49
2.1.3 <i>Mousses syntactiques.....</i>	50
2.2 METHODES DE CARACTERISATION DES COUPONS.....	52
2.2.1 <i>Analyses thermiques.....</i>	53
a) Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).....	53
b) Analyse Thermique Différentielle (ATD ou DSC) .....	53
c) Détermination de la conductivité thermique .....	54
2.2.2 <i>Coefficient de dilatation thermique (TMA).....</i>	55
2.2.3 <i>Caractérisations mécaniques.....</i>	55
2.2.4 <i>Suivi gravimétrique.....</i>	56
2.2.5 <i>Outils numériques.....</i>	57
a) Matlab® .....	57
b) Comsol Multiphysics® .....	57
2.3 METHODES DE CARACTERISATION DES PROTOTYPES INDUSTRIELS .....	58
2.3.1 <i>Principe des essais.....</i>	58
a) Sans pression hydrostatique .....	58
b) Avec pression hydrostatique .....	58
2.3.2 <i>Installations.....</i>	59
a) Cuve d'eau douce .....	59
b) Caisson hyperbare.....	59

2.3.3	<i>Instrumentation et équipement</i> .....	60
a)	Description de la maquette .....	60
b)	Système chauffant .....	62
c)	Sondes de température .....	63
d)	Fluxmètres .....	63
2.3.4	<i>Outils numériques</i> .....	64
a)	Matlab® .....	64
b)	Comsol Multiphysics® .....	65
2.4	BILAN .....	67
<b>3.</b>	<b>ESSAIS DE CARACTERISATION DES MATERIAUX D'ISOLATION ET INTRODUCTION A LA MODELISATION</b> .....	<b>69</b>
3.1	TAUX DE CHARGES DES MOUSSES SYNTACTIQUES .....	69
3.2	PROPRIETES THERMIQUES .....	70
3.2.1	<i>Polymères massifs</i> .....	70
3.2.2	<i>Mousses syntactiques</i> .....	70
3.3	PROPRIETES MECANIQUES .....	72
3.3.1	<i>Polymères massifs</i> .....	72
a)	Coefficient de dilatation thermique .....	72
b)	Récapitulatif .....	72
3.3.2	<i>Mousses syntactiques</i> .....	73
a)	Coefficient de dilatation thermique .....	73
b)	Essais de compression hydrostatique .....	73
c)	Récapitulatif .....	80
3.4	VIEILLISSEMENT .....	81
3.4.1	<i>Prises en eau des polymères massifs et des mousses syntactiques</i> .....	81
a)	Polymères massifs .....	82
b)	Mousses syntactiques .....	83
3.4.2	<i>Influence de la température</i> .....	84
3.4.3	<i>Endommagement hydrolytique des mousses syntactiques</i> .....	85
a)	Objectifs .....	85
b)	Protocole expérimental .....	86
c)	Résultats / discussion .....	86
3.4.4	<i>Endommagement mécanique "court terme" des mousses syntactiques</i> .....	89
a)	Objectifs .....	89
b)	Protocole expérimental .....	89
c)	Résultats / discussion .....	90
3.4.5	<i>Influence du milieu de vieillissement</i> .....	92
3.4.6	<i>Étude d'échantillons bicouches</i> .....	93
a)	Objectif .....	93
b)	Résultats de vieillissement .....	93
c)	Modélisation .....	94
d)	Résultats : comparaison expérience/simulation .....	97
3.5	BILAN .....	99
3.5.1	<i>Remarques générales</i> .....	99
3.5.2	<i>Propriétés thermomécaniques retenues pour la modélisation</i> .....	99

<b>4.</b>	<b>ESSAIS SUR PROTOTYPES ET MODELISATION NUMERIQUE .....</b>	<b>101</b>
4.1	PRESENTATION DES RESULTATS : PROTOTYPE N°1 .....	101
4.1.1	<i>Essais dans le bac d'eau douce .....</i>	<i>101</i>
a)	Points de mesures.....	101
b)	Programmes des essais.....	102
4.1.2	<i>Essais en caisson hyperbare .....</i>	<i>103</i>
a)	Points de mesure .....	103
b)	Programmes des essais.....	104
4.1.3	<i>Résultats : comparaison des courbes de températures expérimentales et simulées.....</i>	<i>105</i>
a)	Sans pression additionnelle.....	105
b)	Sous pression hydrostatique.....	110
c)	Bilan expérimental.....	116
4.2	PRESENTATION DES RESULTATS : PROTOTYPE N°2 .....	116
4.2.1	<i>Essais dans le bac d'eau douce.....</i>	<i>116</i>
a)	Points de mesures.....	116
b)	Programme des essais .....	117
4.2.2	<i>Essais en caisson hyperbare .....</i>	<i>118</i>
a)	Points de mesure .....	118
b)	Essais sous pression hydrostatique.....	118
4.2.3	<i>Résultats : comparaison des courbes de températures expérimentales et simulées.....</i>	<i>119</i>
a)	Sans pression additionnelle.....	119
b)	Sous pression hydrostatique.....	123
d)	Bilan expérimental.....	127
4.3	ANALYSE DES RESULTATS EN REGIME STATIONNAIRE .....	127
4.3.1	<i>Bilan thermique.....</i>	<i>127</i>
4.3.2	<i>Calcul du coefficient de transfert thermique global.....</i>	<i>129</i>
a)	Essais sans pression additionnelle.....	130
b)	Essais sous pression hydrostatique.....	133
4.4	ANALYSE DES RESULTATS EN REGIME TRANSITOIRE.....	137
4.4.1	<i>Hypothèses du modèle.....</i>	<i>138</i>
4.4.2	<i>Résultats de l'optimisation .....</i>	<i>138</i>
4.4.3	<i>Discussion des résultats .....</i>	<i>140</i>
4.5	BILAN .....	142
4.5.1	<i>Mesures expérimentales.....</i>	<i>142</i>
4.5.2	<i>Performances thermiques du système industriel multicouches .....</i>	<i>143</i>
a)	Étude du régime stationnaire.....	143
b)	Étude du régime transitoire.....	143
<b>5.</b>	<b>NOTION D'ENDOMMAGEMENT ET INTRODUCTION AU COMPORTEMENT LONG</b>	
<b>TERME.....</b>	<b>.....</b>	<b>145</b>
5.1	COMPORTEMENT MECANIQUE NON LINEAIRE.....	145
5.1.1	<i>Introduction .....</i>	<i>145</i>
5.1.2	<i>Modèle de comportement de la mousse syntactique.....</i>	<i>146</i>
a)	Hypothèses du modèle .....	146
b)	Introduction de l'endommagement .....	147
c)	Identification des paramètres .....	148
d)	Implémentation du modèle dans Comsol Multiphysics® .....	149

5.2	COMPORTEMENT LONG TERME .....	150
5.2.1	<i>Introduction</i> .....	150
5.2.2	<i>Modèles de diffusion d'eau</i> .....	150
5.2.3	<i>Autre modèle</i> .....	151
5.3	BILAN .....	152
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES .....</b>		<b>153</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>156</b>
ANNEXE A : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....		157
<i>A1- Microscope électronique à balayage</i> .....		157
<i>A2- Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....		158
<i>A3- Essais de vieillissement</i> .....		159
ANNEXE B : PROPRIETES DES MATERIAUX MASSIFS ET SYNTACTIQUES (DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES) .....		162
ANNEXE C : DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES .....		173
<i>C1- Diffusion d'eau dans une plaque plane semi-infinie</i> .....		173
<i>C2- "Choc thermique" en flux dans une structure cylindrique</i> .....		178
ANNEXE D : ROUTINES D'OPTIMISATION DEVELOPPEES SOUS MATLAB® .....		181
<i>D1. Optimisation des paramètres de diffusion d'eau dans une plaque plane semi-infinie</i> .....		181
<i>D2. Optimisation des propriétés thermiques dans une structure cylindrique</i> .....		182
ANNEXE E : PLANS D'USINAGE DES PROTOTYPES, DES BOUCHONS METALLIQUES ET DES BOUCHONS ISOLANTS .....		184
<i>E1. Usinage des structures prototypes industrielles</i> .....		184
<i>E2. Usinage des bouchons métalliques (APX4)</i> .....		185
<i>E1. Usinage des bouchons isolants (PTFE)</i> .....		187
ANNEXE F : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT CONVECTIF.....		189
<i>F1. Hypothèses du problème</i> .....		189
<i>F2. Définitions des paramètres adimensionnels</i> .....		189
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>192</b>

## Introduction

Depuis la révolution industrielle, les besoins en énergie n'ont cessé d'augmenter. Le pétrole représente aujourd'hui 38% de la consommation mondiale d'énergie primaire et, d'après l'analyse de l'Agence Internationale pour l'Énergie (AIE), cette proportion ne devrait pas varier au cours des trente prochaines années. La consommation de pétrole pourrait même doubler d'ici 2050 avec l'augmentation de la population mondiale et la croissance économique. Si l'optimisation de la consommation et le développement des énergies renouvelables sont les enjeux essentiels de la politique énergétique mondiale, l'industrie pétrolière se doit également de contribuer à relever le défi de l'approvisionnement énergétique futur. Devenue très rentable suite à la forte élévation des cours mondiaux des hydrocarbures à partir de la crise de 1973, l'exploitation sous-marine dite offshore s'est depuis considérablement développée. Les découvertes de gisements d'hydrocarbures de grande taille se faisant désormais plus rares dans l'offshore conventionnel, ce sont ceux situés dans les mers profondes (de 500 à 1500 mètres de profondeur) et ultraprofondes (de 1500 à 3000 mètres) qui constituent les nouvelles perspectives de réservoirs pétroliers. L'exploitation des ressources pétrolières par ultra grands fonds apparaît donc comme étant l'un des enjeux majeurs de l'industrie offshore.

La mise en exploitation de gisements de plus en plus profonds requiert l'utilisation de matériaux toujours plus performants devant résister à la fois à de fortes pressions hydrostatiques, à des sollicitations mécaniques élevées, à d'importants gradients thermiques et au milieu marin. À de telles profondeurs, les infrastructures de production sont soumises à de fortes pressions (jusqu'à 30 MPa) et à de faibles températures extérieures (de l'ordre de 4 °C à 3000 mètres de profondeur) affectant la viscosité des hydrocarbures et également très propices au dépôt de paraffine et à la formation d'hydrates au sein de la conduite métallique. Un point clé de l'exploitation pétrolière par grande profondeur d'eau est d'éviter la formation de ces dépôts susceptibles de bloquer l'écoulement, notamment par le maintien de la température de l'effluent pétrolier dans les conduites au dessus de 40 °C, en particulier en cas d'arrêt momentané de production.

Afin de minimiser les pertes de chaleur au niveau du fluide, différentes solutions ont été proposées, dont l'isolation thermique passive des conduites métalliques. Le principe est d'introduire une barrière isolante entre l'eau de mer et la conduite métallique transportant l'effluent à des températures pouvant varier de 60 °C à 130 °C. À cet effet, différents concepts d'isolation sont industrialisés, dont la structure double enveloppe ("pipe-in-pipe") constituée de deux canalisations métalliques concentriques avec l'isolant dans l'annulaire, le module d'isolation (matériaux en contact avec l'eau froide sur une face et avec un fluide chaud sur l'autre face) ou encore le revêtement multicouches constitué de matériaux de différentes natures. C'est sur ce dernier type de design que s'est axé notre travail de recherche.

Les matériaux principalement mis en œuvre dans de tels systèmes d'isolation sont des matériaux compacts, des matériaux composites dits syntactiques (matrice polymère renforcée par des charges sphériques creuses) et des matériaux expansés, ces derniers étant réservés aux faibles profondeurs d'immersion. De nombreux paramètres interviennent dans le choix des matériaux ; toutefois, la capacité du matériau à résister à long terme (durée de vie escomptée de l'ordre de 20 ans) à de fortes pressions hydrostatiques externes, tout en conservant ses propriétés d'isolation thermique est le paramètre critique.

En effet, les conditions de service extrêmes, en termes de gradient de température et de pression, peuvent affecter les comportements thermique et mécanique des matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation par grande profondeur. De plus, tout matériau polymérique placé en immersion sera sujet à une reprise en eau liée à des phénomènes de diffusion/solubilisation et éventuellement de dégradation qui conduisent à une perte des propriétés mécaniques et thermiques du système. Tous ces phénomènes doivent donc être pris en compte pour prévoir le comportement à long terme du système d'isolation thermique.

Jusqu'à présent, la plupart des travaux scientifiques menés dans ce domaine s'orientaient autour d'essais « laboratoire » sur des éprouvettes visant à mieux comprendre le comportement des matériaux dans des conditions isothermes et isobares. Pour les industriels, les connaissances de base sur le comportement des matériaux dans les conditions extrêmes sont certes indispensables pour prévoir leur durabilité et formuler des produits performants, mais leurs préoccupations sont plus larges. L'évaluation des performances des matériaux appliqués sur structure est d'ors et déjà une étape incontournable des essais de qualification, car seul un essai sur prototype industriel ou semi industriel permet d'évaluer les performances d'un système d'isolation placé dans un champ de contraintes et un gradient de température représentatifs du service. Un des objectifs des industriels est également de pouvoir démontrer expérimentalement la bonne tenue des systèmes isolants (intégrité géométrique, mécanique et thermique) dans des conditions plus extrêmes.

Ce travail de thèse, mené en étroite collaboration entre l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), L'IFP et l'Université de Franche-Comté (UFC), s'inscrit directement dans ce contexte et vise à mieux appréhender le comportement de structures d'isolation thermique multicouches industrielles dans les conditions d'exploitation réelles.

Les objectifs de ce travail sont multiples. Le premier est d'acquérir des données expérimentales sur le comportement thermique et mécanique de structures industrielles isolées (revêtement multicouches) dans les conditions d'exploitation en grande profondeur, notamment à l'aide des moyens d'essais (caissons hyperbares) disponibles à l'IFREMER. Le second objectif est de développer un modèle numérique basé sur des essais « coupons » et prenant en compte l'évolution des propriétés des différents matériaux constitutifs du système d'isolation. La validité de ce modèle sera évaluée par les résultats expérimentaux obtenus sur des structures industrielles multicouches.

Ce mémoire comporte cinq parties. La première, consacrée à la présentation de la problématique industrielle et d'une synthèse bibliographique portant sur les propriétés des polymères et des matériaux syntactiques ainsi que sur les phénomènes de transport dans ces matériaux (diffusion de chaleur et diffusion de matière), aboutit au positionnement de la thèse. Les propriétés atypiques des mousses syntactiques, particulièrement en termes de diffusion de matière et de propriétés mécaniques, sont mises en lumière dans ce chapitre et illustrent la complexité du comportement de ces matériaux face aux diverses sollicitations environnementales.

La seconde partie est consacrée à la description du prototype industriel (conduite métallique isolée) étudié et à la présentation des matériaux constitutifs des structures isolantes, en particulier les mousses syntactiques. Nous ferons ensuite état des différentes techniques utilisées pour les essais sur les coupons matériaux et de la méthodologie spécifique développée pour l'étude des structures industrielles multicouches. L'instrumentation et les équipements choisis pour réaliser les essais sur structure sont également présentés. Nous choisirons enfin d'introduire dans ce chapitre les hypothèses

considérées dans le modèle de comportement thermomécanique des structures multicouches industrielles.

Les résultats de caractérisation des propriétés mécaniques, thermiques et de diffusion sont présentés dans la troisième partie. Nous discuterons notamment des performances des matériaux massifs PP, PU, époxy et celles des mousses syntactiques à microsphères de verre et matrice PP, PU et époxy.

La quatrième partie est axée sur les essais réalisés sur prototypes ainsi que sur la modélisation numérique de leur comportement thermomécanique à l'état stationnaire ou transitoire. Nous décrirons dans un premier temps les différents programmes d'essais et les résultats obtenus. Dans un deuxième temps, les résultats des simulations seront présentés. Enfin, les performances d'isolation du système multicouches étudié sont déterminées pour différents gradients thermiques, avec et sans pression hydrostatique, puis discutées.

Enfin, nous introduirons dans un dernier chapitre les notions d'endommagement et de comportement long terme des mousses syntactiques. On présentera ainsi un modèle de comportement de la mousse syntactique prenant en compte l'endommagement mécanique révélé par des essais de compression uniaxiale. Puis nous proposerons de discuter des performances long terme des matériaux d'isolation thermique en se référant aux résultats obtenus au cours d'essais de vieillissement.

À la fin de ce manuscrit, une conclusion générale dressera un bilan des résultats obtenus. Enfin, Les perspectives de ce travail seront présentées.

# 1. Cadre de l'étude

Ce premier chapitre présente le contexte industriel dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. Une synthèse bibliographique fait ensuite état des propriétés des polymères et des matériaux syntactiques ainsi que des différents phénomènes de transport pouvant intervenir au sein de ces matériaux (diffusion de chaleur et diffusion de matière). Les propriétés atypiques des mousses syntactiques, particulièrement en termes de diffusion de matière et de comportement mécanique, illustreront la complexité du comportement de ces matériaux face aux diverses sollicitations environnementales. Cette partie aboutira au positionnement de la thèse et à la description de la problématique de travail.

## 1.1 Contexte industriel

### 1.1.1 L'exploitation offshore et ses enjeux

L'exploitation offshore des hydrocarbures remonte aux années 1930 dans la lagune de Maracaibo (Venezuela) et sur les côtes américaines du golfe du Mexique. La forte élévation des cours mondiaux des hydrocarbures, à partir de 1973, a rentabilisé l'exploitation sous-marine, pourtant cinq à six fois plus coûteuse que celle des gisements continentaux les plus favorables. L'offshore représente aujourd'hui le tiers de la production pétrolière mondiale, provenant pour l'essentiel d'hydrocarbures extraits par quelques centaines de mètres de profondeur d'eau.

Un des grands challenges économiques et techniques des compagnies pétrolières est l'exploitation des ressources de l'ultra grand fond, qui se trouvent à des profondeurs comprises entre 1500 et 3000 mètres. Ce vaste territoire est encore peu exploré mais présente un potentiel extraordinaire. Les bassins sédimentaires à potentiel pétrolier (épaisseur de sédiment supérieure à 2000 m) correspondent à environ [1]:

- 12% de la surface de la Terre en ce qui concerne l'onshore
- 7% pour l'offshore jusqu'à 1500 m de profondeur d'eau
- 4% pour l'offshore au delà de 1500 m de profondeur d'eau

Les potentialités pétrolières de l'offshore profond sont principalement situées au niveau du Golfe du Mexique, de la marge atlantique du centre du Brésil, du Nigeria, de l'Angola et de l'Égypte (Delta du Nil). Les zones favorables à grande profondeur d'eau couvrent entre 1 et 2% de la surface terrestre. Par analogie avec les découvertes réalisées et futures attendues dans les bassins onshore et offshore qui correspondent à 19% de la surface terrestre c'est donc le vingtième des réserves potentielles que l'offshore ultra profond pourrait contenir, soit de l'ordre de 30 milliards de barils à 100 milliards de barils équivalent pétrole. On estime aujourd'hui le nombre de champs susceptibles d'être exploités entre 100 et 500 [1]. Si la production pétrolière par grands fonds atteint actuellement seulement 10% de la production offshore totale, elle devrait en représenter près de 25% en 2015 [2].

Ainsi, l'industrie offshore a vu battre ces dernières années des records en terme de profondeur avec notamment les mises en production de Girassol au large de l'Angola par 1400 mètres de profondeur (2001), l'exploitation du champ de Roncador au Brésil par plus de 1800 mètres (1999), ou encore du

projet de gazoduc sous-marin Canyon Express par près de 2200 mètres dans le Golfe du Mexique (2002). Une autre tendance est de raccorder, par des pipes offshore, des champs mineurs, dits satellites, aux champs principaux en exploitation afin de minimiser les développements d'infrastructures type plateforme.

### 1.1.2 L'isolation thermique de conduites

Dans de telles conditions environnementales, les conduites transportant les effluents doivent résister à des pressions hydrostatiques pouvant atteindre 30 MPa à près de 3000 mètres\*. À de telles profondeurs, la température de l'eau est d'environ 4 °C, alors que le pétrole brut sortant du gisement peut atteindre près de 150 °C. Les conduites sont ainsi soumises à de très importants gradients thermiques. L'un des points clés est le maintien de la température de l'effluent pétrolier au-dessus de 40°C afin d'éviter le dépôt de paraffines et asphaltènes et la formation d'hydrates de méthane qui limiteraient voire bloqueraient le transport des effluents vers la surface. Outre le défi de l'ultra grand fond, ce point devient de plus en plus critique avec le développement des champs satellites, reliés aux champs principaux par plusieurs dizaines de kilomètres de conduites de raccordement ("tie back") posées au fond de l'eau (Figure 1).

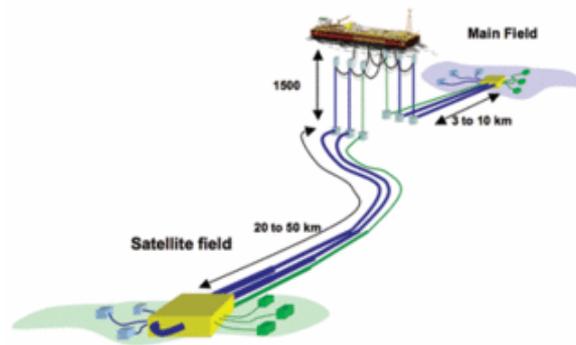


Figure 1 Représentation d'un schéma d'exploitation offshore (Saipem) [3]

#### \*Remarque :

Précisons qu'à 3000 mètres de profondeur, la pression hydrostatique n'est pas exactement égale à 30 MPa. En effet, la pression hydrostatique s'accroît avec la profondeur d'immersion suivant la loi (d'après la norme AFNOR Standard XP X 10-812, 1995) [4] :

$$P = 0,001 \times H + 0,05 \times 10^{-6} \times H^2 \quad (1)$$

Avec :            P :     pression (MPa)  
                       H :     profondeur d'immersion (m)

Afin de minimiser les pertes de chaleur au niveau du fluide, différentes solutions ont été proposées, dont l'isolation thermique passive des conduites métalliques qui consiste à introduire une barrière isolante entre l'eau de mer et le pipe métallique transportant le fluide chaud. Parmi les différents concepts de systèmes d'isolation thermique passive, nous nous intéresserons plus particulièrement aux structures multicouches qui sont constituées de plusieurs épaisseurs de matériaux polymériques et composites déposées directement sur la surface du tube métallique. Deux exemples de systèmes d'isolation multicouches industriels sont présentés sur la Figure 2 et la Figure 3.

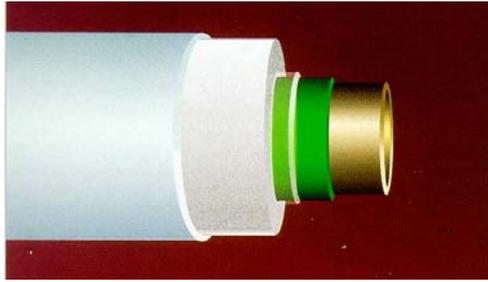


Figure 2 *Système 4-couches Soco-Rit®*



Figure 3 *Système 7-couches Thermotite®*

Les principaux matériaux actuellement mis en œuvre dans ces systèmes sont des polymères massifs, des mousses syntactiques constituées d'une matrice polymère renforcée par des charges sphériques creuses en verre et des mousses expansées, ces dernières étant plutôt réservées pour des applications par plus faibles profondeurs (jusqu'à environ 600 mètres).

D'une manière générale, les mousses syntactiques (du grec « sun-taktikos » qui signifie « avec ordre ») sont composées de sphères creuses et de matrices variables selon l'application souhaitée. Ainsi, les charges sphériques peuvent être en verre, en polymères ou même en métal [5] et de différents diamètres. Les matrices peuvent être des thermoplastiques (polyéthylène, polypropylène,...) ou des thermodurcissables (époxyde, polyuréthane, polyimide, organosilicone, phénolique ou oligoester, voire des caoutchoucs).

À noter que les mousses syntactiques à microsphères de verre sont largement utilisées depuis plusieurs décennies dans les industries navale et pétrolière pour leurs propriétés de bonne tenue à la pression et de flottabilité [6, 7]. Les cavités d'air présentes au sein des charges sphériques (diamètre de l'ordre de quelques dizaines de microns et épaisseurs de paroi de l'ordre du micron) confèrent également à la mousse syntactique de bonnes propriétés d'isolation thermique, ce qui en fait un matériau de choix pour l'isolation de pipelines immergés.

### 1.1.3 Fiabilité et modélisation des structures industrielles

Pour répondre aux besoins spécifiques de chaque application industrielle, les systèmes isolants peuvent être constitués de mousses syntactiques à matrices très variées (époxyde, polypropylène, polyuréthane, etc.), mais aussi de matériaux isolants non syntactiques. À ce jour, de nombreux essais expérimentaux ont été réalisés sur coupons en vue d'étudier le comportement des matériaux d'isolation thermique dans des conditions dites représentatives de pression, de température et de milieu de vieillissement [8-12]. Toutefois, les structures industrielles immergées par grandes profondeurs seront

à la fois sujettes aux phénomènes de diffusion d'eau et de transferts thermiques, tout en étant soumises à de fortes pressions hydrostatiques. Compte tenu des coûts et de la difficulté d'accès aux équipements offshore, tout doit être mis en oeuvre pour minimiser les pannes et interventions. C'est pourquoi la durée de vie escomptée des infrastructures offshore, donc des systèmes d'isolation thermique, est de 20 ans. Les effets couplés des différents mécanismes pouvant intervenir dans les conditions de service sont encore difficiles à appréhender sur structure, surtout pour de telles durées de vie.

Le passage des essais sur coupons aux essais sur structures est donc une démarche essentielle pour la qualification de nouveaux systèmes d'isolation thermique. Citons à ce titre les travaux de Technip [13], qui portent sur des structures flexibles et visent à déterminer l'évolution des propriétés thermiques du revêtement isolant à pression atmosphérique puis sous pression hydrostatique (jusqu'à 300 bar). Pour ces essais, les flexibles sont instrumentés au moyen de thermocouples placés en surface du revêtement syntactique et à l'intérieur de la conduite métallique. La température intérieure de cette conduite est régulée à la température de 90 °C au moyen d'huile caloripotrice chauffée. La température de l'eau à l'extérieur de la structure est maintenue à 20 °C. D'autres essais sur structures, cette fois-ci pour la qualification de "field joints", sont réalisés par Statoil [14] dans des caissons en eau de mer (la température de l'eau se situant entre 6 et 11 °C). Dans ce cas, les structures isolées (longueur 6 m) sont placées dans une enceinte pressurisée jusqu'à 3 MPa. L'intérieur de la conduite est chauffé jusqu'à 140 °C au moyen d'huile caloripotrice et les températures de la surface intérieure de la conduite métallique et de l'eau située à l'extérieur de la structure sont relevées en continu en différents endroits. Enfin, il est indispensable de citer les travaux d'Heriot-Watt et de l'Institut des Sciences Appliquées (TNO) [15, 16]. Ces derniers ont développé des essais sur des structures "flowlines" instrumentées pour déterminer in-situ les propriétés thermiques du revêtement isolant. Les structures testées plongées dans de l'eau à 8 °C et chauffées à l'intérieur jusqu'à 140 °C (huile caloripotrice) étaient également soumises à des pressions hydrostatiques pouvant atteindre 14,5 MPa. Avec le développement de l'offshore profond et ultra profond, les pressions requises atteindront près de 30 MPa et pour le moment, aucun essai de qualification n'a été réalisé sur des structures de type "flowlines" à de telles pressions.

Afin de prédire le comportement des matériaux dans les conditions de service requises, divers modèles ont été proposés, mais n'ont pour l'instant pas pu être validés par des essais expérimentaux sur structures industrielles. Un modèle de comportement multi-échelles des mousses syntactiques a ainsi été développé numériquement [17, 18] en prenant en compte le couplage des phénomènes physiques pouvant intervenir dans les conditions de service. Les projets communs à l'IFP et l'IFREMER ont également conduit au développement d'un modèle prédictif long terme du comportement de diffusion de l'eau dans diverses mousses syntactiques industrielles [19]. Ce modèle est basé sur les résultats expérimentaux d'une grande campagne d'essais sur coupons, mais n'a pour le moment également pas fait l'objet d'une validation sur structures complètes.

Tous ces éléments permettent de mieux comprendre l'intérêt grandissant pour les industriels d'évaluer les performances de leurs systèmes d'isolation en conditions ultra grand fond et de disposer de modèles de comportement thermomécanique pertinents pour prédire la durée de vie des structures. Il apparaît alors nécessaire de pouvoir faire le lien essais coupons/essais pleine échelle à court-terme, afin de valider dans un premier temps la qualification des structures industrielles de type "flowlines" à des pressions de service extrêmes.

## 1.2 Étude bibliographique des matériaux polymères et syntactiques

Dans les conditions de service requises par grands fonds et ultra grands fonds, les matériaux seront soumis à de nombreuses sollicitations physiques : transferts thermiques, chargement mécanique et diffusion d'eau, pouvant être couplées entre elles. Nous décrirons dans ce chapitre les différents phénomènes physiques pouvant intervenir ainsi que l'évolution des propriétés des matériaux d'isolation thermique, en particulier des mousses syntactiques.

### 1.2.1 Transferts thermiques

Les échanges thermiques sont des phénomènes de transfert d'énergie sous forme de chaleur. Ils peuvent se faire selon trois modes : **la conduction**, **la convection** et **le rayonnement**, chaque mode de transport de chaleur étant caractérisé par une équation de flux de chaleur.

#### a) Rappels des phénomènes thermiques

- La conduction

La conduction est un transfert de chaleur dans un milieu matériel (solide ou fluide) par vibration moléculaire, donc sans mouvement de matière. C'est le seul mode de transfert de chaleur à l'intérieur d'un solide. Ce mode d'échange tend à une distribution homogène au sein du milieu, de l'énergie cinétique moyenne des diverses particules par *diffusion* des zones où la valeur moyenne de cette énergie (c'est-à-dire la température) est élevée, vers les zones où elle est plus faible.

Le transfert de chaleur par conduction s'appuie sur la **loi de Fourier** énonçant que « le flux surfacique est proportionnel au gradient de température », ce qui se traduit pour un matériau homogène et isotrope par la relation :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \text{grad}T \quad (2)$$

Avec :  
 $\varphi$  : densité de puissance (ou densité de flux,  $\text{W.m}^{-2}$ )  
 $T$  : température (K)  
 $\lambda$  : conductivité thermique du matériau considéré ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )a

La conductivité thermique est une grandeur thermophysique importante et caractéristique de chaque matériau. Elle peut dépendre d'une multitude de facteurs : la nature des matériaux, la température, la pression, l'humidité, etc. À noter que plus un matériau est isolant, plus sa conductivité thermique est faible.

#### ➤ Régime transitoire

Considérons un solide homogène isotrope hors équilibre (dont la température n'est pas uniforme), à l'intérieur duquel peuvent exister des sources de chaleur internes (géothermie, radioactivité,...), qu'on caractérise par leur puissance volumique  $s$ . Un bilan énergétique établi sur un élément de volume pendant une durée  $dt$  conduit à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$-\text{div } \vec{\varphi} + s = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

Avec les notations précédentes et :

$s$  : sources de chaleur internes ( $\text{W.m}^{-3}$ )  
 $\rho$  : masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $C_p$  : chaleur spécifique à pression constante (ou chaleur massique,  $\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ )

Les conditions aux limites sur la température ou sur la densité de flux peuvent également dépendre du temps.

En l'absence de sources de chaleurs internes et en prenant pour hypothèse que la conductivité thermique est constante dans le matériau, les simplifications de l'équation (3) permettent d'aboutir à ***l'équation de la chaleur***, ou ***équation de Fourier*** :

$$\Delta T = \frac{\rho C_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4)$$

Le terme  $a$  représente la diffusivité thermique du matériau exprimée en  $m^2.s^{-1}$ .

La chaleur spécifique est une variable expérimentale correspondant à la quantité de chaleur ( $Q$ ) nécessaire pour élever la température de l'unité de masse d'une substance de  $1^\circ C$ . Pour une transformation isobare, elle est définie par :

$$C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (5)$$

Où  $Q$  est la chaleur « échangée » par le matériau durant cette transformation. La chaleur spécifique, comme la conductivité et la diffusivité thermique, est un paramètre intrinsèque au matériau et ne dépend que de sa composition chimique, de son état physique, de sa structure, de la température et de la pression. Elle traduit directement l'inertie thermique du matériau, en d'autres termes sa capacité à stocker l'énergie.

➤ *Régime stationnaire : cas particulier d'une structure cylindrique multicouches*

Le régime stationnaire est caractérisé par l'invariance temporelle de la température en chacun des points du solide considéré :  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$

Si la conductivité thermique est supposée constante dans la couche considérée, et en négligeant également les sources de chaleur supplémentaires, l'équation (4) à résoudre devient :

$$\Delta T = 0 \quad (6)$$

Considérons le cas particulier d'une structure cylindrique creuse de longueur  $L$ , composée de  $n$  matériaux différents. La couche  $i$  est comprise entre les rayons  $r_i$  et  $r_{i+1}$  aux températures de surface respectives  $T_i$  et  $T_{i+1}$ . On note  $\lambda_i$  la conductivité thermique du matériau de la couche  $i$ .

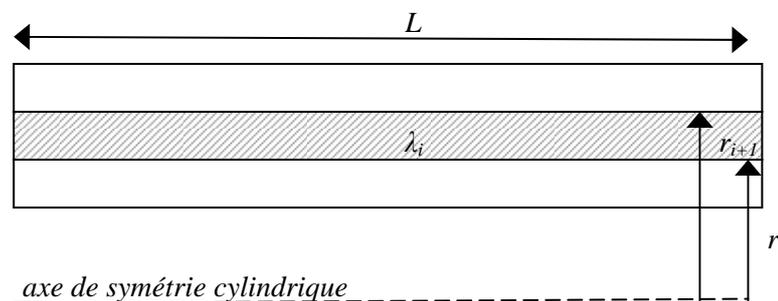


Figure 4 Représentation schématique d'une structure cylindrique multicouches

En négligeant les résistances thermiques de contact entre chaque couche de matériau ainsi que les pertes thermiques aux extrémités de la structure, le flux thermique échangé en régime permanent et transitant à travers les  $n$  couches s'exprime par :

$$\Phi = \frac{(T_1 - T_{n+1})}{\sum_{i=1}^{i=n} \left[ \frac{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)}{2\pi L \lambda_i} \right]} \quad (7)$$

Le coefficient de transfert thermique global  $U$  ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) d'une telle structure cylindrique est donné par la relation analytique suivante :

$$U = \frac{1}{S \times \sum_{i=1}^{i=n} \left[ \frac{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)}{2\pi L \lambda_i} \right]} \quad (8)$$

Dans le cas de revêtements multicouches isolants, ce coefficient de transfert thermique est une caractéristique représentative des performances d'isolation thermiques du revêtement. Il ressort en particulier que **le système sera d'autant plus isolant que  $\lambda_i$  est faible et  $\frac{r_{i+1}}{r_i}$  est grand.**

Lorsque le régime stationnaire est atteint, le flux thermique traversant la structure multicouches est donné par la relation suivante :

$$\Phi = US(T_1 - T_{n+1}) \quad (9)$$

$S$  étant la surface de référence, souvent prise égale à la surface intérieure de la structure.

- La convection

La convection est un transfert de chaleur se produisant dans un milieu matériel avec mouvement de matière. Ce mode de transfert a lieu au sein des fluides ou entre un solide et un fluide. La convection est dite libre ou « naturelle » lorsque le mouvement de matière n'est provoqué que par les seules différences de densité du fluide dues à l'hétérogénéité du champ de température. Si ce mouvement résulte d'une action mécanique (pompe, mise en pression, ventilateur, etc.), la convection est dite forcée.

Dans le cas d'un transfert entre un solide et un fluide, le flux thermique échangé entre la surface et le fluide en mouvement est donné par la loi de Newton :

$$\Phi = hS(T_p - T_f) \quad (10)$$

Avec :

- $\Phi$  : flux thermique traversant la paroi (W)
- $T_p$  : température de la paroi du solide (K)
- $T_f$  : température du fluide loin de la paroi (K)
- $S$  : surface d'échange ( $\text{m}^2$ )
- $h$  : coefficient d'échange par convection ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

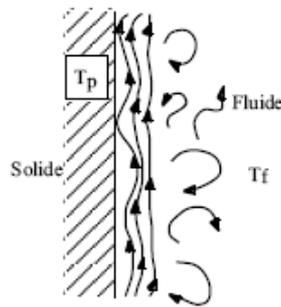


Figure 5 Convection à l'interface solide/fluide [20]

➤ *Détermination du coefficient d'échange par convection*

Le calcul du coefficient d'échange par convection  $h$  se fait en fonction des conditions d'écoulement du fluide, en tenant compte d'éventuels changements de phase (ou changement d'état). La détermination de  $h$  fait intervenir des relations de corrélations entre des nombres sans dimension, déterminés à partir des propriétés thermophysiques du fluide (vitesse moyenne, masse volumique, chaleur spécifique, viscosité dynamique, conductivité thermique) et la géométrie de la structure considérée. Compte tenu de la variété des cas de figure possibles, nous choisirons ici de ne pas détailler les relations analytiques et empiriques permettant de déterminer le coefficient d'échange par convection. Dans la suite de notre travail, nous nous reporterons aux ouvrages [21, 22]. Le cas particulier de la détermination de ce coefficient de d'échange en convection naturelle sera présenté plus en détail en [Annexe F](#).

➤ *Prise en compte de la convection dans l'étude d'une structure cylindrique multicouches*

Dans le cas où l'on considère les phénomènes de convection au niveau des interfaces : fluide intérieur/surface intérieure et fluide extérieur/surface extérieure, le coefficient de transfert thermique global noté ici  $U'$  d'une structure cylindrique composée de  $n$  couches est alors donné par la relation analytique suivante (en supposant à nouveau que les résistances thermiques de contact entre chaque couche sont négligeables) :

$$\frac{1}{U'} = S \left[ \frac{1}{\pi D_0 L h_0} + \sum_{i=1}^n \ln \frac{(D_i/D_{i-1})}{2 \pi \pi L_i} + \frac{1}{\pi D_n L h_n} \right] \quad (11)$$

Avec les notations précédentes et :

- $h_0$  : coefficient d'échange par convection entre le fluide intérieur et la surface intérieure de la structure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
- $h_n$  : coefficient d'échange par convection entre le fluide extérieur et la surface extérieure de la structure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

Lorsque le régime stationnaire est atteint, le flux thermique  $\Phi$  (W) traversant la structure multicouche est dans ce cas donné par la relation suivante :

$$\Phi = U' S (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \quad (12)$$

Avec  $T_{\text{int}}$  et  $T_{\text{ext}}$  les températures des fluides respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la structure multicouches.

- Le rayonnement

Le rayonnement est un transfert de chaleur entre deux corps, séparés par du vide ou un milieu transparent, par l'intermédiaire d'ondes électromagnétiques. En pratique il s'agit d'un échange d'énergie entre des corps ne présentant pas de contact. Le rayonnement est donc le mode de transfert

de chaleur privilégié des corps séparés par tout milieu permettant le passage des radiations : air, gaz transparents, milieux semi-transparentes, mais reste négligeable tant que la température des solides se trouve en dessous de 200 °C. C'est pourquoi ce mode de transmission de chaleur ne sera pas considéré dans la suite de cette étude.

b) *Influence de quelques paramètres sur les propriétés thermiques des matériaux*

- Influence de la température

Pour un solide donné, la conductivité thermique est fonction de la température. La plupart des solides homogènes présentent, dans une échelle réduite de température, une relation pratiquement linéaire avec cette dernière [23] :

$$\lambda = \lambda_0 (1 + k_1 T) \quad (13)$$

Avec :

- $\lambda$  : conductivité thermique à la température T
- $\lambda_0$  : conductivité thermique à 0°C
- $k_1$  : coefficient de température

Ce coefficient  $k_1$  est positif pour de nombreux matériaux isolants. Pour les solides non métalliques, lorsque la température croît,  $\lambda$  augmente pour les substances amorphes et diminue pour les matériaux cristallins [23].

L'effet de la température sur l'évolution de la conductivité thermique a notamment été étudié pour les polymères cristallins suivants : polyéthylène (PE) et polypropylène (PP). Les résultats obtenus sont donnés Figure 6 et Figure 7 [24]. Ils mettent en évidence que lorsque le polymère est à l'état semi cristallisé, la conductivité thermique décroît quand la température augmente, puis reste quasiment constante lorsque le polymère est à l'état fondu.

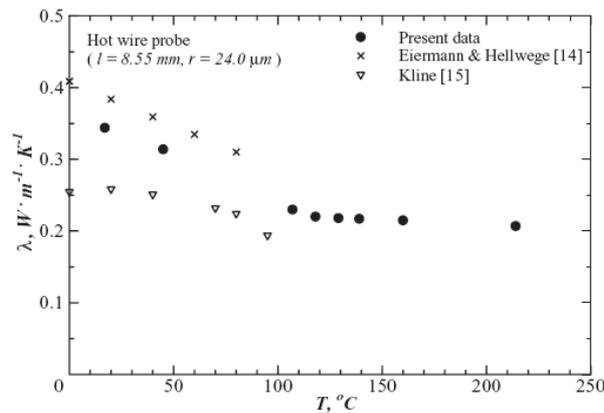


Figure 6 *Évolution de la conductivité thermique du polyéthylène en fonction de la température [24]*

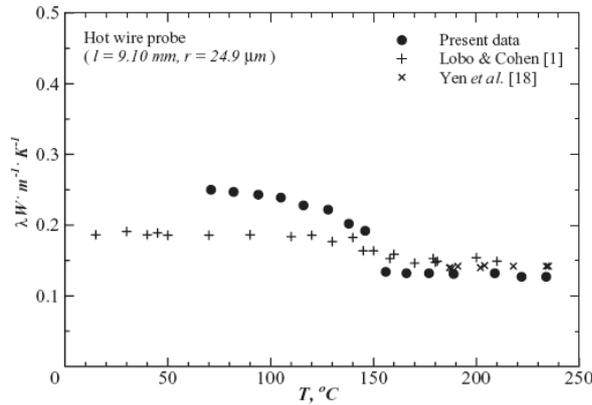


Figure 7 Évolution de la conductivité thermique du polypropylène en fonction de la température [24]

Dans le cas des solides, la capacité thermique massique ( $C_p$ , en  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ) augmente approximativement linéairement avec la température. Pour les polymères amorphes, elle diminue régulièrement sauf au passage de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui s'accompagne d'une variation brusque. On peut également observer des variations importantes à la fusion des polymères semi-cristallins correspondant à l'absorption de chaleur qui a lieu lors du changement d'état.

- Influence de la pression

La conductivité thermique des polymères amorphes et semi-cristallins augmente lorsque la pression augmente. Elle peut s'exprimer en fonction de la pression par la relation suivante [25] :

$$\lambda = \lambda_0 [\exp(k_2 T - T_0)] [\exp(k_3 T (P - P_0))] \quad (14)$$

Avec :

- $\lambda_0$  : conductivité thermique à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$  ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
- $T$  : température (K)
- $T_0$  : température de référence (K)
- $P$  : pression (MPa)
- $P_0$  : pression de référence (MPa)
- $k_2$  et  $k_3$  des constantes

- Influence de la teneur en eau

La présence d'eau au sein des matériaux peut entraîner des variations de leurs propriétés thermiques. Quelques exemples présentant l'évolution des conductivités thermiques en fonction du temps de vieillissement sont représentés Figure 8 pour trois mousses syntactiques.

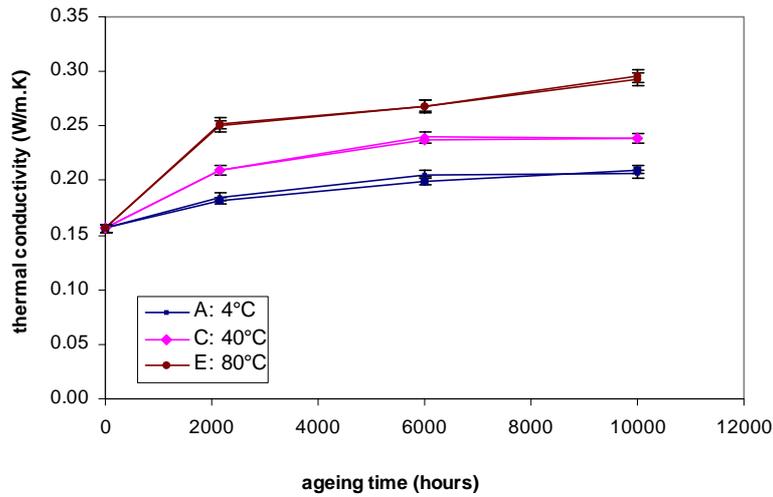


Figure 8 Évolution de la conductivité thermique de mousses syntactiques avec le vieillissement [19]

Certaines études ont mis en évidence la dépendance linéaire croissante de la conductivité thermique avec la prise en eau [10, 19]. Pour divers matériaux d'isolation thermique ce phénomène suit une loi des mélanges :

$$\lambda = \lambda_{initiale} + \lambda_{eau} \times vf_{eau} \quad (15)$$

Avec :

$\lambda$ :	conductivité du matériau en fonction de la prise en eau
$\lambda_{initiale}$ :	conductivité du matériau à l'état initial
$\lambda_{eau}$ :	conductivité de l'eau
$vf_{eau}$ :	fraction volumique de l'eau dans le matériau

On doit donc avoir :

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta m_{eau}}{d_{eau} \times V_{éch}} \times \lambda_{eau} \quad (16)$$

Avec :

$\Delta\lambda$ :	variation de la conductivité thermique au cours du vieillissement
$\Delta m_{eau}$ :	reprise en eau en masse
$d_{eau}$ :	densité de l'eau (=1 g.cm <sup>-3</sup> )
$\lambda_{eau}$ :	conductivité de l'eau (dépend de la température)
$V_{éch}$ :	volume de l'échantillon. On considère ici qu'il n'y a pas de variation de volume de l'échantillon au cours du vieillissement.

Une bonne corrélation entre le  $\Delta\lambda$  calculé (avec le modèle basé sur la loi des mélanges) et le  $\Delta\lambda$  mesuré est donnée sur la Figure 9.

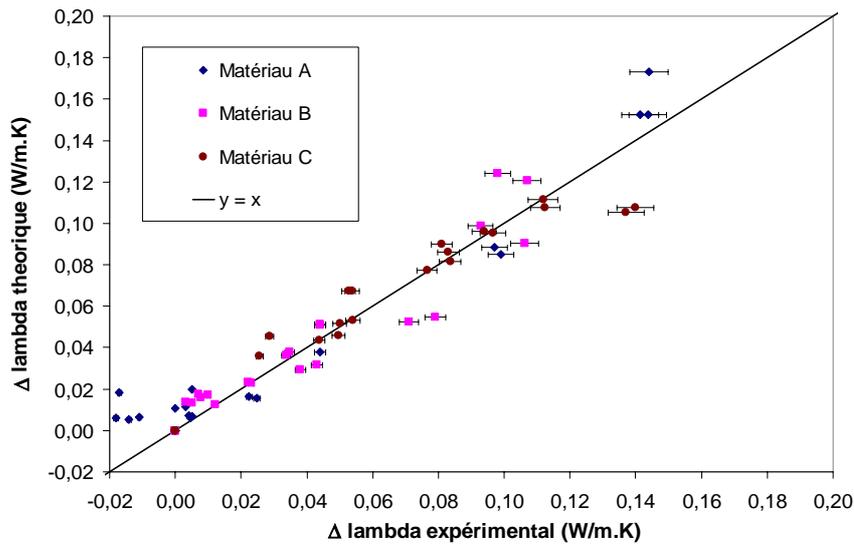


Figure 9 Relation entre le modèle et les mesures de conductivité thermique pour divers matériaux d'isolation thermique[19]

- Cas particulier des mousses syntactiques : influence des charges sphériques

Afin de modéliser l'effet de charges sphériques noyées dans une matrice sur la conductivité thermique d'un matériau composite, deux approches théoriques ont été proposées [26]. La première approche consiste à prendre en compte séparément la contribution de chaque phase. On considère alors qu'une structure en réseau peut se former au sein de la matrice. La prise en compte des interactions entre les particules tend à maximiser l'effet de la phase dispersée. On peut alors exprimer la conductivité thermique du matériau par la relation suivante :

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \phi_m + \frac{\lambda_r \phi_r}{\lambda_m} \quad (17)$$

Avec :

- $\lambda_c$  : conductivité thermique du matériau « composite »
- $\lambda_m$  : conductivité thermique de la matrice
- $\lambda_r$  : conductivité thermique du renfort (charges sphériques)
- $\phi_m$  : fraction volumique de la matrice
- $\phi_r$  : fraction volumique du renfort

**Remarque :**

Cette relation est en fait similaire à la « loi des mélanges » que l'on retrouve pour l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en eau.

La seconde approche est de considérer le matériau composite comme étant constitué d'un matériau homogène, dans lequel chaque particule sphérique est une entité isolée. Dans un tel modèle, on suppose donc qu'aucun réseau ne peut se former entre les particules sphériques. De plus, chaque particule n'exerçant qu'un effet isolé, l'effet de la charge sur la conductivité thermique sera alors minimisé, plus particulièrement à des concentrations de charges faibles. L'expression de la conductivité thermique du matériau composite peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{1/\lambda_m}{(\phi_m/\lambda_m + \phi_r/\lambda_r)} \quad (18)$$

D'autres modèles sont proposés dans la littérature pour exprimer la conductivité thermique de matériaux composites à deux phases (matrice et sphères) [27]. Ainsi, le modèle asymétrique de

Maxwell (les rôles des deux phases du matériau composite ne sont pas interchangeables), la conductivité thermique du composite peut s'exprimer par la relation :

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = 1 - \frac{3\phi_r(1 - \lambda_r/\lambda_m)}{\left(2 + \frac{\lambda_r}{\lambda_m}\right)} \quad (19)$$

Cette relation étant valable pour de faibles fractions volumiques de charges sphériques ( $\Phi_r < 10\%$ ).

Ce modèle asymétrique a été amélioré par Bruggeman [28], qui considère que les rayons des sphères peuvent prendre une infinité de valeurs et que chaque sphère est enchâssée dans la matrice. La relation obtenue est alors :

$$1 - \phi_r = \frac{\left(\frac{\lambda_c}{\lambda_m} - \frac{\lambda_r}{\lambda_m}\right)}{\left[\left(\frac{\lambda_c}{\lambda_m}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda_r}{\lambda_m}\right)\right]} \quad (20)$$

Hashin et Shtrikman [29] proposent quant à eux un modèle donnant un encadrement des valeurs de conductivité thermique de matériaux multiphasés. De manière générale, la borne inférieure de la conductivité correspond au cas où l'inclusion possède des propriétés thermiques supérieures à celles de la matrice (inversement pour la borne supérieure). Ces bornes sont valables quelle que soit la morphologie de la phase inclusionnaire du matériau.

Les dimensions des sphères renforçantes ont un rôle important dans la diffusion de chaleur. Ainsi, il existe une valeur du rapport :  $e$ (épaisseur de la paroi de verre)/ $r$ (rayon des sphères) critique, au delà de laquelle le coefficient de conductivité thermique augmente avec le taux de remplissage des mousses. Les parois de la bille sont alors trop épaisses pour permettre d'évacuer la chaleur de manière optimale [30], [31].

### 1.2.2 Propriétés mécaniques

Le comportement d'un solide sous un chargement mécanique dépend de la nature du matériau, de la température et de la sollicitation subie. Nous présenterons dans cette partie quelques généralités concernant l'élasticité linéaire ainsi que les paramètres physiques couramment utilisés, puis nous introduirons le comportement des mousses syntactiques face aux sollicitations mécaniques.

#### a) Rappels : élasticité linéaire et paramètres physiques

Un solide métallique, minéral ou organique, sollicité sous une contrainte modérée et jusqu'à une certaine température, présente un comportement élastique. Après suppression des sollicitations, le matériau recouvre alors sa géométrie initiale. Le comportement élastique linéaire est un cas très particulier du comportement mécanique général et caractérise les matériaux présentant un diagramme efforts/déformations linéaire. Précisons qu'il existe deux paramètres indépendants pour définir l'élasticité linéaire que nous présenterons plus en détail dans la suite de ce chapitre :  $E$  (module d'élasticité) et  $\nu$  (coefficient de Poisson).

- Module d'Young et coefficient de Poisson

Lorsqu'un solide isotrope est soumis à une contrainte de traction pure  $\sigma_y$  (force  $F_y$  rapportée à la surface  $S$  sur laquelle s'applique cette force) suivant la direction  $(O, y)$  (Figure 10), on observe un allongement selon cette direction que l'on notera  $\Delta L$ . La surface de l'éprouvette opposée à celle soumise à la contrainte de traction est ici supposée encastree.

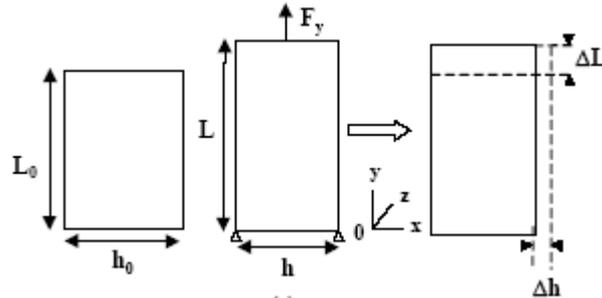


Figure 10 Schématisation d'un essai de traction pure

Le module d'Young  $E$  (en MPa) s'exprime par le rapport de la contrainte exercée  $\sigma_y$  et de la déformation suivant l'axe de sollicitation, notée  $\varepsilon_y$  :

$$E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} \quad (21)$$

Avec :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (22)$$

En notant  $\varepsilon_x$  la déformation transversale selon  $(O, x)$  [même raisonnement selon  $(0, z)$ ], on définit le coefficient de Poisson  $\nu$  qui caractérise le rapport (en valeur absolue) entre les déformations transversale et longitudinale :

$$\varepsilon_x = -\nu \cdot \varepsilon_y \quad (23)$$

- Module de cisaillement

Lorsqu'un solide est soumis à une sollicitation de cisaillement pur, on observe une modification angulaire des angles droits de direction  $xy$ . Le module de cisaillement  $G$ , encore appelé module de Coulomb (en MPa) est défini par :

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (24)$$

Avec :  $\tau_{xy}$  : contrainte de cisaillement (MPa)

$\gamma_{xy}$  : distorsion angulaire, encore appelé glissement

- Module de compressibilité

Le module de compressibilité est un paramètre élastique qui se rencontre dans le cas d'un matériau soumis à la compression hydrostatique. On comprend ainsi aisément tout l'intérêt de cette grandeur dans notre étude où la pression hydrostatique jouera un rôle prépondérant.

Considérons un volume de solide soumis à une pression hydrostatique notée  $P$  (Figure 11).

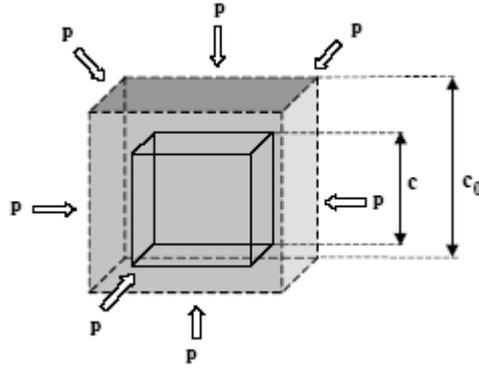


Figure 11 Représentation schématique de la compression hydrostatique d'un volume de solide

A partir de la loi de Hooke, on peut montrer que :

$$\varepsilon = -\frac{P}{E}(1-2\nu) \quad (25)$$

et :

$$\theta = \frac{\Delta V}{V} = -\frac{3P}{E}(1-2\nu) \quad (26)$$

d'où :

$$-P = \frac{E}{3(1-2\nu)} \times \frac{\Delta V}{V} \quad (27)$$

On note en général  $K$  le module de compressibilité défini par :

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (28)$$

### b) Introduction aux critères de résistance et à l'endommagement

Pour passer à une compréhension en trois dimensions d'un problème mécanique, introduisons le tenseur des contraintes  $\underline{\sigma}$ , pour lequel on définit trois invariants  $J_1, J_2$  et  $J_3$  :

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$J_1 = Tr|\underline{\sigma}| = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} \quad (30)$$

$$J_2 = Tr(\underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}) \quad (31)$$

$$J_3 = \det \underline{\sigma} = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \quad (32)$$

De nombreux critères ont été développés pour définir un critère de rupture dans le cas de matériaux fragiles (même concept utilisé pour définir un critère de plasticité) : critères de Tresca, de von Mises pour des matériaux isotropes, ou encore de Hill, de Tsai-Wu, de Hoffman, de Hashin notamment utilisés dans le cas des matériaux composites. Nous présenterons ici seulement quelques généralités concernant le critère de von Mises. Ce critère est construit à partir du deuxième invariant du tenseur,

en ne prenant en compte que la partie déviatorique du tenseur. Selon la forme du tenseur des contraintes, le critère de von Mises prendra des écritures différentes. Dans le cas général il s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Cette contrainte équivalente devant être inférieure à la contrainte de rupture (ou à la contrainte d'écoulement plastique suivant le cas de figure traité).

L'endommagement des matériaux apparaît comme étant une étape qui débute avec l'apparition du premier défaut et qui se termine avec l'obtention d'un défaut de taille critique qui conduit à la rupture mécanique du matériau. Le mécanisme conduisant au développement des défauts n'est pas toujours simple et peut provenir de plusieurs origines combinées : origine environnementale (corrosion, hydrolyse des constituants, etc.) ou encore origine mécanique (fissuration, cavitation, etc.). La nature de l'endommagement mécanique dépend de deux facteurs principaux, d'une part du type de matériau et d'autre part du type de chargement.

Considérons un barreau cylindrique de surface vierge  $S$ , soumis à une force axiale  $F$  suivant l'axe  $x$  (Figure 12), puis le même barreau présentant cette fois des défauts répartis de façon homogène. Une coupe de ce solide endommagé présente donc une surface endommagée  $S_D$  telle que:

$$\tilde{S} + S_D = S \quad (34)$$

Avec  $\tilde{S}$  la surface non endommagée du matériau.

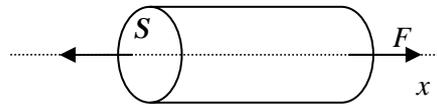


Figure 12 Barreau cylindrique soumis à une force axiale

D'une manière générale, on peut définir une variable d'endommagement scalaire  $D$  par la relation :

$$D = \frac{S_D}{S} \quad (35)$$

On peut alors introduire la contrainte effective  $\tilde{\sigma}$  qui s'applique sur les parties non endommagées du matériau :

$$\tilde{\sigma} = \frac{F}{\tilde{S}} = \frac{\sigma}{1 - D} \quad (36)$$

À partir de cette définition, le comportement du matériau endommagé peut alors être obtenu en remplaçant dans les lois du matériau vierge la contrainte usuelle  $\sigma$  par la contrainte effective  $\tilde{\sigma}$ . Signalons toutefois que la mesure directe de la contrainte effective est impossible et que la mesure de  $D$  ne s'obtient qu'avec des hypothèses complémentaires.

### c) Comportement des mousses syntactiques

Une mousse syntactique présente une structure cellulaire différente de celle rencontrée dans les mousses alvéolaires conventionnelles : les vides sont tous inclus à l'intérieur des parois de particules rigides et sont, par conséquent, isolés les uns des autres. Dans ce cas, il est possible de prédéterminer

et de contrôler la dimension et la répartition des espaces vides constituant la mousse, en fonction des propriétés physiques ou mécaniques recherchées. Étant donné la forme sphérique de la charge et l'ordre statistique qui règne au cœur du matériau, les mousses syntactiques sont des matériaux essentiellement isotropes.

- Propriétés générales

Diverses méthodes ont été développées afin de déterminer les propriétés élastiques approchées des mousses syntactiques. Ces modèles, basés sur des méthodes d'homogénéisation, sont plus amplement décrits par Bardella et Genna [32]. Leur travail se base sur le modèle analytique de Hervé et Pellegrini [33] étendu aux mousses syntactiques. Ils mettent ainsi en avant une bonne corrélation entre le modèle analytique, l'expérience et les résultats numériques, ainsi que l'effet significatif de la présence de porosités au sein de la mousse sur le module élastique du matériau. A noter également les travaux de Rizzi et al. [34], qui, en se basant sur une approche purement phénoménologique du comportement élasto-plastique des mousses syntactiques, proposent quelques simulations numériques d'essais mécaniques. L'Hostis et Devries [35] ont quant à eux développé un modèle numérique thermo-élastique de matériaux composites renforcés par des inclusions sphériques. Les résultats numériques mettent en avant l'existence de configurations géométriques optimales, permettant de combiner à la fois les propriétés d'isolation thermique et la tenue mécanique à la compression des matériaux.

- Rôle des microsphères

Considérons tout d'abord  $e$  l'épaisseur des microsphères et  $r$  le rayon moyen des sphères. Avena [7] a mis en évidence par la modélisation l'existence d'une valeur critique du rapport  $e/r$ , au-dessus de laquelle les microsphères ont un rôle de renfort. Le module en compression uniaxiale est ainsi supérieur ou égal à celui de la résine pure utilisée comme matrice et les microsphères apportent alors de la rigidité à la structure.

Des essais en compression uniaxiale réalisés par d'Almeida [36] sur des mousses syntactiques verre/époxyde ont également mis en évidence l'importance de ce rapport  $e/r$ . Sous compression uniaxiale, l'état de contrainte qui s'applique sur le matériau syntactique dépend de la contribution de plusieurs phénomènes pouvant intervenir, comme la rupture de l'interface microsphère/résine, ou encore la rupture des microsphères de verre. Cet état de contrainte peut être représenté par un seul paramètre d'endommagement gouverné par le rapport entre l'épaisseur de la paroi des microsphères et leur diamètre moyen.

Gupta et al. [37] ont quant à eux étudié l'importance du rayon interne des microsphères sur les propriétés en compression des mousses syntactiques. A partir de cinq types de microsphères de même diamètre extérieur, ils ont ainsi montré que la contrainte en compression uniaxiale et le module élastique des mousses syntactiques augmente lorsque le diamètre intérieur des sphères diminue.

Gladysz et al. [38] ont étudié l'influence de la densité volumique de microsphères en carbone sur la tenue en compression de deux types de mousses syntactiques. Ils mettent ainsi en évidence le fait que le module de compressibilité augmente avec la densité des charges sphériques (Figure 13).

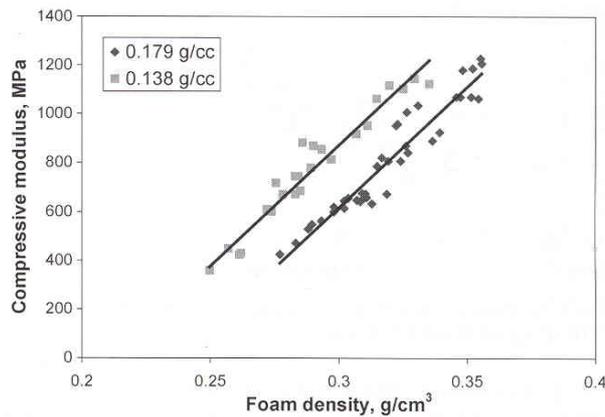


Figure 13 Influence de la densité des microsphères de deux types de mousses syntactiques sur leur module de compression [38]

Compte tenu des faibles dimensions des microsphères, des essais mécaniques sur de tels éléments ne sont pas aisés à mettre en œuvre et l'instrumentation est spécifique. De nombreux essais de compression ont cependant été réalisés sur des macrosphères et des microsphères en carbone et sont détaillés dans [38-40].

L'une des difficultés réside dans la détermination précise des diamètres des sphères, des épaisseurs et de leur répartition au sein du matériau. A cet effet, de nombreux essais de tomographie par rayons X ont été récemment réalisés et sont présentés dans [41, 42]. Ils permettent d'obtenir des images en trois dimensions pour ensuite quantifier les proportions de matrice, de verre et d'air, ainsi que les dimensions des microsphères. La connaissance de ces données est un outil de choix pour aider à l'interprétation des caractéristiques physiques et notamment mécaniques des mousses syntactiques.

- Rôle de la matrice

La nature de la matrice joue également un rôle prépondérant dans la tenue mécanique de la mousse syntactique. Ainsi, Choqueuse et al. [11] ont mis en évidence la différence de comportement existant entre deux mousses syntactiques constituées de microsphères identiques mais à matrices différentes (époxyde et polyuréthane). Des essais de compression hydrostatique réalisés sur ces deux types de mousses syntactiques (blocs 100×100×100 mm<sup>3</sup>) sont présentés Figure 14. Les courbes obtenues illustrent l'importance de la rigidité de la matrice sur le comportement et la résistance en compression hydrostatique de la mousse syntactique.

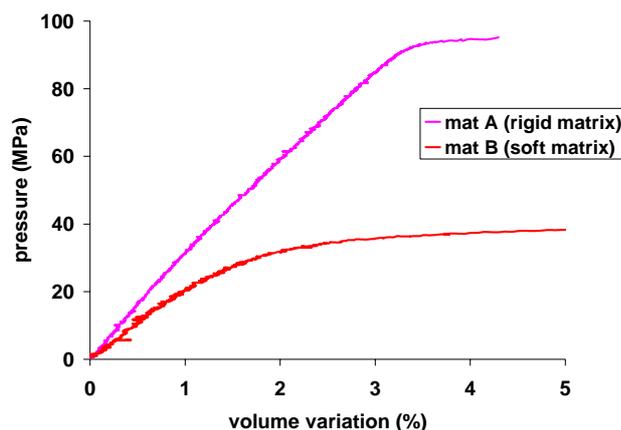


Figure 14 *Comportement sous pression hydrostatique de deux types de mousses syntactiques - 50 °C [11]*

- Modes de rupture

Les modes de rupture des mousses syntactiques dépendent des sollicitations mécaniques auxquelles ces dernières sont soumises. Ainsi, les faciès de rupture des mousses syntactiques peuvent être identifiés pour des modes de rupture variés, tels que la compression, le cisaillement ou encore la traction. Les travaux de Gupta et al. [37, 43, 44] portant sur des composites sandwichs renforcés de mousses syntactiques ont permis de mettre en évidence par des essais de compression et des observations microscopiques l'influence des conditions de chargement sur la microstructure des mousses syntactiques. Les microstructures des mousses syntactiques après compression, notamment la présence ou non de microsphères rompues au niveau des surfaces de rupture, ont révélé la présence de contraintes locales et de modes de rupture prédominants.

### 1.2.3 Vieillessement

Par définition, quelle que soit sa nature, le vieillissement d'un matériau se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement [45]. Cette altération peut concerner la structure chimique des molécules, la composition du matériau ou son état physique. De nombreux ouvrages de référence présentent les différents types de vieillissement pouvant intervenir dans le cas des polymères massifs [45-51].

D'une manière générale, le vieillissement physique entraîne une altération des propriétés d'utilisation des matériaux sans qu'il y ait modification de la structure chimique. Il peut résulter :

- de modifications de la configuration spatiale des macromolécules (vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie, vieillissement thermique);
- de phénomènes de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvants);
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

Les vieillissements chimiques correspondent quant à eux à des processus de dégradation résultant de modifications structurales des chaînes polymères [52]. Les réactions d'addition, d'hydrolyse et d'oxydation sont trois exemples de ce type de processus.

Dans le cadre de notre étude, les matériaux constitutifs des systèmes d'isolation thermique seront confrontés au phénomène de diffusion d'eau en présence d'un gradient thermique et d'un chargement

hydrostatique. Pour les mousses syntactiques, différents mécanismes de vieillissement concernant la matrice polymère et les microsphères en verre peuvent avoir lieu au sein du matériau. Afin de mieux appréhender ce phénomène de diffusion d'eau et d'en évaluer les conséquences sur les propriétés mécaniques, nous présenterons les différents mécanismes de diffusion d'eau/solubilisation pouvant intervenir dans le cas de matériaux massifs homogènes ainsi que dans les mousses syntactiques.

a) *Mécanismes de diffusion d'eau*

- Le modèle de Fick

La diffusion se définit comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant dans le polymère. Les premières explications mathématiques remontent à 1855 où Fick a établi une analogie entre les phénomènes de transfert de chaleur par conduction et ceux de transfert de masse. En transposant les équations de conduction de chaleur établies par Fourier dans le cas de la diffusion, et en considérant les matériaux soumis à la diffusion d'eau comme isotropes, la conductivité thermique est remplacée par le coefficient de diffusion et la température par la concentration en entités diffusantes [53].

La première hypothèse est que le moteur de la diffusion est le gradient de concentration. Ceci se traduit pour un milieu isotrope par la relation :

$$\vec{F} = -D \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (37)$$

Avec :

- $\vec{F}$  : flux ou quantité de matière diffusant à travers une surface unité, par unité de temps ( $\text{g.m}^{-2}$ )
- $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $C$  : concentration en soluté ( $\text{g.m}^{-3}$ )

La seconde loi de Fick correspond au bilan de conservation de matière au cours de la diffusion. Elle se définit par l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}[D \times \overrightarrow{\text{grad}C}] \quad (38)$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle et que  $D$  est indépendant de la concentration, les deux lois de Fick s'expriment de façon simple :

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (39)$$

et :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (40)$$

Un problème de diffusion est donné par la géométrie du milieu et un ensemble de conditions aux limites. Les développements mathématiques pour le cas particulier de la diffusion unidirectionnelle dans une plaque mince [54] sont présentés en Annexe C.

À noter que les phénomènes de diffusion d'eau dans les polymères sont des processus thermoactivés. La vitesse de diffusion est donc fonction de la température, et le coefficient de diffusion  $D$  varie suivant la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (41)$$

Avec :

- $D_0$  : facteur pré exponentielle ( $m^2.s^{-1}$ )
- $E_a$  : énergie d'activation apparente pour le processus de diffusion ( $J.mol^{-1}$ )
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $=8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
- $T$  : température (K)

- Autres modèles de diffusion

Dans certains cas, les lois de Fick ne permettent pas de décrire de façon satisfaisante les cinétiques de diffusion de l'eau au sein des polymères [53]. Pour expliquer ces écarts au modèle de Fick, plusieurs théories ont été proposées. On peut notamment citer le travail de Whitney et Browning [55], qui utilisent un coefficient de diffusion dépendant de la concentration ou des contraintes internes engendrées par le gonflement de la matrice. Les calculs conduisent dans les deux cas à une équation de Fick non linéaire.

Une autre approche du problème consiste à se baser sur la théorie de Langmuir. Cette dernière a été appliquée pour la première fois par Carter et Kibler dans les réseaux époxy [56], puis par Gurtin et Yatomi [57]. Le modèle de Langmuir repose sur les mêmes équations de base que celles du modèle de Fick. Dans ce cas de figure, deux phases absorbées distinctes sont présentes dans le matériau : une phase « libre » sujette à diffusion avec un coefficient de diffusion  $D$  constant, et une phase « liée » partiellement immobilisée [58, 59].

Si l'on considère une source locale de matière et  $q$  la quantité de matière se déplaçant de la phase libre à la phase liée, l'équation (38) du modèle de Fick devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}[D \times \overrightarrow{\text{grad}C}] - q \quad (42)$$

Avec :  $q=u/t$  ;  $c$  et  $u$  étant respectivement les concentrations des phases libres et liées.

Considérons ( $n$ ) molécules libres par unité de volume diffusant dans la matrice avec un coefficient de diffusion  $D$  constant. Il existe une probabilité ( $\gamma$ ) pour ces molécules d'être piégées sur un site particulier. En même temps et au même endroit, il existe ( $N$ ) molécules par unité de volume qui sont piégées (immobiles). Ces molécules ont une probabilité ( $\beta$ ) d'être libérées et de redevenir mobiles.

Comme dans la théorie de Langmuir sur l'adsorption, Les densités à l'équilibre (ou à saturation) des molécules liées ( $n_\infty$ ) et des molécules libres ( $N_\infty$ ) dépendent de l'humidité relative  $H$ , et vérifient la relation suivante :

$$\gamma n_\infty(H) = \beta N_\infty(H) \quad (43)$$

Dans le cas d'un problème unidirectionnel, les équations reliant les densités de matière à la position  $x$  et au temps  $t$  sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \end{array} \right. \quad (44)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \end{array} \right. \quad (45)$$

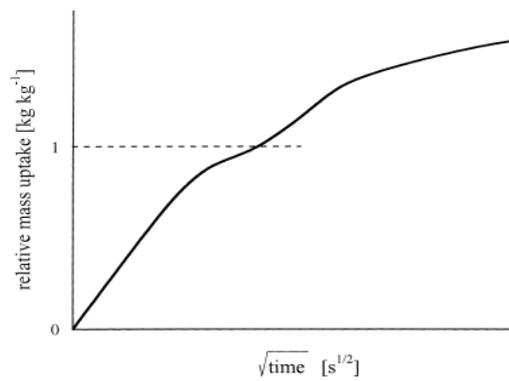
Les calculs mathématiques développés dans le cas de la diffusion dans une plaque mince sont présentés en Annexe C.

Malgré sa souplesse, le modèle de Langmuir ne permet pas de décrire toutes les anomalies qui apparaissent. On peut en effet supposer que lors de la pénétration des molécules d'eau dans le matériau, des réactions chimiques eau/polymère interviennent et détruisent la structure chimique du polymère. D'autre part, la pénétration d'eau peut entraîner un endommagement du polymère en formant des microcavitations. Ce phénomène peut notamment se produire dans le cas de composites polyépoxydes en atmosphère humide saturée, pour des températures supérieures à 60 °C [48]. La présence de telles cavités entraîne donc une évolution de la cinétique de diffusion d'eau.

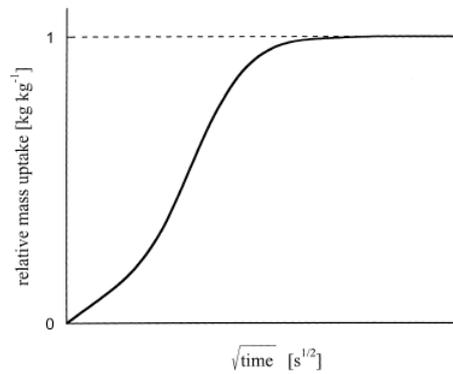
Pour répondre à de tels types de comportements, d'autres modèles complémentaires ont été développés. Les allures des courbes de diffusion sont représentées Figure 15.

**Notation :**

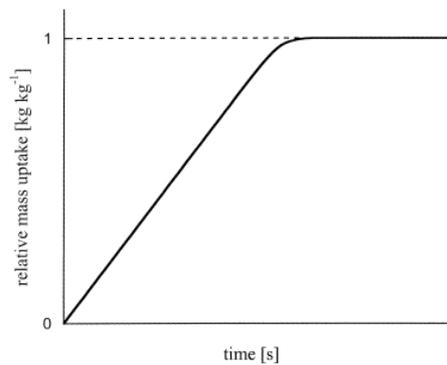
La masse relative représentée suivant l'axe des ordonnées correspond au rapport :  $\frac{m(t)}{m_{\infty}}$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 15 *Autres modèles d'absorption : viscoélastique (a), sigmoïde (b), « cas II » (c) [60]*

Ainsi, un modèle de diffusion « viscoélastique » prenant en compte la relaxation macromoléculaire a également été développé [61]. Dans ce modèle, le processus d'absorption est composé de deux contributions indépendantes qui s'additionnent : une première partie traduisant une diffusion de type Fick et une deuxième partie traduisant le phénomène de relaxation du polymère. L'allure de la courbe représentative d'une telle cinétique de diffusion est représentée Figure 15a. À noter que ce modèle n'a pour le moment été appliqué qu'au cas de la diffusion dans des particules sphériques (poudres) et pas dans le cas de films ou de plaques polymères.

Dans un processus de type sigmoïde, les courbes présentent un point d'inflexion (Figure 15b). Dans les années 60, Long et Richman [62] ont proposé le modèle appelé VCS (Variable Concentration

Surface). L'équilibre s'établit ici très lentement au niveau de la surface du film polymérique, ce qui explique l'écart par rapport à la cinétique fickienne.

La diffusion peut aussi se faire par progression d'un front de concentration. Ce type de diffusion est appelé « cas II », en référence à la diffusion fickienne que l'on appelle aussi « cas I ». Dans ce cas de figure, il existe une frontière nette entre la partie imprégnée qui est caoutchoutique et fortement gonflée et la partie vierge qui est alors vitreuse (Figure 15c).

Enfin, des modèles prenant en compte les réactions de dégradation par hydrolyse de la matrice ont également été développés [63, 64]. Dans ce cas, la loi de diffusion fickienne est combinée à une réaction d'hydrolyse de la matrice polymère, suivie de la lixiviation des segments hydrolysés. Le modèle de dégradation proposé par Xiao et Shanahan et les valeurs expérimentales obtenues sur une matrice DGEBA/DDA vieillie en milieu aqueux à 90 °C sont présentés Figure 16.

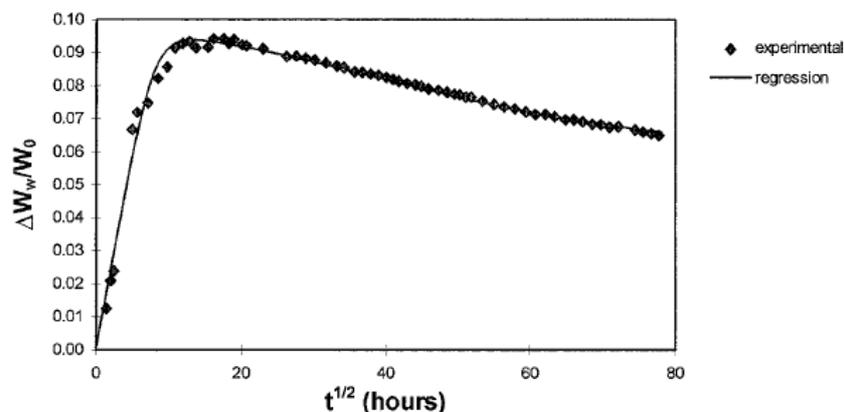


Figure 16 Évolution de la prise en masse de la matrice DGEBA/DDA vieillie en milieu aqueux à 90 °C et courbe de régression non-linéaire du modèle de dégradation [64]

#### b) Mécanismes de solubilisation de l'eau

- Milieu aqueux

En milieu aqueux, la pénétration de molécules d'eau dans la matrice polymère peut se traduire par la plastification de la matrice ou encore le gonflement. Les molécules d'eau peuvent pénétrer dans l'édifice macromoléculaire du polymère, détruisant localement les interactions entre chaînes, augmentant ainsi leur mobilité. Ceci peut conduire à des réarrangements morphologiques importants en présence de contraintes mécaniques [46].

Ce phénomène réversible apparaît lorsque les molécules d'eau absorbées brisent les liaisons secondaires entre les groupements polaires voisins et établissent des liaisons hydrogènes avec eux. Elles détruisent alors partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire. Le glissement des chaînes macromoléculaires est ainsi facilité et il provoque une baisse de la température de transition vitreuse  $T_g$  (Figure 17).

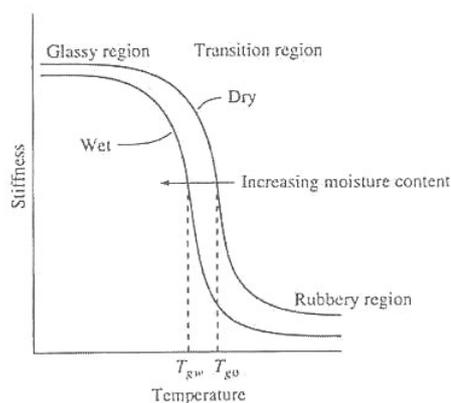
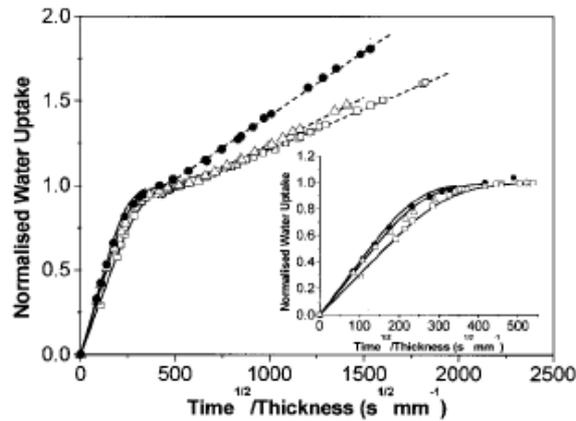


Figure 17 *Évolution de la température de transition vitreuse d'un polymère avec sa prise en eau*

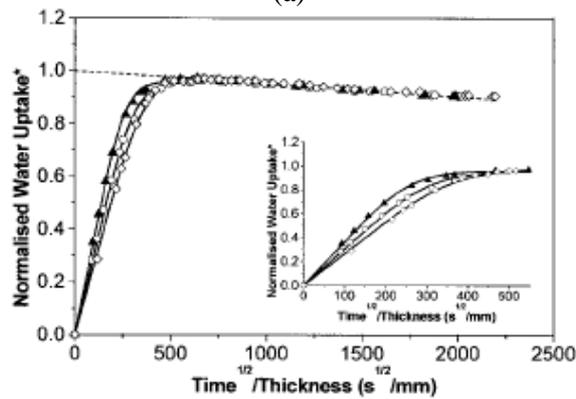
Cette diminution de la température de transition vitreuse a été observée dans de nombreux cas. Dans les travaux de Xiao et Shanahan, la température de transition vitreuse de la matrice époxyde DGEBA/DDA passe de 156 °C avant vieillissement à 84 °C après deux jours à 90 °C dans l'eau [64]. De même, Damian et al. ont observé pour la matrice DGEBA/DBP une diminution de  $T_g$  au cours des essais de vieillissement dans de l'eau distillée, et cela à différentes températures [65]. La température de transition vitreuse  $T_g$  chute d'autant plus que sa valeur à l'état initial est grande [66]. Les effets de la plastification sont surtout sensibles dans les polymères les plus hydrophiles, comme les polyamides ou les polyépoxydes [48].

En milieu liquide, la concentration d'eau à l'équilibre dans le polymère est liée au potentiel chimique de l'eau. Elle tend donc à diminuer lorsque la concentration en solutés augmente [48]. Par conséquent, le polymère absorbe généralement plus d'eau en milieu déionisée qu'en eau de mer.

Ivanova et al. [67] ont ainsi montré que pour la résine DGEBA/DICY, une exposition dans l'eau déionisée conduisait à un phénomène d'absorption plus important que dans le cas d'une exposition à une solution de chlorure de sodium à 5% (Figure 18).



(a)



(b)

Figure 18 *Prise en eau de polymères immergés à 65 °C dans de l'eau déionisée (a) et dans une solution de NaCl à 5% (b) [67]*

Des suivis gravimétriques ont également montré que pour la résine époxy, l'absorption d'eau dans une solution saline de concentration 30 g/L, est inférieure à l'absorption d'eau dans une solution de concentration 1 g/L dans les mêmes conditions de vieillissement. Dans le premier cas, le processus de dégradation est limité, probablement par l'intermédiaire du blocage des sites d'absorption [68]. Le même type de phénomène a également été observé par Soulier et al. sur une matrice polyépoxyde, un composite époxyde/verre et un composite époxyde/carbone vieillis dans différentes solutions salines [69].

Pour un matériau homogène immergé dans un liquide, on trouve différentes propositions concernant le seuil de saturation en masse  $m_{\infty}$  correspondant à un état d'équilibre entre l'échantillon et le milieu extérieur. Pour Shen et Springer [70], la concentration à l'équilibre est constante. Tcharkhtchi et al. [66] mettent cependant en évidence une légère décroissance de la concentration à l'équilibre avec l'augmentation de la température (Figure 19). Ce phénomène pourrait s'expliquer par le caractère fortement exothermique de la dissolution de l'eau dans le polymère, due à la formation de liaisons hydrogène relativement fortes entre l'eau et le polymère.

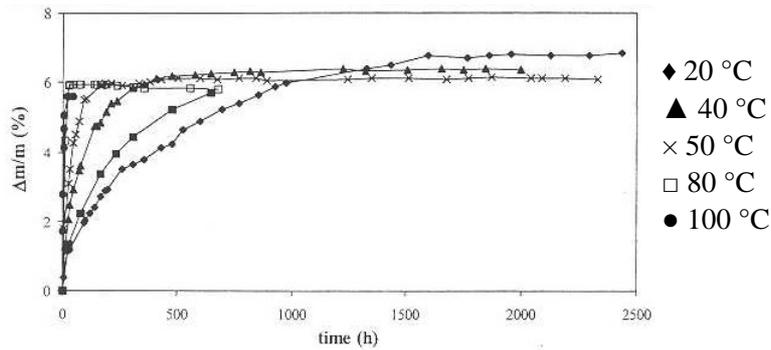


Figure 19 Courbes d'absorption pour différentes températures [66]

Ce phénomène a également été mis en évidence par Chang et Weng [71] dans le cas de matériaux poreux en milieu non saturé.

Pour les matériaux composites, Shen et Springer [70] ont également montré que le temps nécessaire à un matériau pour atteindre 99,9% de son seuil de saturation est :

$$t_{\infty} = \frac{0.67h^2}{D_x} \quad (46)$$

Avec :  $h=2e$  ;  $e$  étant l'épaisseur du matériau

$D_x$  : coefficient de diffusion dans la direction normale à la surface du matériau

Ce résultat est basé sur la résolution exacte des équations générales de diffusion (Fick). On remarque que ce temps  $t_{\infty}$  ne dépend pas de la teneur en humidité relative du milieu, mais dépend indirectement de la température à travers le coefficient de diffusion  $D_x$  (qui suit la loi d'Arrhenius).

Enfin on peut noter que l'endommagement peut également avoir une influence aussi bien sur la masse à saturation « apparente » macroscopique  $m_{\infty}$ , que sur le coefficient de diffusion « apparent » macroscopique  $D$ . Les travaux de thèse de Suri [72] sur une résine époxyde et sur un composite fibres de verre/époxyde ont permis de mettre en évidence l'existence d'un couplage entre les phénomènes d'absorption d'eau et d'endommagement mécanique. Des essais portant sur des tubes composites fibres de verre/matrice époxyde fissurés, ainsi que la modélisation de l'absorption d'eau en fonction de l'endommagement sont notamment détaillés dans [73] et mettent en évidence l'accélération de la cinétique de prise en eau avec la fissuration/l'endommagement des composites. La Figure 20 présente les courbes de prise en eau expérimentales et simulées de composites endommagés. Le paramètre d'endommagement  $D_{zz}$  représente ici la perte de module élastique dans la direction axiale des tubes.

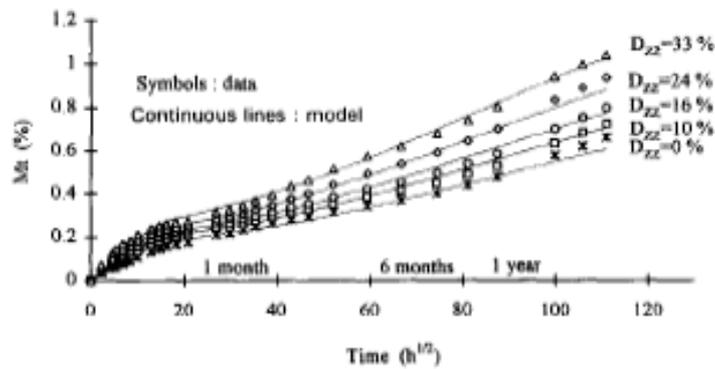


Figure 20 Résultats expérimentaux et simulés de la prise en eau de composites verre/époxyde endommagés [73]

L'endommagement hydrolytique peut également induire d'importants changements dans les cinétiques d'absorption d'eau. Citons à titre d'exemple les travaux de Weitsman et Henson qui ont mis en évidence l'irréversibilité de la prise en eau dans divers composites polymériques [74, 75] (Figure 21). Signalons tout de même que l'endommagement étudié dans ces travaux semble n'avoir qu'une influence relativement faible sur la prise en masse du composite.

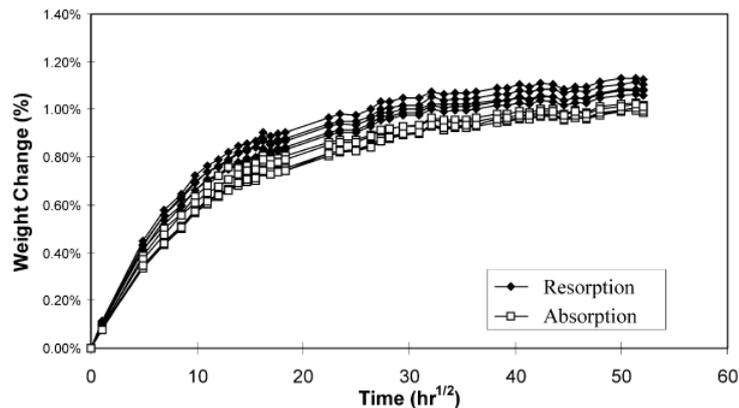


Figure 21 Courbes d'absorption (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> passages) de composites verre/époxyde Eau de mer, 50°C [74, 75]

Pour traduire ce phénomène, des modèles analytiques d'absorption/désorption/réabsorption ont également été développés et sont décrits dans [76].

- Milieu non saturé

En milieu atmosphérique, le seuil de saturation  $s$  est une fonction croissante de l'hygrométrie relative  $H$ . Il s'exprime par la relation [45, 48, 70] :

$$s = a \cdot H^b \quad (47)$$

Avec :

- $s$  : seuil de saturation à l'équilibre
- $a$  : une constante dépendant de la nature du polymère et de la température
- $b$  : un exposant généralement voisin de l'unité [45]

Carter et Kibler [56] ont étudié l'évolution de la prise d'humidité de composites à résine époxyde à différents taux d'humidité relative. Les résultats de leur étude mettent en évidence l'augmentation du seuil de saturation en fonction de l'hygrométrie relative du milieu (Figure 22).

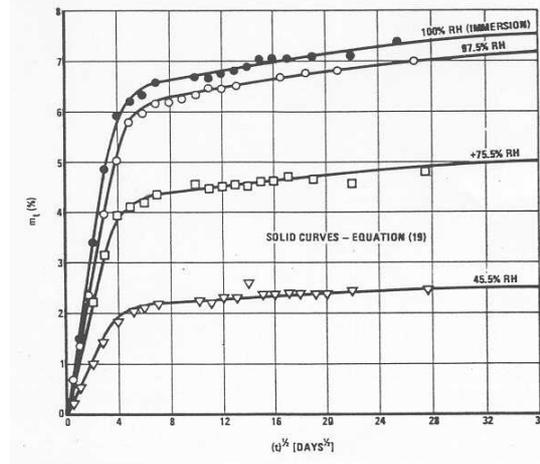


Figure 22 Influence du taux d'humidité relative sur les courbes de gravimétrie [56]

D'autres études, en particulier sur des composites à fibres, ont montré que le coefficient de diffusion dépend également de l'humidité relative du milieu [77].

Comme dans le cas d'un vieillissement en milieu aqueux, l'irréversibilité de la prise en masse a également été observée par Marsh et al. [78], ou encore par Dewimille [79], pour des composites verre/époxyde vieillis dans différentes conditions d'humidité relative (Figure 23).

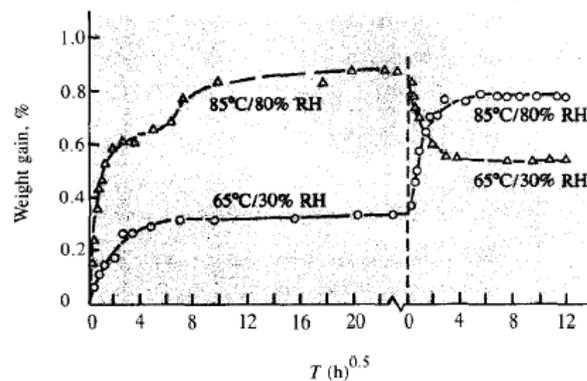


Figure 23 Courbes de prise en masse d'un composite verre/époxyde vieilli dans différentes conditions d'humidité relative [78]

- Cas des mousses syntactiques

Le suivi à long terme du vieillissement en eau distillée de mousses syntactiques à base de résine époxyde et de microsphères de verre a été réalisé par Kochetkov et Maksimov [80]. La Figure 24 représente l'évolution de la masse volumique de mousses syntactiques au cours du temps. Cette évolution est directement liée à la prise en eau des mousses syntactiques. Ces essais ont été réalisés pour différentes fractions volumiques de microsphères (entre 0 et 60%).

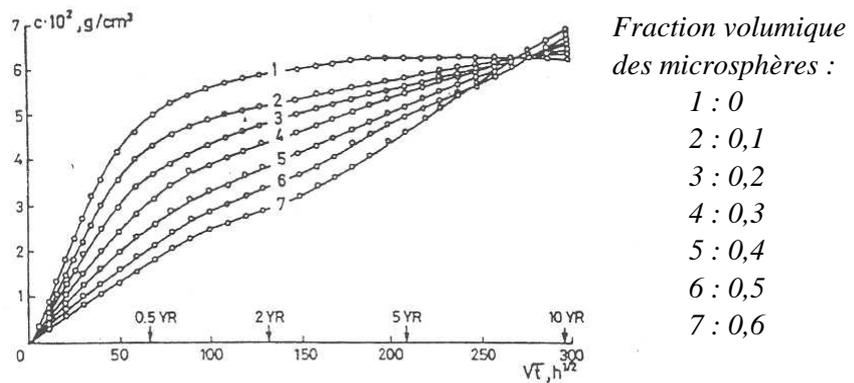


Figure 24 Évolution de la masse volumique de mousses syntactiques verre/époxyde en fonction de  $t^{1/2}$  [80]

Durant les premiers mois, la matrice et les mousses suivent une diffusion de type Fick, avec une première partie linéaire. Pour la matrice époxyde pure, on observe un plateau fickien qui traduit l'équilibre. Pour les mousses syntactiques, ce plateau de stabilisation n'est pas observé ; la vitesse d'absorption des mousses augmente par rapport à la période précédente et ce d'autant plus que la fraction volumique de microsphères est importante. Après dix ans d'immersion, la tendance des courbes s'inverse et la concentration en eau des mousses est dans tous les cas supérieure à celle de la matrice pure.

### c) Mécanismes d'endommagement

- Généralités

Théoriquement, la plastification est un phénomène réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il possède un taux de cristallinité relativement bas.

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut également entraîner un gonflement de la matrice. Ce dernier est susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe dans le matériau des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre les zones ayant absorbé des quantités d'eau différentes. Les contraintes internes peuvent alors provoquer l'endommagement du polymère en produisant des craquelures ou des fissures dans le matériau.

Cet endommagement peut provenir [45]:

- de l'existence d'un gradient de concentration du liquide dans l'épaisseur de la matrice polymère
- du choc « hygrothermique » à l'interface matrice/charge ; celui-ci est induit par la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice polymère et des charges (billes de verre). Au départ, seule la matrice absorbe de l'eau et gonfle ; le verre ne réagira avec l'eau que plus tard.

- Cas des mousses syntactiques

Les mécanismes d'endommagement des mousses syntactiques sont multiples et complexes. Les travaux de thèse de Gimenez [81] portant sur l'étude du vieillissement hydrolytique de mousses

syntactiques verre/époxyde ont récemment permis d'apporter de nouvelles réponses quant aux mécanismes de vieillissement mis en jeu dans les conditions de service (influence du milieu, de la température et de la pression hydrostatique). L'eau absorbée dans une mousse syntactique vieillie relève principalement de l'hydratation des matériaux constitutifs [82] :

- 1- Plastification de la matrice polymère ;
- 2- Hydratation des interfaces matrice/verre et du verre;
- 3- Remplissage des cavités creuses des microsphères.

L'endommagement du verre peut se faire suivant divers mécanismes. Le verre ne connaît pas de phénomène de renforcement ; c'est-à-dire que le taux de dissipation d'énergie élastique n'augmente pas avec la longueur de la fissure. Il en résulte une augmentation continue de la force motrice de propagation de fissure sitôt la propagation amorcée. L'équilibre est donc instable. En milieu humide, il se produit également le phénomène de fatigue statique [83] : on observe alors des ruptures différées pour des sollicitations parfois très faibles. Ces mécanismes d'endommagements du verre ont principalement été étudiés en traction. On connaît encore mal le comportement du verre en compression humide.

Dans le cas des verres alcalins, on observe le phénomène de lixiviation du verre. Il s'agit de l'extraction des ions alcalins superficiels (Na, Al, B, Ca, etc.) et de leur remplacement par des protons. La consommation des protons entraîne l'augmentation progressive du caractère basique du milieu [84]. La lixiviation des ions peut, pour les fibres de verre, conduire à la formation de microfissures [85], ce qui diminue la résistance mécanique de la fibre.

Le mode de dégradation du verre dépend de la composition du verre considéré [86]. Pour des verres très alcalins, l'altération du verre est congruente et rapide. Dans le cas inverse, la dégradation est plus lente et localisée aux endroits où les ions ont été lixiviés. Lorsque le phénomène de lixiviation se produit au niveau de microsphères de verre, la différence de volume entre les ions alcalins du verre et les protons induit une augmentation des contraintes internes, ce qui peut provoquer l'effondrement des sphères.

La nature des gaz contenus dans les microsphères de verre peut également être une information capitale dans l'étude du vieillissement des mousses syntactiques. En effet, une fois les microsphères rompues, les gaz contenus dans ces sphères ( $\text{SO}_2$  ou parfois un mélange  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ) peuvent alors diffuser dans la matrice polymère risquant d'endommager cette dernière [81].

- Influence de la température

Le vieillissement est un processus thermoactivé. Ainsi, en augmentant la température, on accélère le vieillissement et donc l'évolution des propriétés du matériau. De même, la diffusivité d'un polymère varie suivant la loi d'Arrhenius, ce qui accélère la pénétration de l'eau dans le polymère à hautes températures.

Aragao [87] a étudié la différence de comportement entre une résine pure (époxy-cycloaliphatique+métaxylène diamine) et la mousse syntactique dérivée (64% vol. de microsphères de diamètre 50  $\mu\text{m}$  et d'épaisseur de paroi entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ ), pour deux températures de vieillissement (Figure 25). Ses essais mettent en évidence que les prises en masse de la résine pure et de la mousse syntactique sont accélérées avec la température.

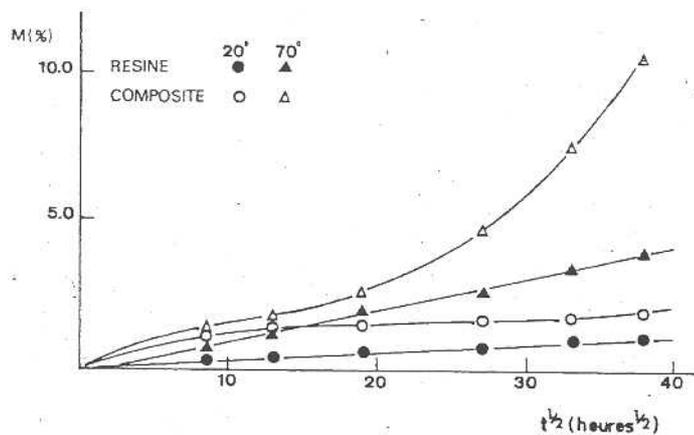


Figure 25 Prises en masse de la résine pure et de la mousse syntactique dérivée [87]

La conjonction des facteurs température et absorption d'eau dans le matériau peut s'avérer très néfaste pour le polymère (plastification de la matrice, gonflement, apparition de contraintes internes...).

- Influence de la pression

Les microsphères de verre creuses possèdent une limite de résistance en compression. Ainsi, la pression jouera un rôle direct et primordial dans le vieillissement des mousses syntactiques. Lorsque la contrainte appliquée à la surface du matériau dépasse la contrainte de rupture en compression des microsphères, ces dernières implosent ce qui engendre notamment la dégradation mécanique du matériau. Avena [7] a montré que ce processus irréversible entraîne à son tour l'augmentation de l'absorption d'eau, dont l'ampleur est contrôlée, non pas par la matrice, mais par la rupture des microsphères.

La Figure 26 présente la gravimétrie de deux mousses syntactiques époxydes-amine/verre à 20°C en eau permutée sous des pressions hydrostatiques de 1 et 150 bar. Après un début de courbes relativement similaire, le gain massique mesurée sous 150 bar apparaît nettement supérieur à celui mesurée sans pression additionnelle pour les deux types de microsphères. La pression entraîne probablement la rupture des microsphères ce qui tend à accélérer les cinétiques de prise en eau des mousses syntactiques.

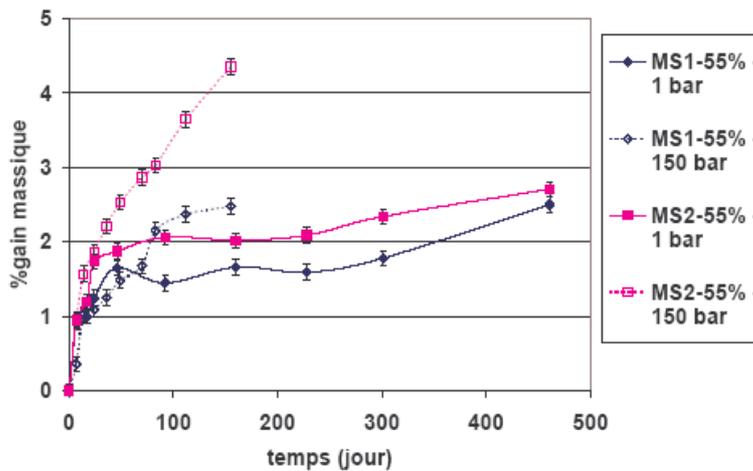


Figure 26 *Prise en eau de deux mousses syntactiques époxydes-amine/verre à 20 °C en eau permutée sous différentes pressions hydrostatiques [81]*

- Influence du milieu aqueux

L'influence du milieu de vieillissement a été notamment étudié par Gimenez [81] sur deux mousses syntactiques époxydes-amine/verre. Les vieillissements réalisés sur ces deux matériaux ont montré l'importance du milieu de vieillissement sur la prise en eau. Ainsi, plus l'activité de l'eau est élevée, c'est-à-dire plus la concentration en ions du milieu est faible, plus la prise en masse augmente rapidement (Figure 27).

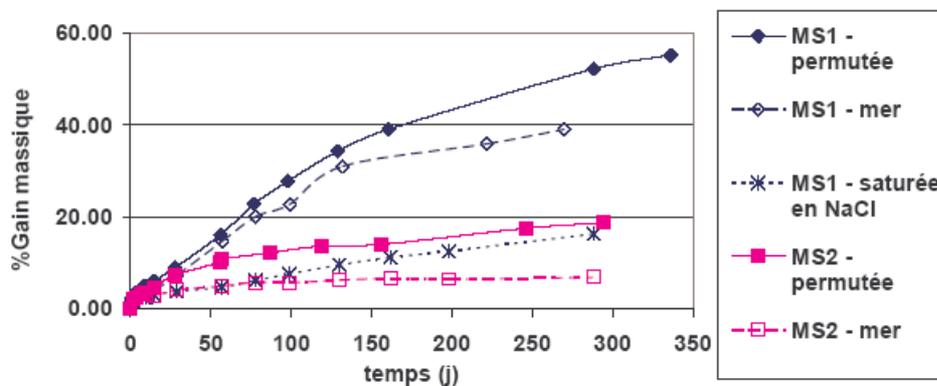


Figure 27 *Influence du milieu de vieillissement sur la prise en masse de deux mousses syntactiques à 1bar - 100 °C [81]*

- Importance de la nature de la matrice

La nature de la matrice joue également un rôle prépondérant dans les cinétiques d'absorption et sur l'endommagement des matériaux polymériques. Ainsi, pour deux types de microsphères et deux matrices différentes, les cinétiques de prise en masse des mousses syntactiques peuvent être très diverses. Les travaux de Choqueuse et al. [8] portant sur de nombreuses mousses syntactiques industrielles à microsphères et matrices variées ont permis de mettre en évidence ces différences de comportement dans les cinétiques de diffusion d'eau. Quelques courbes issues de ces travaux sont présentées Figure 28.

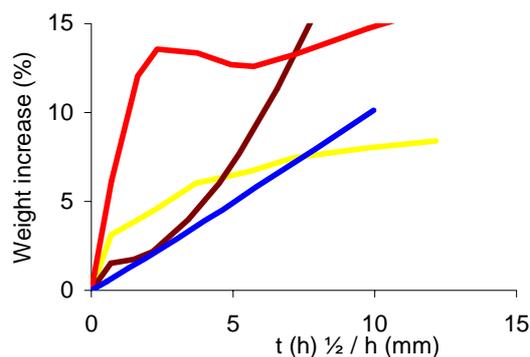


Figure 28 *Prise en masse de quatre types de mousses syntactiques vieillies dans l'eau déionisée à 1 bar - 80 °C [8]*

A noter que la plupart des travaux portant sur les mousses syntactiques ont été réalisés sur des matériaux à matrice époxyde rigide; peu d'études ont jusqu'à présent traité le cas de matrices plus "molles" telles que le polyuréthane ou le polypropylène.

### 1.3 Positionnement de la problématique de thèse

Comme nous venons de le voir à travers cette étude bibliographique, le comportement des mousses syntactiques est complexe et même parfois très "atypique" pour certaines conditions d'utilisation. Le comportement global de systèmes d'isolation thermique multicouches doit encore faire l'objet d'études complémentaires, soutenues par des moyens expérimentaux pleine échelle représentatifs : l'effet d'un gradient thermique sur le comportement du système d'isolation appliqué sur tube acier et soumis à la pression hydrostatique extérieure doit notamment être pris en compte. D'autre part, le champ de contraintes d'un isolant appliqué sur un tube acier diffère des champs appliqués lors d'essais mécaniques traditionnels sur les coupons (compression uniaxiale, compression hydrostatique, flexion, etc.). L'appui expérimental d'un essai instrumenté sur structure permettra de comprendre le comportement thermique du système isolé multicouches à l'état initial et sous cyclage en température et pression (étude des régimes transitoire et stationnaire).

De surcroît, le comportement dans l'eau de structures d'isolation multicouches soumises à l'effet couplé de la pression et d'un gradient de température sera modélisé. En effet, les modèles analytiques ou numériques actuels (type éléments finis par exemple), sont principalement orientés sur l'étude du comportement de mousses syntactiques et ne sont pour le moment pas confrontés à des mesures expérimentales sur structures isolées complètes.

La problématique de ce travail s'est ainsi orientée autour de 4 axes principaux :

- Acquisition d'une *base de données sur coupons* des principaux matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation grande profondeur. L'objectif étant de déterminer les propriétés thermique, mécanique et de prise en eau des matériaux d'isolation.
- *Passage de l'échelle « coupon » à l'échelle « structure »* avec la mise au point d'essais instrumentés visant à étudier les performances de prototypes d'isolation

thermique industriels dans des conditions analogues aux conditions de service en mer profonde.

- Acquisition sur des *prototypes industriels instrumentés* de données sur le comportement thermique de systèmes d'isolation thermique multicouches dans les conditions d'exploitation en grande profondeur.
- *Développement et validation d'une modélisation numérique* alimentée par les essais coupons et prenant en compte le *couplage des différents phénomènes physiques*. La comparaison simulations/expériences est indispensable pour vérifier la validité du modèle numérique.

Tous ces éléments permettront non seulement de discuter les performances des systèmes d'isolation multicouches, mais aussi d'établir un modèle de prévision de durée de vie adapté à la problématique des structures pour l'isolation thermique par très grande profondeur d'eau.

## 2. Matériel et méthodes

La composition détaillée des matériaux d'isolation thermique, en particulier des mousses syntactiques industrielles, n'est en général pas précisée par le fabricant. Pour pouvoir alimenter un modèle numérique visant à prédire le comportement d'une structure industrielle complète, les différentes caractéristiques (thermique, mécanique et de diffusion) des principaux matériaux constitutifs ont été déterminées au préalable sur des échantillons à l'échelle "laboratoire".

Le modèle de comportement des systèmes d'isolation thermique développé dans cette étude a pour vocation d'être transposable à d'autres types de structures d'isolation thermique (autres matériaux, épaisseurs de couches, longueur de tube isolé,...). C'est pourquoi nous ne limiterons pas les essais de caractérisation aux matériaux constitutifs du prototype industriel, mais à d'autres matériaux entrant classiquement dans la constitution des matériaux d'isolation thermique.

Nous présenterons dans cette partie le prototype industriel, les matériaux étudiés à l'échelle "laboratoire", les techniques utilisées pour la caractérisation et la modélisation des matériaux ainsi que les instrumentations et équipements des essais prototypes. Nous introduirons également les hypothèses générales du modèle numérique de comportement thermomécanique des structures.

### 2.1 Présentation des matériaux

Compte tenu de la variété de matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation thermique, notre étude s'est focalisée sur deux types de matériaux classiquement utilisés dans les systèmes isolants : les matériaux polymères massifs et syntactiques. Ils seront présentés après avoir mis l'accent sur le prototype industriel étudié.

#### 2.1.1 Prototype industriel

Dans le cadre de ce projet de thèse commun à l'IFREMER et à l'IFP, nous avons eu l'opportunité d'obtenir de la part de l'entreprise Socotherm (Soco-Ril - Argentine) des structures prototypes industrielles découpées dans une conduite destinée à une application en grande profondeur (projet Roncador au Brésil). Ces structures se présentent sous la forme de 5 tubes isolés de longueur initiale 1,20 m constitués d'un tube en acier (diamètre intérieur d'environ 180 mm, épaisseur : 18 mm) et d'un revêtement externe d'isolation thermique 5-couches (épaisseur totale : 61 mm) à base de polypropylène (PP).

Un des avantages de la combinaison de divers matériaux pour la réalisation du revêtement est la possibilité d'obtenir, a priori, les propriétés mécaniques, thermiques et de perméabilité requises pour les applications en ultra grand fond (>1500 m de profondeur). Ce revêtement est composé successivement de l'ensemble des matériaux suivants :

- Époxy : couche primaire permettant d'assurer l'adhésion entre le métal et le PP ;
- PP adhésif (copolymère) : couche d'adhésion entre l'époxyde et le PP massif ;
- PP massif : barrière anticorrosion ;
- PP syntactique : couche d'isolation thermique ;

- PP massif : protection externe (résistance aux chocs et à l'abrasion).

Le système multicouches ainsi que les différentes épaisseurs des matériaux constitutifs sont représentés Figure 29.

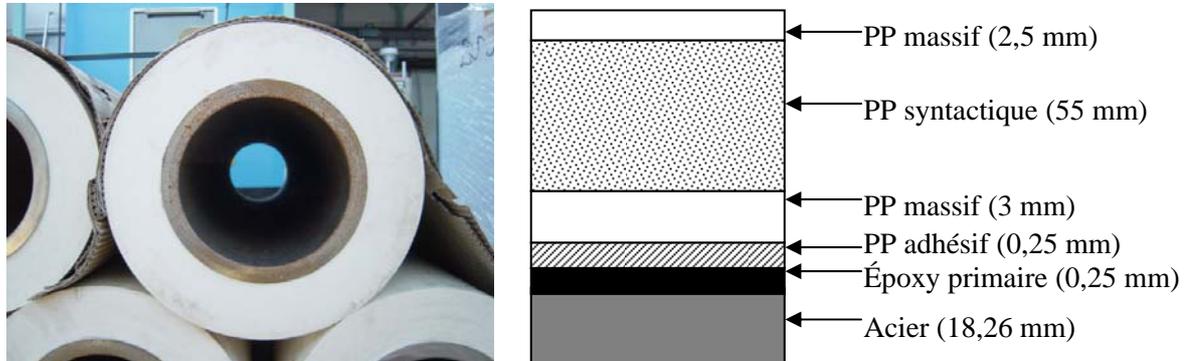


Figure 29 Système d'isolation thermique 5-couches de Socotherm

Le dépôt des différentes couches de matériaux autour du pipe métallique se fait par un procédé d'extrusion appelé « multypass » [88]. Cette technique de mise en oeuvre permet d'obtenir une bonne adhésion entre les différentes couches de matériaux, des épaisseurs constantes sur l'ensemble de la structure et limite les inclusions d'air au sein du revêtement. Ce procédé permet, en outre de contrôler tout au long de la mise en oeuvre la structure, même en cas d'importantes épaisseurs de revêtement et de prévenir la formation de fissures ou de défauts qui pourraient s'avérer critiques pour l'ensemble du système. Ce type de structure a un excellent rapport coût/performance lié en grande partie à la mise en oeuvre du revêtement isolant.

Alors que le tube avance à vitesse constante ( $3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ), le dépôt des cinq couches successives du revêtement isolant se déroule suivant un procédé continu de l'étape 1 à 6 :

- 1) Réchauffement de la surface extérieure de la conduite acier fraîchement grenillée entre 165 et 190 °C au moyen d'un four à rayonnements infrarouges (Figure 30a).
- 2) Poudrage du primaire époxyde qui fond au contact de l'acier.
- 3) Extrusion latérale de l'adhésif puis du PP massif.
- 4) Réchauffement de la surface extérieure du revêtement aux alentours de 165 °C. Cette étape permet de fondre la surface extérieure du revêtement pour garantir l'adhérence entre les couches.
- 5) Application par extrusion d'une couche de matériau syntactique (film  $\approx 1 \text{ m}$ , épaisseur  $\approx 1 \text{ mm}$ ). Durant cette étape, des rouleaux appliquent une pression constante au point de contact du film sur la conduite (Figure 30b) afin d'assurer une bonne homogénéité des épaisseurs de matériaux et d'éliminer les inclusions d'air. Chaque passage permet de déposer environ 1 cm d'épaisseur de PP syntactique.
- 6) Refroidissement à l'eau de l'ensemble du revêtement isolant déposé sur la conduite métallique (Figure 30c).

Les étapes 4 à 6 sont répétées cinq fois, à chaque nouvelle extrusion de PP syntactique.

- 7) Extrusion du PP massif (top-coat)

Ce processus de dépôt par extrusion permet au final d'obtenir un revêtement avec un taux de microsphères rompues au sein de la mousse syntactique d'environ 10 à 12% [89].

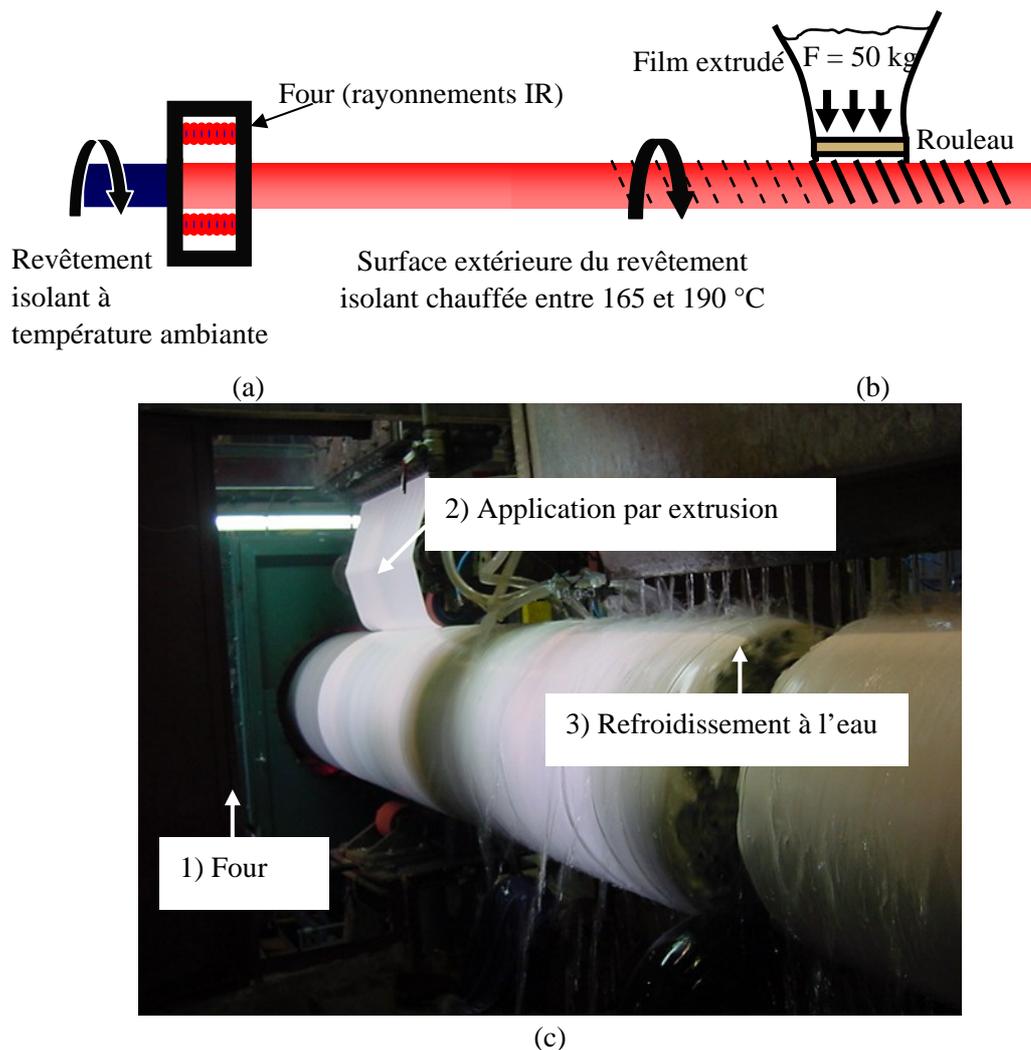


Figure 30 Réchauffement de la surface extérieure de la conduite acier (a), application par extrusion (b) et photo du procédé « multypass » (c) (Soco-Ril)

### 2.1.2 Polymères massifs

Les études sur les polymères massifs serviront principalement à établir une comparaison avec les mousses syntactiques lors des essais de vieillissement en complément des données bibliographiques sur les propriétés thermiques et mécanique des polymères massifs.

Les polymères massifs étudiés dans ce travail sont décrits dans le Tableau 1.

Tableau 1 *Polymères massifs étudiés*

Référence des matériaux	Matrice	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
PP	polypropylène	900
PU	polyuréthane	1100
EP1	époxyde (DGEBA/LY556) durcisseur amine DDS	1230
EP2	époxyde (DGEBA/LY556) durcisseur amine MCDEA	1200
EP3	époxyde (DGEBA/LY556) durcisseur anhydride phtalique	1200

Les époxys thermodurcies sont formulées en stœchiométrie, cuites 4h à 150 °C et postcuites 8h à 200 °C dans leur moule (ce qui réduit l'effet d'oxydation en surface). Ces trois formulations de résines époxydes ont été réalisées à l'IFP de Solaize, les autres polymères ont été fournis par Bellion Templeu Cappe.

Les résines époxydes peuvent avoir des propriétés très diverses suivant le précurseur et le durcisseur utilisés, c'est pourquoi notre choix s'est porté sur trois types de durcisseurs différents afin de comparer le comportement de ces matériaux en vieillissement.

Notons également qu'il existe une large gamme de polypropylènes et polyuréthanes massifs, aux compositions et propriétés pouvant être très diverses. Ainsi, le PP et le PU massifs étudiés ne seront pas directement comparables aux matrices des mousses syntactiques industrielles étudiées (décrites dans le paragraphe suivant), car n'étant pas du même fournisseur.

### 2.1.3 Mousses syntactiques

Les mousses syntactiques étudiées (Tableau 2) sont des matériaux industriels à base de matrices polymères renforcées par des microsphères de verre creuses.

Tableau 2 *Mousses syntactiques industrielles étudiées*

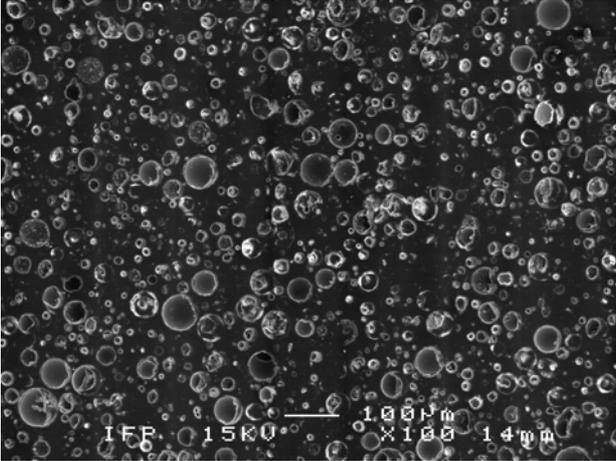
Référence des matériaux	Matrice	Masse volumique des mousses syntactiques (kg.m <sup>-3</sup> )
MS1	polypropylène	640
MS2	polyuréthane	860
MS3	époxyde/anhydride	650

#### **Remarque :**

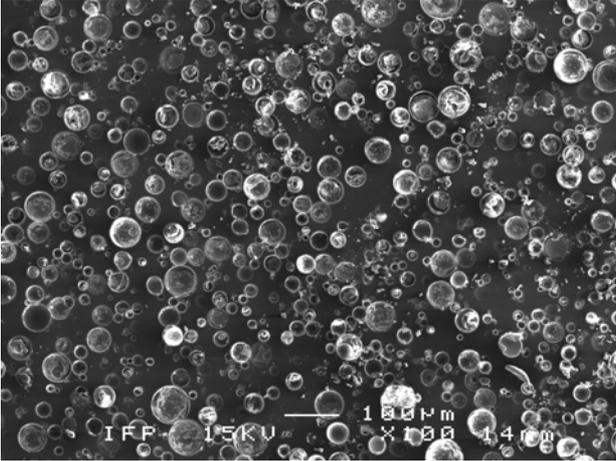
Par souci de confidentialité, la composition précise des mousses syntactiques n'est généralement pas donnée par les industriels. Ainsi nous ne disposons pas au départ des informations concernant la nature, les dimensions des microsphères utilisées ni leurs taux volumique ou massique au sein de la mousse syntactique.

Une analyse préliminaire au moyen de la technique de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a permis d'observer la répartition, les diamètres, ainsi que l'état initial des microsphères de verre au sein

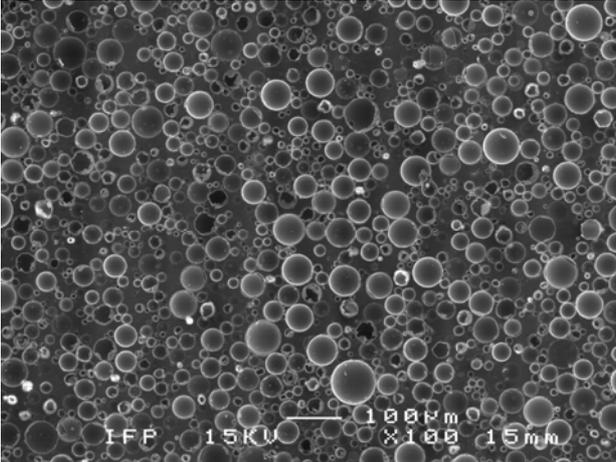
des mousses syntactiques industrielles. Cette technique de microscopie est détaillée en Annexe A. La Figure 31 représente les analyses topographiques (électrons secondaires) de la surface polie de chacune des mousses syntactiques (grossissement  $\times 100$ ).



(a)



(b)



(c)

Figure 31 *Surfaces polies des mousses syntactiques MS1 (a), MS2 (b) et MS3 (c)*  
*Observations MEB, grossissement  $\times 100$*

Les clichés MEB des différentes mousses syntactiques permettent de faire les observations suivantes :

- Pour les mousses à matrices « molles » (MS1 et MS2), certaines microsphères de grand diamètre ont été arrachées, probablement lors du polissage; de nombreuses microsphères sont également cassées ou fissurées.
- Pour la mousse syntactique à matrice rigide époxyde (MS3), nous observons à l'inverse très peu d'empreintes laissées par des microsphères arrachées et peu de fissures des écorces de verre, ce qui suggère une meilleure adhérence de la matrice aux microsphères et/ou un rôle protecteur de la matrice rigide. On peut également remarquer que le taux de microsphères de MS3 semble supérieur à ceux des autres mousses syntactiques, ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure fluidité de la résine époxyde, en comparaison avec les matrices PU et PP.

Précisons que les microsphères renforçant les mousses syntactiques ne sont pas toutes de mêmes dimensions. Un exemple de la distribution des fractions volumiques des microsphères en fonction de leur diamètre est représenté Figure 32.

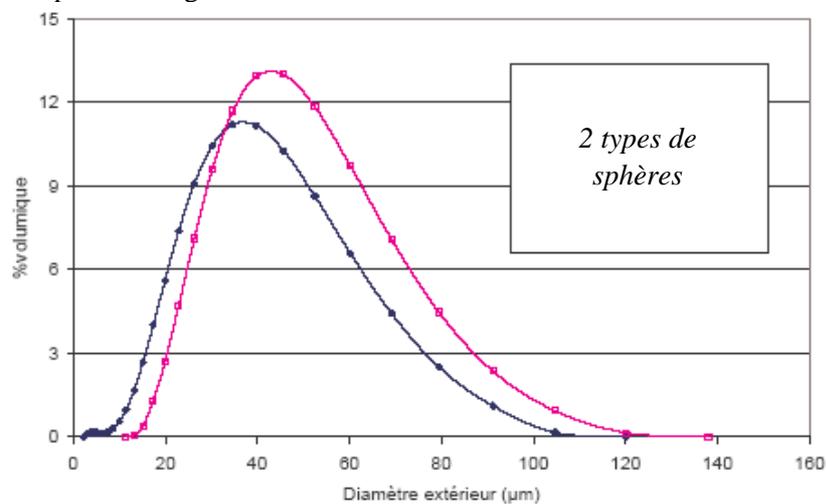


Figure 32 Distribution de diamètre de deux types de microsphères déterminée par granulométrie laser en voie liquide [81]

## 2.2 Méthodes de caractérisation des coupons

L'élaboration d'une base de données indispensable à l'établissement d'un modèle de comportement thermo-hydro-mécanique a nécessité de nombreux essais sur coupons. Le Tableau 3 regroupe les grandeurs nécessaires à l'élaboration de cette base de données matériaux, ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination de ces paramètres. Les normes servant de référence aux essais sont également citées.

Tableau 3 Récapitulatif des paramètres utiles et des méthodes expérimentales

Paramètres à déterminer	Symbole	Caractérisation	Méthodes utilisées	Normes
Taux massique de microsphères	$m_{\text{sphères}}$	morphologique	ATG	-
Capacité calorifique	$C_p$	thermique	MDSC	ASTM E 1269-01
Conductivité thermique	$\lambda$	thermique	Méthode de la plaque chaude gardée	ASTM C 518-91 ISO 8301
Coefficient de dilatation	$\alpha$	thermomécanique	TMA	ASTM E 831-86
Module de compression	$K$	mécanique	Compression hydrostatique	Technique interne
Coefficient de Poisson	$\nu$	mécanique	Essai de traction	-
Coefficients de diffusion/solubilité de l'eau	$D, m_{\infty}$ $\beta$ et $\gamma$ (Langmuir)	vieillessement	Suivi gravimétrique	ASTM D 570-98

En complément, des essais de DSC (ASTM E 1356-98) et de DMA (ASTM E1640, E1867, E2254) ont également été réalisés. Ils ont en outre permis de déterminer la température de transition vitreuse de chaque matériau étudié.

### 2.2.1 Analyses thermiques

#### a) Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. Les thermogrammes obtenus permettent de déterminer la quantité massique de verre contenue dans les mousses syntactiques, ainsi que la quantité d'eau présente au sein du matériau. La machine utilisée, le protocole des essais ainsi que détail des calculs sont présentés en [Annexe A](#). En déterminant la masse volumique moyenne des microsphères de verre creuses, il est alors possible de remonter aux quantités volumiques grâce à une loi des mélanges.

Signalons toutefois que ces mesures d'ATG sont réalisées sur des quantités très faibles de matériaux (quelques milligrammes) et ne permettent pas de rendre compte de la structure d'ensemble du matériau. D'autres techniques telles que la granulométrie laser sont plus adaptées pour étudier des volumes de matière plus significatifs. Cette technique permettrait d'analyser plus avant le type et la répartition des microsphères de verre au sein de la mousse syntactique [81]. Une autre méthode consisterait à tester des blocs de mousse syntactique de volume relativement important (de l'ordre du  $\text{dm}^3$ ), en dégradant thermiquement la phase matricielle. Une fois la matrice entièrement dégradée, la mesure de la masse résiduelle nous permettrait d'atteindre le taux massique des microsphères contenues dans le matériau.

#### b) Analyse Thermique Différentielle (ATD ou DSC)

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier les phénomènes thermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau. Cette méthode permet d'accéder à des informations sur les transitions du premier ordre, comme la fusion, la cristallisation ou l'évaporation, mais aussi à des

mesures de capacité calorifique. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre une cellule contenant un échantillon du matériau testé et une cellule de référence vide, soumises toutes deux à une même rampe de température.

Les mesures ont été réalisées avec une DSC modulée (MDSC) 2920CE de TA Instruments. En utilisant une vitesse de chauffe, non pas constante, comme en DSC conventionnelle, mais de forme sinusoïdale autour d'une valeur imposée, la DSC Modulée permet de séparer les phénomènes thermiques réversibles (comme la transition vitreuse) de ceux non réversibles (comme l'évaporation de solvant ou la polymérisation). De plus, la MDSC permet une observation plus aisée des phénomènes de transition car elle élimine les défauts de ligne de base. Les essais ont été réalisés avec des échantillons de 10-20 mg, une vitesse de chauffe moyenne de 5 °C/min. Les paramètres de modulation utilisés sont de 0,79 °C en amplitude pour une période de 60 secondes.

Cette technique d'analyse modulée a été privilégiée pour déterminer l'évolution de la capacité calorifique ( $C_p$ ) des mousses syntactiques industrielles en fonction de la température. En complément, cette technique a permis d'évaluer les températures de transition vitreuse des matériaux étudiés.

### c) Détermination de la conductivité thermique

La détermination des conductivités thermiques a été réalisée par une technique dite de la plaque chaude gardée. L'appareil utilisé pour les essais est le C-matic de Dynatech situé à l'IFP-Rueil, permettant de réaliser des mesures de conductivité thermique dans une gamme de 0,1 à 10  $W.m^{-1}.K^{-1}$  (précision  $\pm 5\%$ ). Les échantillons testés sont des disques de diamètre 50 mm et d'épaisseur 5 mm. L'étalonnage de l'appareil se fait à l'aide de pyrex et de vespel certifiés entre 20 et 105 °C [90].

L'échantillon est placé entre deux plaques parallèles équipées d'une résistance chauffante et d'un système de refroidissement à l'eau. Les températures des surfaces de l'échantillon peuvent ainsi être régulées entre 30 °C et 100 °C. Un fluxmètre permet alors de mesurer le flux thermique transmis à travers le matériau. L'effet des fuites latérales est limité par une garde chauffée à une température ( $T_{Guard}$ ) moyenne entre la plaque chaude ( $T_{Upper}$ ) et la plaque froide ( $T_{Lower}$ ) (Figure 33).

La conductivité thermique  $\lambda$  est ainsi calculée à partir de la loi de Fourier (cas de la conduction thermique unidirectionnelle) :

$$Q = \lambda A \frac{dT}{dx} \quad (48)$$

Avec:  $Q$  : densité de flux thermique traversant l'échantillon ( $W.m^{-2}$ )

$dT/dx$  : gradient de température à travers l'échantillon ( $K.m^{-1}$ )

$A$  : coefficient de calibration (déterminé au départ avec un échantillon de référence)

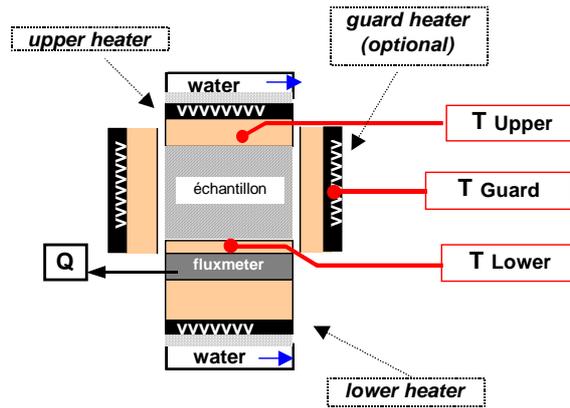


Figure 33 Configuration de l'appareil C-matic [91]

Les mesures ont été réalisées pour différentes températures moyennes suivant le type de mousse syntactique : 60 et 80 °C (MS1) ou 50 et 85 °C (MS2 et MS3).

### 2.2.2 Coefficient de dilatation thermique (TMA)

Le principe de la thermo-dilatométrie consiste à mesurer la variation de dimension dans une direction donnée d'un échantillon soumis à une rampe en température. Pour mesurer ce changement, on applique au moyen d'une canne une légère force (0,2 N) en compression sur le matériau et le déplacement de la canne est enregistré avec une précision 1  $\mu\text{m}$ . Cette technique permet ainsi de mesurer le coefficient de dilatation thermique sur un intervalle de température donné. Le dilatomètre utilisé est le modèle Q400 de TA Instruments. Les échantillons testés sont des plaques de côté 5 mm et d'épaisseur 2 mm. La dilatation thermique des matériaux est mesurée sur une gamme de température allant de 0 à 150 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Caractérisations mécaniques

Le chargement sous pression hydrostatique est le chargement auquel sera soumis la conduite isolée en service offshore. Dans le cas particulier des mousses syntactiques, ce type de chargement mécanique peut provoquer la rupture des microsphères entraînant la diminution de la flottabilité des matériaux et des modifications de leurs propriétés. Afin de déterminer le comportement des matériaux sous pression hydrostatique, un essai spécifique de compression hydrostatique a été développé par l'IFREMER. Cet essai est basé sur la mesure en continu, en fonction du chargement hydrostatique, de l'évolution de la flottabilité du matériau (liée à la masse volumique et dans l'hypothèse d'une non diffusion d'eau dans le matériau), ce jusqu'à la pression de rupture de toutes les microsphères ("crush pressure"). Le principe des essais et les calculs associés ont été développés et plus amplement décrits par Choqueuse et al. [11].

Cet essai a nécessité le développement de moyens d'essais spécifiques et a été validé par des essais sur des échantillons de différentes dimensions (généralement sur des échantillons de volume 1L). Le schéma de principe et une photo du montage de compression hydrostatique sont présentés Figure 34.

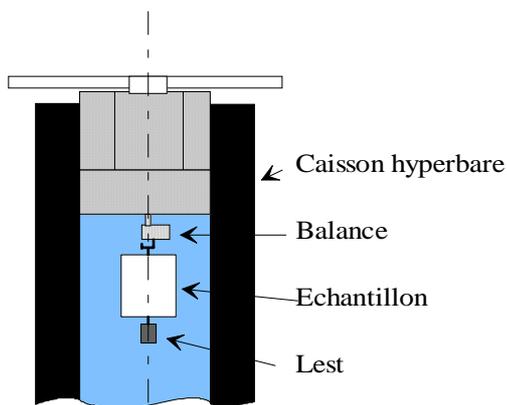


Figure 34 Test de compression hydrostatique [11]

#### 2.2.4 Suivi gravimétrique

Une des méthodes les plus utilisées pour suivre l'absorption d'eau dans un matériau consiste à suivre l'évolution de la masse d'échantillons immergés dans ce milieu. Afin de déterminer les cinétiques de diffusion, divers vieillissements suivis par gravimétrie ont été réalisés, aussi bien en milieu aqueux (eau de mer et eau déionisée) qu'en environnement à hygrométrie contrôlée.

Le protocole présentant la préparation préalable des échantillons avant vieillissement, ainsi que le déroulement des pesées est détaillé en [Annexe A](#).

Pour les essais en milieu liquide, de nombreux caissons (à différentes températures et différentes pressions) à eau renouvelée, en eau permutée ou en eau de mer, ont été utilisés à l'IFREMER. Les conditions en humidité relative sont assurées grâce à une étuve à hygrométrie contrôlée. Pour une température de 80 °C, le taux maximum d'humidité au sein de l'enceinte est de 90%.

Les pesées ont été réalisées à partir d'une balance de type LA310S avec une précision de mesure de 0,1 mg.

Les différents types d'échantillons testés (polymères massifs et mousses syntactiques) sont des plaquettes, de dimension 50×50 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur 2 mm environ. Les dimensions ainsi choisies permettent de se placer dans le cas d'une diffusion quasi-unidirectionnelle.

Définissons les termes suivants :

$M(t)$  : masse de l'échantillon au temps  $t$

$M(0)$  : masse initiale de l'échantillon

$m(t)$  : masse d'eau (ou de soluté) absorbée au temps  $t$

$m_{\infty}$  : estimation de la masse d'eau (ou de soluté) absorbé à saturation (en supposant le comportement fickien)

Dans le cadre d'une analyse de diffusion fickienne, il est courant de suivre l'évolution de la masse relative de soluté absorbé par l'échantillon ( $m(t)/m_{\infty}$ ) en fonction du temps (ou de la racine carrée du temps). Étant donné le comportement relativement complexe et a priori non-fickien des mousses

syntactiques vis-à-vis de la diffusion d'eau, nous choisirons de comparer en fonction du temps les prises en masse absolues de solutés absorbés par les différents matériaux polymériques, définies par l'expression :

$$\text{Gain massique (\%)} = 100 \times \frac{M(t) - M(0)}{M(0)} \quad (49)$$

**Remarque :**

À l'état initial, les coupons de matériaux peuvent contenir de l'eau résiduelle (usinage ou conditionnement des échantillons). Afin d'éliminer l'humidité résiduelle et de prendre en compte la masse sèche réelle de l'échantillon, les échantillons sont tous séchés au préalable sous vide à 20 °C avant de démarrer les essais de vieillissement.

## 2.2.5 Outils numériques

### a) *Matlab*<sup>®</sup>

Le logiciel *Matlab*<sup>®</sup> a été utilisé afin de réaliser des routines d'optimisation basées sur la méthode de résolution des moindres carrés et visant à déterminer les caractéristiques de diffusion d'eau des différents matériaux testés. À partir des formules analytiques des modèles de Fick (pour les polymères massifs) et de Langmuir (pour les mousses syntactiques), ainsi que des valeurs expérimentales d'absorption d'eau au cours des vieillissements en milieux aqueux, les paramètres "optimums" de diffusion ont pu être déterminés. Les schémas d'optimisation ainsi que les routines programmées sont données en Annexe D.

### b) *Comsol Multiphysics*<sup>®</sup>

Un des objectifs de la thèse est d'établir un modèle mécano-hygro-thermique avec couplage entre les différents phénomènes physiques. Ce modèle devra être applicable à des structures d'isolation thermique de différents types, notamment multicouches.

Notre choix s'est porté sur le logiciel *Comsol Multiphysics*<sup>®</sup> pour l'un de ses points forts : le couplage multiphysique. En effet, cet outil de simulation numérique, basé sur la méthode des « éléments finis » permet de traiter de nombreux problèmes couplés grâce à sa banque intégrée d'équations physiques très variées. Il possède de plus un environnement graphique (interface CAO) permettant de réaliser rapidement des figures relativement complexes (en 1D, 1D-axisymétrique, 2D, 2D-axisymétrique ou 3D). Enfin, *Comsol Multiphysics*<sup>®</sup> possède un environnement de programmation dans lequel il est possible de modifier le maillage (qui peut être adaptatif ou encore mobile) et les équations du problème. Par défaut le maillage est automatique et se compose de triangles en 2D et de tétraèdres en 3D. Ce logiciel possède de nombreux systèmes de résolution dits "solvers", pouvant être linéaires ou non, paramétriques ou encore dépendants du temps.

En complément, des modules optionnels permettent de traiter des problèmes plus spécifiques à un domaine précis en proposant des équations supplémentaires. Dans notre étude, le module de "calcul de structure" a été utilisé afin de réaliser les couplages thermomécaniques.

## 2.3 Méthodes de caractérisation des prototypes industriels

### 2.3.1 Principe des essais

La démarche dans laquelle s'inscrivent les essais sur structures industrielles constitue une première approche pour passer de l'échelle « labo » à l'échelle « structure ». Ces essais sur structures ont pour but d'obtenir des données expérimentales sur le comportement thermique d'une structure industrielle soumise à des conditions de température et de pression représentatives du service. Ces données permettront de vérifier expérimentalement la validité d'un modèle numérique alimenté par les données expérimentales obtenues sur des coupons de matériaux (caractéristiques thermiques, mécaniques et thermomécaniques). Précisons que pour ces essais sur structures, deux prototypes industriels ont été instrumentés puis testés.

#### *a) Sans pression hydrostatique*

Dans un premier temps, les structures prototypes industrielles ont été instrumentées, puis testées sans pression hydrostatique additionnelle pour différents gradients thermiques au sein de leur épaisseur. En régime stationnaire, les mesures des flux thermiques permettent de calculer le coefficient de transfert thermique global  $U$  de la structure traduisant les performances d'isolation thermique du système. À partir de ce coefficient, nous déterminerons la valeur de la conductivité thermique apparente ( $\lambda_{apparente}$ ) de la mousse syntactique pour chaque gradient thermique étudié. Le régime transitoire nous permettra d'atteindre la valeur de la capacité calorifique apparente ( $Cp_{apparente}$ ) de la structure qui intervient dans le calcul du temps de « shut down », en cas d'arrêt de production. Dans ce cas, on parle de valeurs "apparentes" car l'évolution des propriétés thermiques en fonction de la température ne sera pas prise en compte pour les calculs.

#### *b) Avec pression hydrostatique*

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la pression sur les performances thermiques du prototype. L'évolution du flux thermique lorsque la structure est soumise à la pression hydrostatique en régime transitoire et en régime stationnaire permettra d'évaluer les valeurs de conductivité thermique et de capacité calorifique du matériau d'isolation (PP syntactique) apparentes à différentes pressions hydrostatiques.

## 2.3.2 Installations

### a) Cuve d'eau douce

Avant de démarrer les essais en caisson hyperbare, des essais préliminaires ont été réalisés dans une cuve d'eau douce, équipée d'une pompe pour homogénéiser la température de l'eau et d'une sonde de température (Figure 35).



Figure 35 Mise en place du prototype dans la cuve d'eau douce

### b) Caisson hyperbare

Les essais sous pression hydrostatique ont ensuite été réalisés dans l'un des caissons hyperbares dont dispose l'IFREMER à Brest (Figure 36 et Figure 37). La pression dans ce caisson est contrôlée et peut atteindre au maximum 1000 bar. La température du caisson est également régulée. Le nombre de capteurs (températures et flux thermiques) est limité par le nombre de connections disponibles en sortie du caisson. Tous les éléments de la maquette sont à la même pression que celle du caisson. Le système est régulé en pression, ce qui permet de compenser les effets des variations de volume interne liées aux variations de température (dilatations volumiques et compressibilités des différents matériaux de la structure).

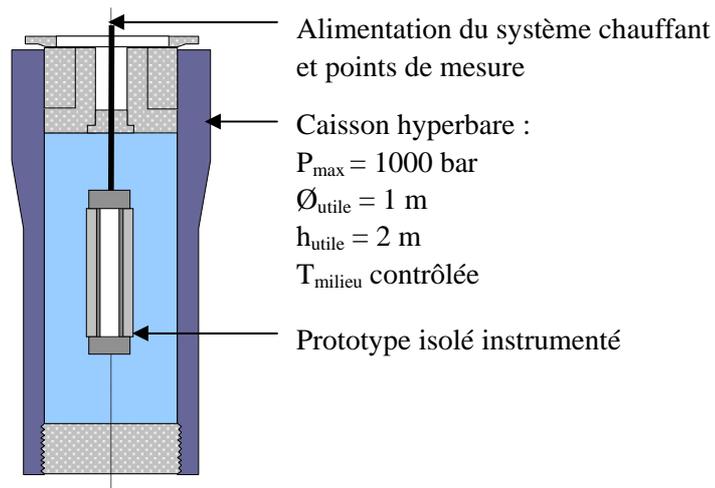


Figure 36 Schéma du prototype instrumenté dans le caisson hyperbare

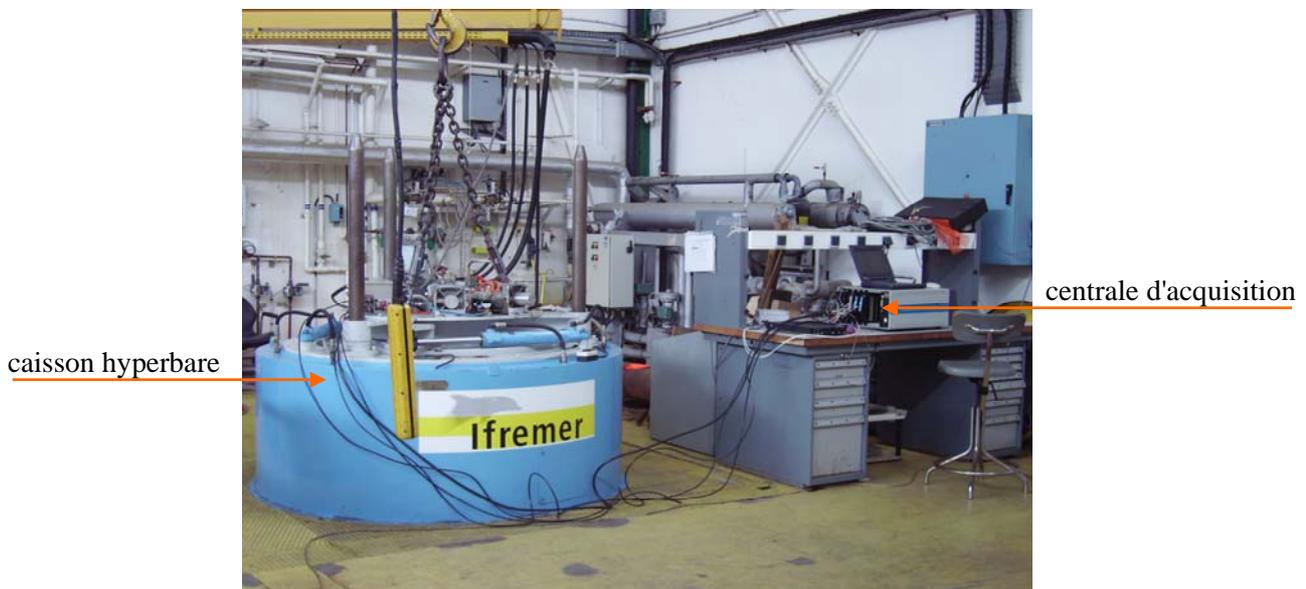


Figure 37 Banc d'essai du caisson hyperbare

### 2.3.3 Instrumentation et équipement

#### a) Description de la maquette

La maquette est constituée des éléments suivants :

- une conduite industrielle isolée (décrite §2.1.1) usinée aux dimensions précisées Figure 38,
- deux bouchons en acier inoxydable APX4,
- deux bouchons isolants en PTFE (Téflon®),
- trois connecteurs électriques (tenue hautes températures : 220 °C).

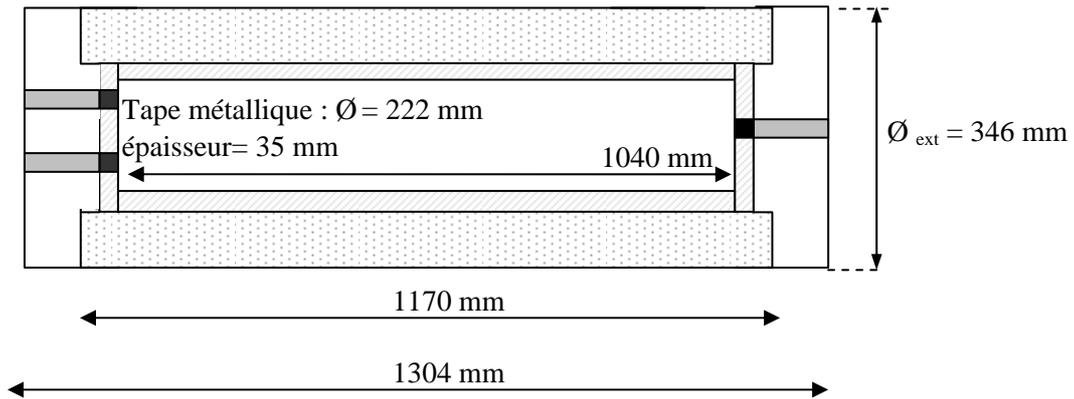


Figure 38 Dimensions de la maquette prototype

Cette maquette est équipée des éléments suivants :

- un tapis chauffant NiCr/silicone réalisé sur mesure et maintenu par (Figure 39) :
  - une vessie silicone gonflable
  - un tube rigide en polyamide traité
- des fluxmètres : rigides ou souples
- des sondes de températures en platine (Pt100)

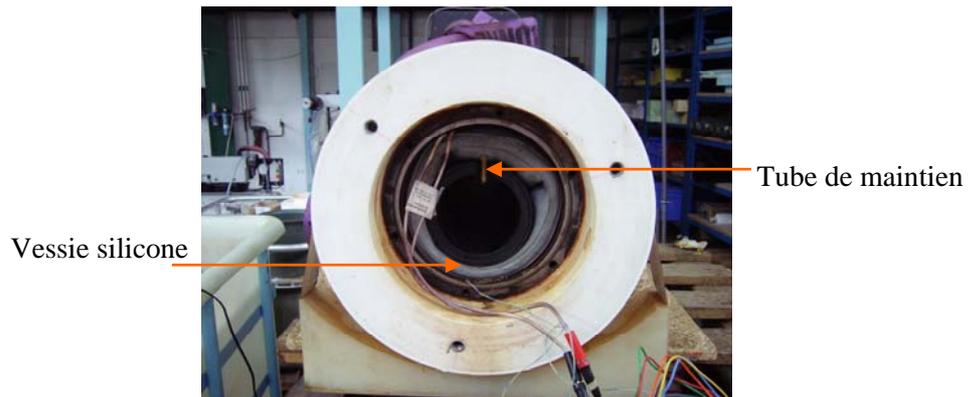


Figure 39 Vue en coupe du prototype instrumenté

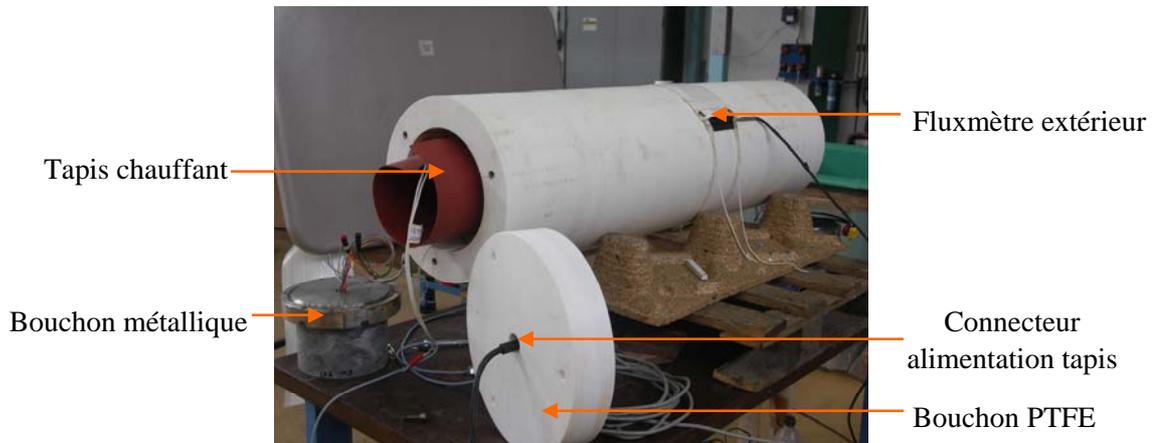


Figure 40 Vue de l'équipement du prototype instrumenté

### **Remarques :**

Le nombre de capteurs a été modifié en fonction des essais (sans pression additionnelle et sous pression). En effet, lors des essais réalisés dans le caisson hyperbare, le nombre de connexions électriques en sortie du caisson est limité. Des essais préliminaires réalisés sans pression additionnelle à l'air libre puis dans la cuve d'eau douce ont permis de déterminer précisément le nombre de capteurs à utiliser et leur emplacement sur la structure.

Afin de pouvoir réutiliser l'ensemble de l'instrumentation (bouchons, connecteurs, système chauffant, capteurs thermiques, capteurs de flux, etc.) nos choix se sont portés sur des systèmes pouvant être démontés puis réutilisés pour d'autres prototypes.

Les plans représentant les dimensions du prototype usiné ainsi que des bouchons métalliques et isolants en Téflon<sup>®</sup> sont regroupés en Annexe E.

#### *b) Système chauffant*

Le système chauffant choisi est un tapis constitué d'un alliage résistant (fils NiCr), laminé entre deux fines couches de silicone. Ce tapis chauffant est réalisé sur mesure et permet, grâce à sa souplesse, de s'adapter à des surfaces complexes. Sa géométrie (longueur et largeur) a ainsi été adaptée à la géométrie de la conduite acier. Les caractéristiques de ce système chauffant sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 *Caractéristiques du système chauffant (données Bassompierre Scientax)*

Domaine de température (°C)	Charge maximale (W.cm <sup>2</sup> )	Puissance maximale (W)	Alimentation (V)	Dimensions du tapis (m)		
				Longueur	Largeur	Épaisseur
de -50 à 200	1,6	4000	230	1	0,573	0,002

Pour maintenir cette résistance chauffante au niveau de la surface intérieure de la conduite acier du prototype, deux types de systèmes ont été utilisés.

Pour la première structure industrielle testée (prototype n°1) le tapis chauffant est maintenu par un système gonflable en silicone. Ce dernier se présente sous la forme d'une structure tubulaire équipée d'une prise d'air anti-retour. L'expansion de la baudruche silicone vers l'intérieur de la conduite est limitée par la mise en place d'un tube en polyamide traité (Ertalon 6 XAU) d'épaisseur 10 mm. Un des avantages de ce montage est de limiter les effets de convection entre le système chauffant et la surface intérieure de l'acier et de favoriser les échanges thermiques conductifs. Dans les essais de qualification des systèmes d'isolation réalisés par les industriels, le système chauffant est constitué d'une huile caloriportrice chauffée [14-16, 89]. Les effets de convection sont dans ce cas prépondérants et relativement complexes à appréhender. Ce système original permet en outre de connaître précisément la quantité de chaleur fournie par le système chauffant et de vérifier par la suite la validité des mesures du flux intérieur transmis à la structure par la conduite acier.

Pour le second prototype testé (n°2), un second système de maintien a été utilisé, constitué d'un ensemble de « brosses » permettant elles aussi de plaquer le tapis sur la surface intérieure de la conduite acier. Un des avantages de ce système est qu'il est plus facile à mettre en place et à démonter que la baudruche silicone.

### c) Sondes de température

Pour les mesures de température, notre choix s'est porté sur deux modèles de sondes platine (Pt100) dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 5.

Tableau 5 *Caractéristiques des sondes de température (données Radiospares)*

Type de sonde	Référence fournisseur	Dimensions	Gamme de Température	Spécificités
Pt100 ronde	407-1387	Ø = 6 mm	-20 à 200 °C	4 fils isolés de Silicone Montage étanche, compatible avec des immersions prolongées
		L = 60 mm		
Pt100 plate	293-8418	e = 1,4 mm	-50 à 600 °C	2 fils Nickel recouverts de Platine
		l = 2 mm		
		L = 10 mm		

Les fils électriques de la sonde de température Pt100 ronde sont isolés, ce qui lui confère de bonnes propriétés d'étanchéité, même en cas d'immersions prolongées. C'est pourquoi ce type de sonde a été utilisé pour les mesures de température de la surface extérieure du revêtement (en contact avec l'eau dans certains essais). Cette sonde a également été utilisée pour suivre la température du milieu aqueux à l'extérieur de la structure.

#### **Remarque :**

Au départ, notre attention s'est portée sur l'utilisation de thermocouples (de type K) pour les mesures de température. Dans notre cas de figure, nous nous sommes heurtés à la difficulté pratique de la mise en place de "la compensation du thermocouple". C'est pourquoi nous avons finalement opté pour l'utilisation des sondes en Platine décrites ci-dessus.

### d) Fluxmètres

Pour étudier les caractéristiques de transferts thermiques de la structure prototype, nous avons également utilisé des fluxmètres thermiques. Ces capteurs détectent une différence de potentiel électrique proportionnelle à la densité d'énergie transférée par les différents phénomènes de transferts thermiques à travers la surface de mesure. À partir de cette différence de potentiel et de la sensibilité du capteur, il est possible de remonter à la densité de flux thermique traversant la surface étudiée.

Le flux intérieur émis par le tapis chauffant est mesuré tout au long de l'essai pour vérifier la concordance de cette valeur de flux mesurée et de la puissance émise par le tapis. Le flux thermique traversant la surface extérieure du revêtement isolant permettra d'évaluer la quantité de flux de chaleur réellement transmise par le revêtement. Enfin, les pertes de chaleur le long de l'axe du prototype seront évaluées au moyen d'un fluxmètre placé sur un des bouchons métalliques (Figure 41). Suivant leur disposition (à l'intérieur ou à l'extérieur de la structure), les fluxmètres ne seront pas soumis aux mêmes conditions de milieu, de température ou encore de pression. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur différents fournisseurs et modèles de fluxmètres. Quelques caractéristiques principales des capteurs utilisés sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 *Caractéristiques des fluxmètres*

Fournisseur	Type de fluxmètre	Dimensions de la surface de mesure	Température maximale d'utilisation (°C)	Sensibilité ( $\mu\text{Vm}^2.\text{W}^{-1}$ )	Spécifications particulières
Captec	souple	$\varnothing = 100 \text{ mm}$	200	5	-
		$e = 420 \mu\text{m}$			
Captec	rigide	$L = 100 \text{ mm}$	200	36	-
		$l = 10 \text{ mm}$			
		$e = 420 \mu\text{m}$			
Captec	rigide	$L = 100 \text{ mm}$	250	30	Rigidification du fluxmètre par deux plaques de Cuivre Pression maximale= <b>150 bar</b>
		$l = 100 \text{ mm}$			
		$e = 420 \mu\text{m}$			
Hukseflux	semi-rigide	$L = 195 \text{ mm}$	100	50	Pression maximale= <b>100 bar</b> Mesure de la température de surface (4 thermocouples type K)
		$l = 100 \text{ mm}$			
		$e = 1,2 \text{ mm}$			

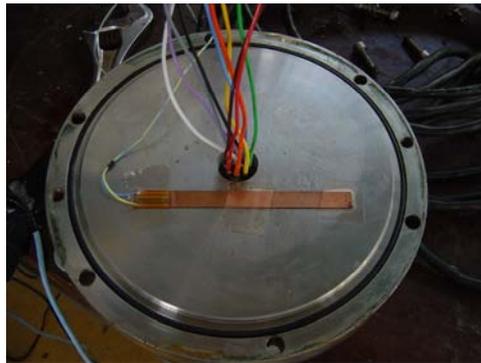


Figure 41 *Bouchon métallique équipé d'un fluxmètre rigide*

### 2.3.4 Outils numériques

#### a) *Matlab*<sup>®</sup>

Le logiciel *Matlab*<sup>®</sup> a été utilisé pour réaliser une routine d'optimisation basée sur la méthode de résolution des moindres carrés et visant à déterminer les caractéristiques thermiques apparentes de la mousse syntactique constitutive du système d'isolation multicouches industriel ( $C_{apparente}$ ,  $\lambda_{apparente}$ ). À partir de formules analytiques décrivant l'évolution de la température intérieure d'une conduite cylindrique chauffée (Annexe C), ainsi que des valeurs expérimentales des températures obtenues au cours des essais sur structures, les paramètres thermiques "optimums" de la mousse syntactique ont pu être déterminés. Le schéma d'optimisation ainsi que la routine programmée sont décrits en Annexe D.

## b) Comsol Multiphysics®

Le comportement thermomécanique de la structure industrielle a été modélisé au moyen du logiciel Comsol Multiphysics®. Les hypothèses géométriques, physiques, ainsi que les conditions aux limites et conditions initiales introduites dans le modèle sont ici présentées.

- Géométrie

La structure modélisée est basée sur la géométrie des prototypes multicouches Socotherm, en prenant en compte les épaisseurs de chaque couche de matériau et les équipements complémentaires tels que les bouchons isolants et métalliques. Les prototypes sont supposés ne présenter aucun défaut de structure et les connecteurs électriques ne seront pas considérés dans ce modèle. Ces hypothèses et les conditions de symétrie impliquent que nous réduirons le modèle géométrique à la représentation de la moitié de la structure en *2D axisymétrique*.

Le système chauffant ne sera modélisé que par une condition aux limites de flux thermique et les éléments tels que la vessie silicone gonflable, le tube polyamide ou encore les brosses de maintien ne seront ici pas considérés dans la modélisation. Ces hypothèses simplifient considérablement le modèle et permettent ainsi de diminuer les temps de calcul et d'augmenter le nombre d'éléments pour la résolution numérique.

- Phénomènes physiques

Chaque test sur prototypes a été réalisé durant une période relativement courte (jusqu'à une semaine), c'est pourquoi les phénomènes de diffusion d'eau et de fluage sont ici négligés. Le modèle de comportement développé est ainsi basé uniquement sur les phénomènes thermiques et mécaniques en prenant en compte leur couplage. En complément des équations classiquement disponibles dans le module initial de Comsol Multiphysics®, nous avons travaillé avec la banque d'équations du module « mécanique des structures » pour réaliser ce couplage thermomécanique. On supposera que le revêtement isolant n'est pas soumis au décollement lié à la protection cathodique [92].

- *Transfert de chaleur*

Le transfert de chaleur se fait par conduction pure dans chaque couche de matériau. Les conductivités thermiques des différents matériaux sont supposées constantes indépendamment de la température [93] et de la pression. Les capacités calorifiques des polymères massifs et de l'acier constitutif de la conduite sont également fixées. Pour la mousse syntactique (MS1), les propriétés ont été déterminées expérimentalement. Les valeurs considérées dans le modèle sont décrites dans la suite du manuscrit.

- *Couplage thermomécanique*

Le couplage thermomécanique est assuré par deux conditions :

- dilatation des matériaux sous l'effet de la température : introduction des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux dans le modèle ;
- évolution des propriétés mécaniques (module d'élasticité) de la mousse syntactique avec la température.

Les propriétés mécaniques et thermomécaniques alimentant le modèle numérique sont décrites dans la suite du manuscrit.

- Conditions aux limites

- *Transferts thermiques*

Le tapis chauffant délivre au cours des essais une puissance thermique dont la valeur est fixée en fonction du gradient thermique que l'on souhaite obtenir entre la surface intérieure de la conduite acier et la surface extérieure du revêtement isolant. C'est pourquoi nous choisirons de modéliser cette puissance de chauffe par une condition limite de densité surfacique de flux thermique (exprimée en  $W.m^{-2}$ ) au niveau de la surface intérieure de la structure.

Pour simuler les échanges de chaleur entre la surface extérieure du revêtement et le fluide extérieur, les conditions limites aux interfaces revêtement/fluide et bouchon isolant/fluide sont assimilées à des conditions de convection thermique. Les paramètres introduits sont la température du fluide externe (valeurs expérimentales) ainsi que le coefficient de convection thermique aux interfaces solide/fluide. Les valeurs du coefficient de convection thermique sont déterminées à partir des données expérimentales obtenues au cours des essais. La surface du bouchon métallique intérieure à la structure est supposée isolée thermiquement.

- *Pression hydrostatique*

Pour les essais se déroulant sans pression additionnelle, aucune condition aux limites n'est fixée d'un point de vue « mécanique » (aucune contrainte mécanique imposée). Lorsque les tests sont réalisés sous pression hydrostatique, on applique un chargement surfacique (contrainte) au niveau des arêtes (surfaces) extérieures de la structure.

Pour satisfaire au modèle géométrique considéré (demi-structure en 2D axisymétrique), les déplacements perpendiculaires aux conditions de symétrie sont bloqués.

- Conditions initiales

Les conditions initiales, plus particulièrement en température, vont dépendre de chaque séquence d'essai. En effet, pour certains tests, la structure préalablement entièrement stabilisée à la température de l'eau extérieure. Dans ce cas, l'ensemble de la structure est supposé être à une température fixée  $T_0$  dans l'état initial. D'autres conditions de test sont à l'inverse dans la continuité de certaines séquences et l'état initial de la nouvelle étape à modéliser correspond alors à l'état final en température de la séquence précédente. D'un point de vue mécanique, la structure n'est soumise à aucun chargement et aucune déformation préalables.

- Maillage

Le maillage de la structure est basé sur des éléments triangles (environ 20000 éléments).

La Figure 42 représente schématiquement les conditions aux limites imposées à la structure.

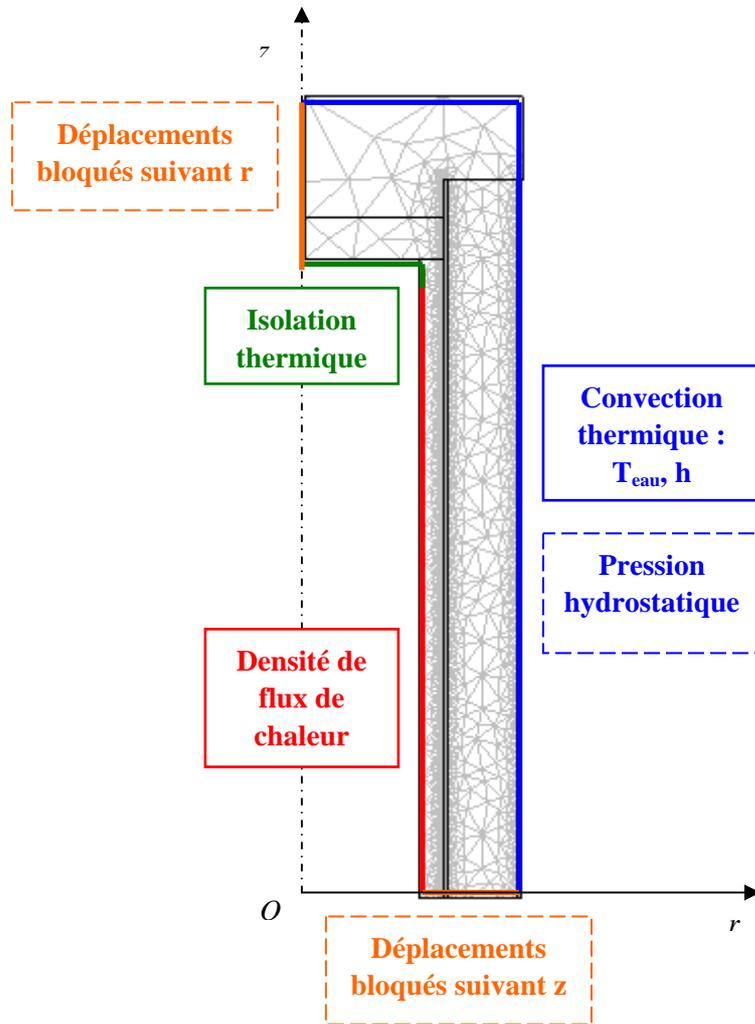


Figure 42 Conditions aux limites représentées sur la structure maillée (2D axisymétrique)

## 2.4 Bilan

Il apparaît à ce stade essentiel d'exposer quelques remarques concernant la mise en place des essais sur structures. Au moment de l'étude des équipements et instrumentations adaptés à la mise en place de ces essais, les conditions de température ou de pression prévues ont considérablement réduit les possibilités dans les choix d'instrumentation, en particulier par les limites d'utilisation des capteurs de température, des fluxmètres ou encore des connecteurs électriques. Ainsi, les fournisseurs de fluxmètres ne peuvent pas, pour le moment, garantir une bonne tenue en pression supérieure à 100 ou 150 bar suivant les modèles. Les essais réalisés à 300 bar permettront donc de discuter de la stabilité des mesures et de la tenue de ces capteurs de flux thermiques à de fortes pressions hydrostatiques. De la même manière, les connecteurs électriques placés dans les bouchons métalliques ont été soumis à de hautes températures d'essais (tenue en température fixée à 150 °C pour limiter les risques de surchauffe et l'endommagement des connecteurs). Là encore, les conditions d'utilisation limitent considérablement le choix de ces connecteurs.

Comme nous l'avons déjà signalé auparavant, le nombre de connections électriques en sortie du caisson hyperbare est limité. L'emplacement et le nombre de capteurs instrumentant la structure varient suivant les essais : à l'air libre, dans la cuve d'eau douce ou encore dans le caisson hyperbare. C'est pourquoi les positions précises des sondes et fluxmètres seront présentées par la suite pour chaque condition d'essai.

Les mesures de variation d'épaisseur du revêtement en fonction de la pression auraient apporté des infos complémentaires très intéressantes sur le comportement thermomécanique de la structure. Cependant, compte tenu de la difficulté de mise en oeuvre des essais sur structures, nous n'avons pas pu installer d'instrumentation "mécanique" sur les prototypes.

Signalons également la nécessité de moyens d'essais très particuliers et pointus, en particulier le caisson hyperbare disponible à l'IFREMER, outil indispensable à la réalisation de ces essais grande échelle.

### 3. Essais de caractérisation des matériaux d'isolation et introduction à la modélisation

L'objectif de ces essais réalisés à l'échelle "laboratoire" (sur des coupons de matériaux) est de déterminer les propriétés physiques (thermiques, mécaniques et de diffusion d'eau) des différents matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation thermiques industriels. Ces caractéristiques vont ensuite permettre d'alimenter un modèle numérique thermomécanique développé pour évaluer le comportement d'une structure multicouche. Nous chercherons en particulier à étudier l'influence de la température sur les propriétés des mousses syntactiques constitutives des systèmes d'isolation industriels et à introduire les couplages dans la modélisation.

#### 3.1 Taux de charges des mousses syntactiques

En considérant chaque mousse syntactique comme un matériau composite à deux phases (matrice et microsphères de verre), et en supposant que les porosités au sein de la matrice sont négligeables, la masse volumique de la mousse syntactique peut s'exprimer sous la forme d'une loi des mélanges simple dérivant de la conservation de la masse :

$$\rho_{\text{mousse}} = v_{\text{sphères}} \times \rho_{\text{sphères}} + (1 - v_{\text{sphères}}) \times \rho_{\text{matrice}} \quad (50)$$

Avec :

$\rho_{\text{mousse}}$ :	masse volumique de la mousse syntactique
$\rho_{\text{matrice}}$ :	masse volumique de la matrice
$\rho_{\text{sphères}}$ :	masse volumique des microsphères
$v_{\text{sphères}}$ :	fraction volumique des microsphères

De la même manière, en supposant qu'il n'y a pas de porosité additionnelle au sein du matériau, la masse volumique de la mousse syntactique peut encore s'exprimer sous la forme de la relation suivante dérivant de la conservation du volume :

$$\frac{1}{\rho_{\text{mousse}}} = \frac{m_{\text{sphères}}}{\rho_{\text{sphères}}} + \frac{(1 - m_{\text{sphères}})}{\rho_{\text{matrice}}} \quad (51)$$

Avec les notations précédentes et :

$m_{\text{sphères}}$ :	fraction massique des microsphères au sein de la mousse syntactique
------------------------	---

Connaissant les masses volumiques de la matrice [46], de la mousse syntactique (déterminée expérimentalement à partir de pesées et de mesures dimensionnelles), ainsi que les fractions massiques de verre (déterminées par ATG), il est alors possible de déterminer les masses volumiques moyennes des microsphères de verre creuses via l'équation (51) puis de calculer le taux volumique de charges (50) (Tableau 7).

Tableau 7 Résultats des analyses thermogravimétriques

Référence de la mousse syntactique	Masse volumique de la mousse syntactique (kg.m <sup>-3</sup> )	Masse volumique de la matrice associée (kg.m <sup>-3</sup> )	Taux massique de verre (%)	Masse volumique des microsphères (kg.m <sup>-3</sup> )	Taux volumique de microsphères (%)
MS1	640	900	30,33 ±2	385±15	50,5±1,5
MS2	860	1100	26,01 ±0,1	530±2	42,1±1
MS3	650	1200	25,74 ±1,1	280±8	59,8±0,5

Rappelons que les données de thermogravimétrie sont approximatives car obtenues sur des échantillons de très faible volume et ne permettent pas de rendre compte de la structure du matériau dans son ensemble.

## 3.2 Propriétés thermiques

### 3.2.1 Polymères massifs

Le Tableau 8 regroupe quelques propriétés thermiques des polymères massifs étudiés. Les températures de transition vitreuses et de fusion ont été déterminées par des essais DSC. Les valeurs des capacités calorifiques et de la conductivité thermiques sont issues de la littérature. Pour les trois résines époxydes, seules les valeurs moyennes approchées sont données. Le détail de l'étude bibliographique des propriétés des matériaux (compacts et syntactiques) est décrit en [Annexe B](#).

Tableau 8 Caractéristiques thermiques des polymères massifs (\*données littérature)

Matériau	Tg (°C)	Tf (°C)	Cp* à 20 °C (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	λ* à 20 °C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
PP	-10	162	2000	0,22
PU	-20		1700	0,29
EP1	220		2000	0,3
EP2	170			
EP3	152			

### 3.2.2 Mousses syntactiques

Le Tableau 9 résume les caractéristiques thermiques déterminées pour chaque mousse syntactique industrielle testée.

Tableau 9 *Caractéristiques thermiques des mousses syntactiques industrielles*

Matériau	Tg (°C)	Tf (°C)	Cp à 20 °C (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	λ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
MS1	-40	165	1623	0,169 (à 40 °C)
MS2	-37		1433	0,17 (à 50 °C)
MS3	160		1150	0,12 (à 50 °C)

Les dépendances en température de la conductivité thermique et de la capacité calorifique des mousses syntactiques sont représentées, respectivement, Figure 43 et Figure 44.

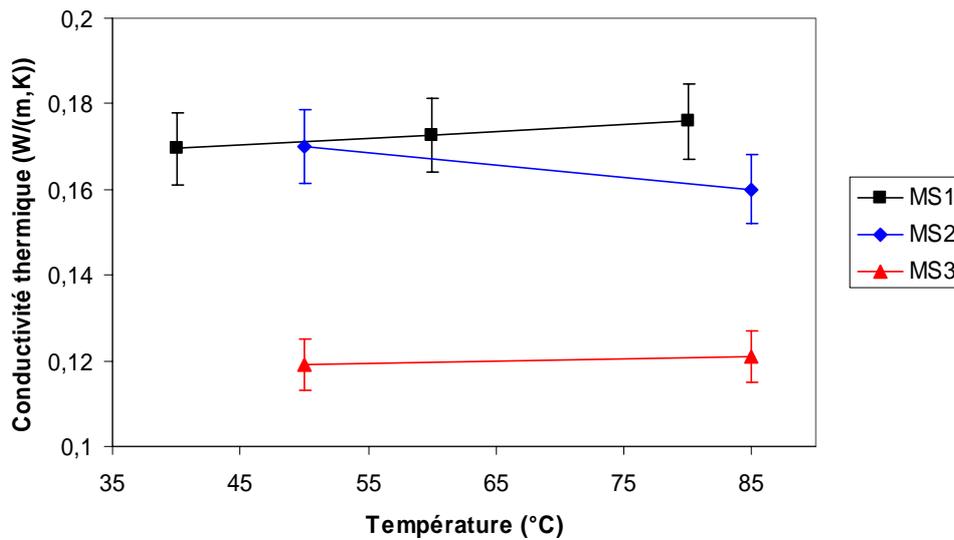


Figure 43 *Conductivités thermiques des mousses syntactiques*

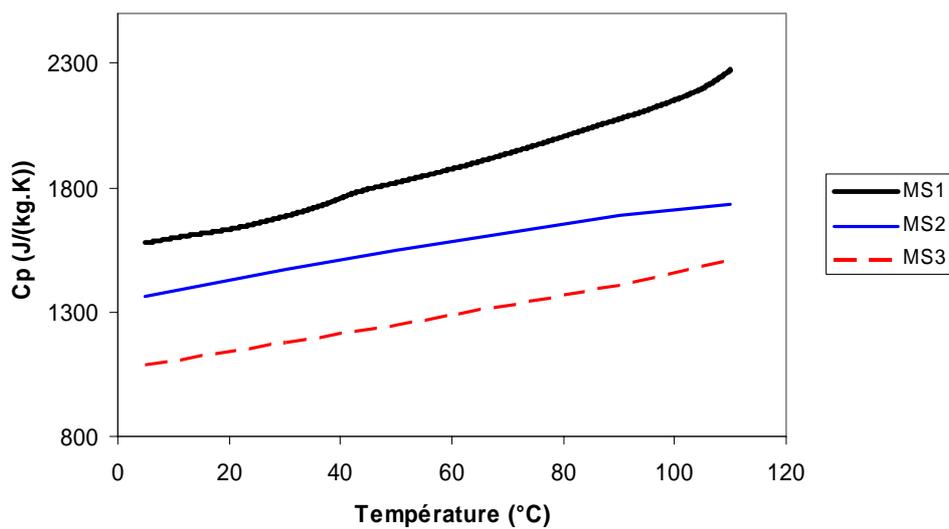


Figure 44 *Évolution de la capacité calorifique avec la température (MDSC)*

Pour chaque mousse syntactique, l'évolution de la capacité thermique est quasiment linéaire sur l'intervalle de température compris entre 5 °C et 110 °C.

### 3.3 Propriétés mécaniques

#### 3.3.1 Polymères massifs

##### a) Coefficient de dilatation thermique

Les valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique sont déterminées par TMA sur la gamme de température entre 5 et 150 °C. À noter que pour ces essais, la référence est prise à 0 °C (température et épaisseur initiales de l'échantillon). Les variations d'épaisseur des échantillons avec la température sont représentées Figure 45.

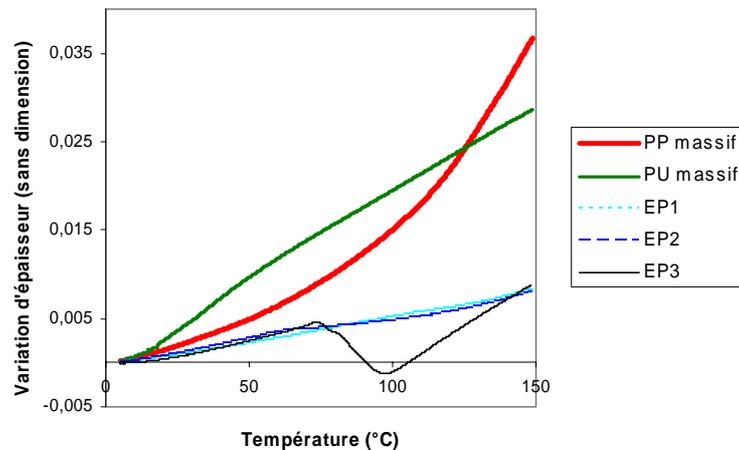


Figure 45 Variations d'épaisseur des échantillons de polymères avec la température

Aux alentours de 70 °C, la courbe du polymère EP3 chute brutalement. Cette diminution très nette de la variation d'épaisseur pourrait s'expliquer par la perte de constituants de la résine époxyde-anhydride phtalique à cette température, ou par une transition chimique intervenant au sein du matériau.

À partir de ces mesures, on peut alors déterminer les coefficients de dilatation associés à chaque différence de température avec la relation :

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{\Delta e}{e_0} \times \frac{1}{\Delta T} \quad (52)$$

Avec :

- $\alpha_{\Delta T}$  : coefficient de dilatation thermique du matériau pour un écart de température donné
- $\Delta e$  : variation d'épaisseur (m) entre  $T_{\text{finale}}$  et  $T_{\text{initiale}}$
- $e_0$  : épaisseur initiale de l'échantillon (prise à 0° C ici) (m)
- $\Delta T$  : écart de température ( $T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$ )

##### b) Récapitulatif

Le Tableau 10 regroupe quelques caractéristiques mécaniques des polymères massifs étudiés. Les valeurs moyennes du module d'élasticité et du coefficient de Poisson sont issues de la littérature.

Tableau 10 *Caractéristiques mécaniques des polymères massifs (\*données littérature)*

Matériau	Module d'élasticité* à 20 °C (GPa)	Coefficient de Poisson* à 20 °C	Coefficient de dilatation thermique entre 5 et 20 °C (°C <sup>-1</sup> )	Coefficient de dilatation thermique entre 20 et 60 °C (°C <sup>-1</sup> )	Coefficient de dilatation thermique entre 60 et 100 °C (°C <sup>-1</sup> )
PP	1,2	0,4	$8,2 \times 10^{-5}$	$12,4 \times 10^{-5}$	$21,6 \times 10^{-5}$
PU	0,2	0,5	$15,7 \times 10^{-5}$	$23,2 \times 10^{-5}$	$19,2 \times 10^{-5}$
EP1	3	0,4	$3,7 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$
EP2			$4,7 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
EP3			$2,8 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$-10,8 \times 10^{-5}$

### 3.3.2 Mousses syntactiques

#### a) Coefficient de dilatation thermique

Les courbes représentant l'évolution du changement d'épaisseur des mousses syntactiques en fonction de la température sont représentées Figure 46.

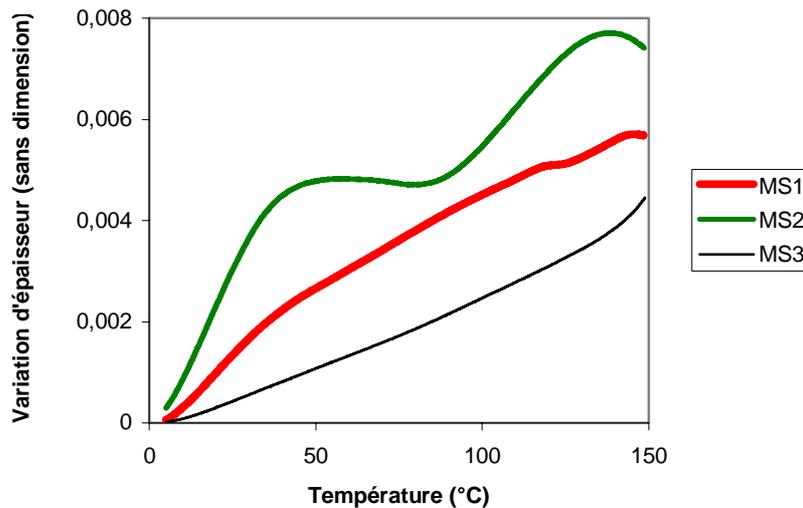


Figure 46 *Variations d'épaisseur des échantillons de mousses syntactiques avec la température*

Pour la mousse MS2, les courbes présentent un point d'inflexion aux alentours de 60, 70 °C qui pourrait être le signe d'une perte de constituants ou d'une transition chimique. De la même manière que pour les polymères massifs on peut déterminer, à partir de ces variations d'épaisseurs, les valeurs des coefficients de dilatation thermiques associés à une différence de température donnée.

#### b) Essais de compression hydrostatique

Nous présenterons ici les résultats obtenus à 20 °C sur deux types d'échantillons :

- un bloc de la mousse syntactique MS1 à matrice polypropylène (constitutive du revêtement multicouches industriel) de dimensions :  $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ ,
- une tranche du prototype industriel multicouches (épaisseur 100 mm).

La modélisation numérique sous Comsol Multiphysics® de ces matériaux soumis au chargement hydrostatique est également présentée et discutée.

- Compression hydrostatique sur un bloc de mousse syntactique

La courbe de compression hydrostatique de la mousse syntactique à matrice polypropylène (MS1) à 20 °C est donnée Figure 47. Lors d'essais préliminaires, le matériau a été identifié comme étant endommageable, c'est pourquoi le chargement hydrostatique a été réalisé suivant des cycles de charges/décharges.

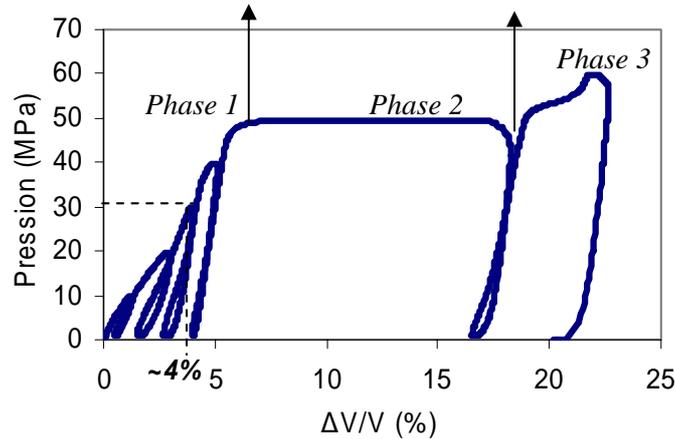


Figure 47 Compression hydrostatique d'un bloc de mousse syntactique MS1 (20 °C) [9]

Cette figure nous permet de distinguer trois étapes successives :

- Étape 1 ( $P < 50$  MPa) : évolution progressive du matériau, rupture des microsphères au cours du chargement. Les déchargements réalisés montrent l'existence d'une déformation permanente, traduisant à la fois l'endommagement dû à la rupture de sphères et à une déformation non réversible de la matrice au voisinage des sphères rompues.
- Étape 2 ( $P = 50$  MPa) : écrasement brutal que l'on peut globalement associer à une déformation sans augmentation de la charge mécanique, probablement liée à l'effondrement de la structure poreuse sur elle-même, les sphères ne supportant plus ce niveau de pression.
- Étape 3 : le comportement de la mousse après écrasement (rupture de toutes les microsphères) et effondrement de la structure poreuse se rapproche de celui d'un polymère massif.

Le coefficient de Poisson de la mousse syntactique à l'état initial ( $\nu_{mousse}$ ) peut être approché par une loi des mélanges :

$$\nu_{mousse} = \nu_{sphères} \times v_{sphères} + \nu_{matrice} \times v_{matrice} \quad (53)$$

Avec :  $\nu_{mousse}, \nu_{sphères}, \nu_{matrice}$  : les coefficients de Poisson respectifs de la mousse, des microsphères et de la matrice ;  
 $v_{sphères}, v_{matrice}$  : les fractions volumiques des microsphères et de la matrice.

En considérant le bloc de mousse syntactique comme un matériau isotrope, il est alors possible de remonter à la valeur du module d'élasticité  $E$  à partir de la formule :

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (54)$$

Le paramètre  $K$  étant le module de compressibilité obtenu lors des essais de compression hydrostatique sur des blocs de mousses syntactiques.

Malgré le fait que l'on se trouve en présence d'une matrice molle (polypropylène) pour cette mousse syntactique et que son comportement est endommageable, il est important de signaler que l'effondrement progressif du bloc se traduit de manière particulière par une augmentation du module de compressibilité. En considérant en première approche un module de compressibilité  $K$  moyen à partir de la pente initiale approchée, on peut alors déterminer la valeur du module élastique  $E$  moyen par les équations (53) et (54).

Afin de valider ces calculs, le chargement hydrostatique d'un bloc de mousse MS1 à 30 MPa a été simulé en introduisant dans le logiciel Comsol Multiphysics® les paramètres élastiques  $E$  et  $\nu$  puis comparé à l'expérience. Les hypothèses de la modélisation sont les suivantes :

- élasticité linéaire
- mousse syntactique assimilée à un matériau homogène isotrope :
  - $\nu=0,32$  : calculé à partir des coefficients de Poisson de la matrice (0,4) et des microsphères (0,25), ainsi que de leurs fractions volumiques respectives ;
  - $E=1080$  MPa ( $E$  déterminé à partir de l'essai sur le bloc).
- conditions de symétrie: modélisation d'un quart de bloc en 3D
- pression de 30 MPa appliquée sur les surfaces extérieures
- déplacements bloqués suivant les directions perpendiculaires aux plans de symétrie.

La Figure 48 présente la carte des déplacements sur la configuration déformée du bloc. Les résultats obtenus indiquent numériquement une perte de volume de 3%, pour 4% donnés par l'essai de compression hydrostatique.

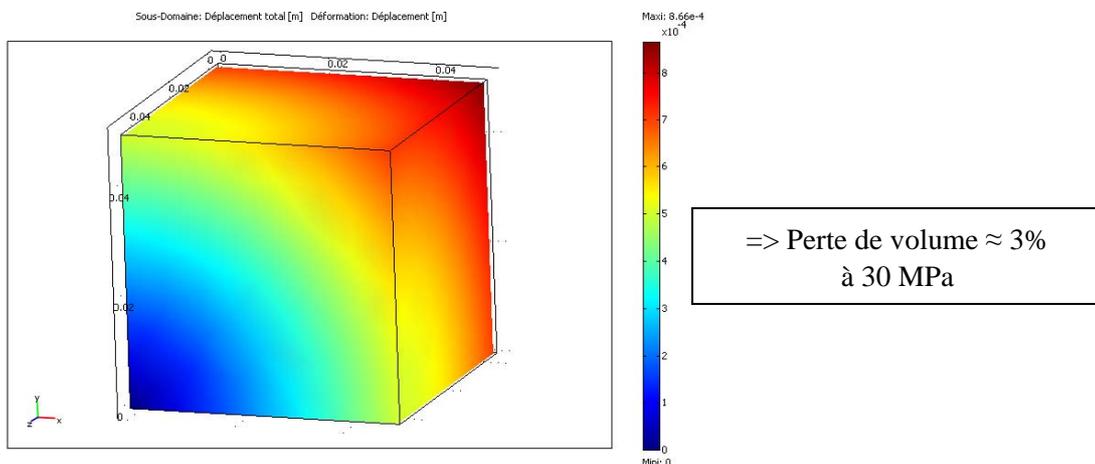


Figure 48 Carte des déplacements sur la déformée du bloc de MS1 soumis à 30 MPa (modélisation d'un quart de bloc en 3D)

- Compression hydrostatique sur une tranche du prototype industriel

Un essai a également été réalisé sur une tranche du prototype industriel d'épaisseur 10 cm (anneau d'acier isolé). La comparaison des résultats de compression hydrostatique obtenus à 20 °C sur la mousse syntactique MS1 (verre/PP) et sur la tranche du prototype est illustrée Figure 49.

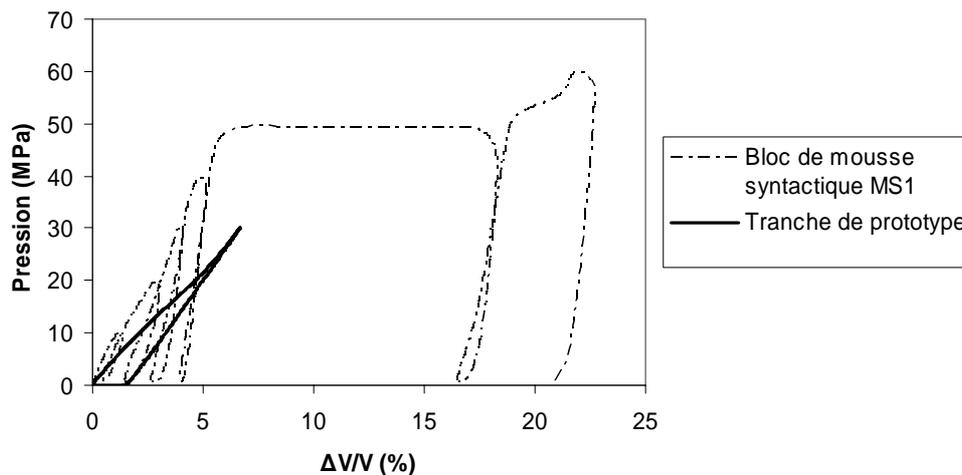


Figure 49 *Comparaison des courbes de compression hydrostatique d'un bloc de mousse MS1 et de la tranche du prototype industriel (20 °C)*

Ces essais révèlent une nette différence de comportement sous pression hydrostatique entre un bloc de mousse syntactique et une tranche de la structure industrielle revêtue d'un système multicouches à base de mousse syntactique de nature comparable au bloc. En effet, en se plaçant à la même pression hydrostatique, le volume de la tranche prototype diminue de manière plus importante (par comparaison avec son volume initial) que le volume du bloc de mousse syntactique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la tranche n'est pas, dans ce cas, uniquement soumise à un chargement hydrostatique pur, mais plutôt à une combinaison de différents chargements non isotropes, pouvant s'avérer plus critiques pour le matériau, particulièrement autour du pipe métallique. Par conséquent, les caractéristiques mécaniques de la mousse syntactique constitutive du système d'isolation multicouches peuvent alors être notablement modifiées.

L'essai sur tranche a également été simulé avec les hypothèses de modélisation suivantes :

- géométrie basée sur la géométrie réelle de la structure prototype multicouches ;
- élasticité linéaire ;
- mousse syntactique assimilée à un matériau homogène isotrope :  $\nu=0,32$  et  $E=1080$  MPa ( $E$  déterminé à partir de l'essai sur le bloc) ;
- conditions de symétrie: modélisation en 2D-axisymétrique ;
- pression de 30 MPa appliquée sur toutes les surfaces (Figure 50).

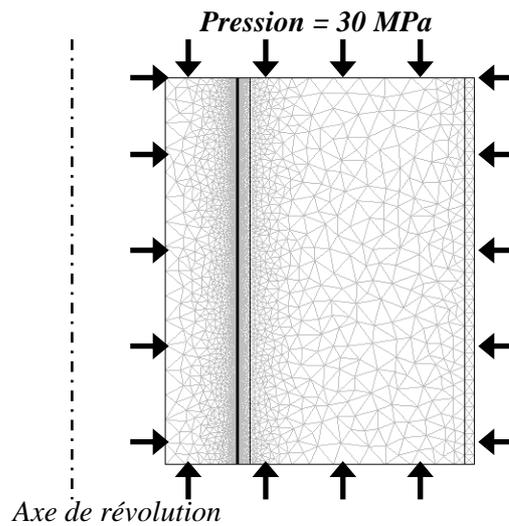


Figure 50 Conditions aux limites et maillage du tronçon prototype modélisation en 2D axisymétrique

Le Tableau 11 résume les propriétés des matériaux introduites dans le modèle numérique.

Tableau 11 Propriétés mécaniques des différents matériaux

Matériau	Épaisseur (mm)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Module d'élasticité (GPa)	Coefficient de Poisson
Acier conduite	18,26	7850	164	0,33
Époxyde primaire	0,25	1200	3	0,4
PP adhésif	0,25	900	1,3	0,4
PP massif	3	900	1,3	0,4
PP syntactique	55	640	1,08	0,32
PP massif	2,5	2000	1,3	0,4

La déformation du tronçon prototype à 30 MPa, ainsi que les répartitions des contraintes de von Mises ainsi et des contraintes principales (issues de la simulation) dans le plan de coupe central de la tranche prototype sont représentées Figure 51 suivant l'épaisseur.

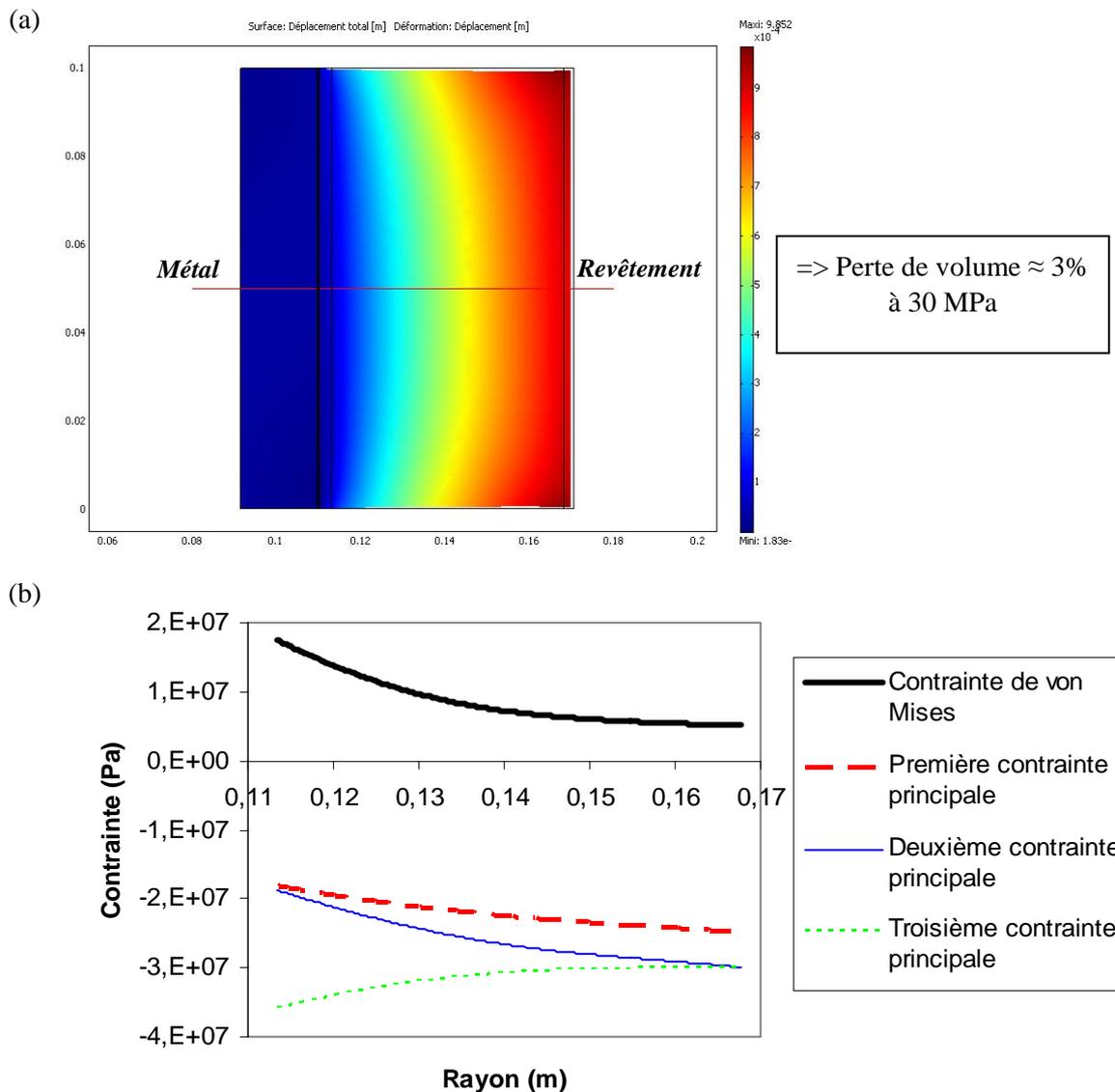


Figure 51 Carte des déplacements sur la déformée du tronçon soumis à 30 MPa (a) et répartition des contraintes dans l'épaisseur de la mousse syntactique (b) ( $r_{int}$  acier  $\approx 91$  mm,  $r_{ext}$  acier  $\approx 109$  mm,  $r_{ext}$  isolant  $\approx 170$  mm)

Il apparaît sur les résultats de simulation (Figure 51a) que la déformation du tronçon prototype à 30 MPa est de l'ordre de 3% donc largement sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux obtenus (près de 8%). Le modèle élastique linéaire alimenté par les caractéristiques moyennes obtenues sur le bloc n'est donc pas adapté à ce chargement.

La présence de contraintes de von Mises non nulles dans le plan central du tronçon prototype ainsi que les écarts de valeurs entre les trois contraintes principales dans l'épaisseur de la mousse syntactique (Figure 51b) mettent en évidence l'anisotropie du chargement mécanique imposé au tronçon (chargement non sphérique). Il existe donc dans l'épaisseur du revêtement multicouches des contraintes déviatoriques non nulles pouvant conduire à une augmentation de l'endommagement, en particulier au sein de la mousse syntactique. Cet endommagement peut alors entraîner une évolution

des caractéristiques mécaniques de la mousse syntactique ( $\nu$ ,  $E$ ) au cours du chargement et donc du comportement mécanique du tronçon.

Pour traduire et évaluer l'écart à l'isotropie des contraintes, définissons la contrainte moyenne ( $C_{moyenne}$ ) et le rapport  $R$  par :

$$C_{moyenne} = \frac{1}{3}(\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}) \quad (55)$$

$$R = \frac{\sigma_{vm}}{C_{moyenne}} \quad (56)$$

Avec :  $\sigma_I$  : première contrainte principale  
 $\sigma_{II}$  : deuxième contrainte principale  
 $\sigma_{III}$  : troisième contrainte principale  
 $\sigma_{vm}$  : contrainte de von Mises

En traçant les valeurs de  $R$  dans l'épaisseur de la mousse syntactique (Figure 52), il est alors possible d'évaluer l'évolution de l'écart à l'isotropie des contraintes dans le matériau.

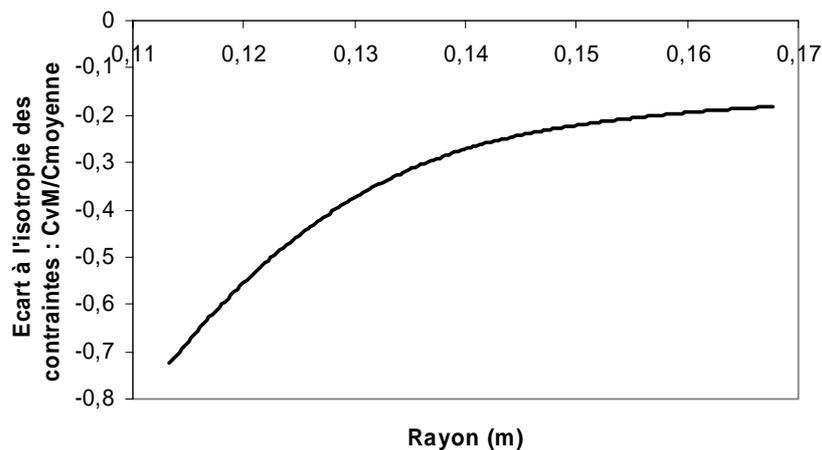


Figure 52 *Évaluation de l'écart à l'isotropie des contraintes dans l'épaisseur de la mousse syntactique*

Cette courbe traduit le fait que l'écart à l'isotropie des contraintes tend à être plus prononcé au niveau de la surface intérieure de la couche de mousse syntactique qu'à l'extérieur.

- Influence de la température

Dans les conditions réelles d'exploitation, le pipe revêtu pourra être soumis à une différence de température de plus de 100 °C. L'effet de la température sur le comportement des mousses syntactiques doit donc être évalué afin d'être pris en compte dans le modèle. Les résultats des essais de compression hydrostatique réalisés à différentes températures sur les différentes mousses syntactiques sont présentés Figure 53 [9].

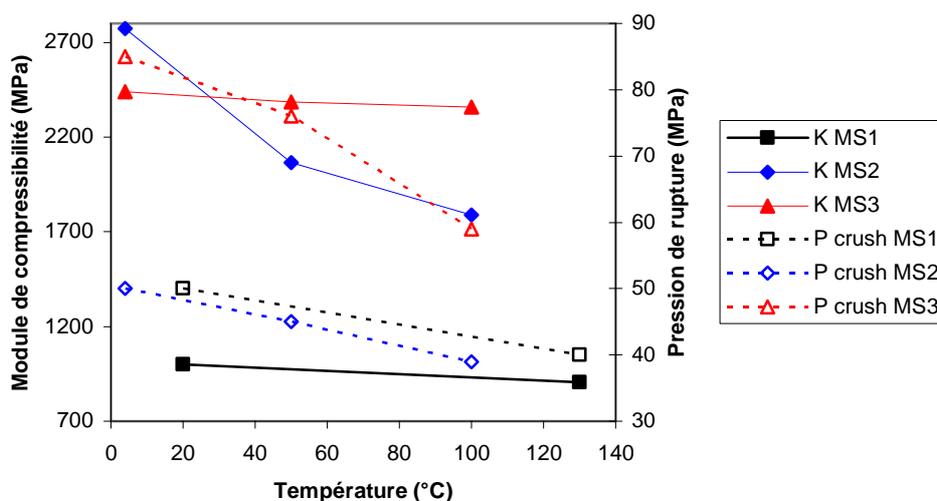


Figure 53 *Évolution de la pression de rupture et du module de compressibilité des mousses syntactiques avec la température [9]*

D'une manière générale, la pression de rupture ainsi que le module de compressibilité ont tendance à diminuer lorsque la température augmente (une mobilité moléculaire accrue induit classiquement une diminution de la rigidité). On peut également constater que les comportements diffèrent nettement entre les mousses. Ainsi pour la mousse MS3 à base de résine époxyde, la pression de rupture diminue plus nettement que pour les deux autres types de mousses. On peut également remarquer que le module de compressibilité de MS2 diminue de manière très importante en comparaison avec les autres mousses syntactiques. Ceci peut s'expliquer par le fait que le comportement en compression peut être gouverné, suivant les cas, par les microsphères ou par la matrice [42].

### c) Récapitulatif

Le Tableau 12 présente un récapitulatif de quelques caractéristiques mécaniques moyennes (module d'élasticité, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation) des mousses syntactiques.

Tableau 12 *Caractéristiques mécaniques des mousses syntactiques*

Matériau	Module d'élasticité (MPa)	Coefficient de Poisson à 20 °C $\nu_{\text{microsphère}}=0,25$	Coefficient de dilatation thermique entre 5 et 20 °C (°C <sup>-1</sup> )	Coefficient de dilatation thermique entre 20 et 60 °C (°C <sup>-1</sup> )	Coefficient de dilatation thermique entre 60 et 100 °C (°C <sup>-1</sup> )
MS1	1080 (à 20 °C)	0,32	$6,2 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$
MS2	1831 (à 4 °C)	0,39	$13,4 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$
MS3	2781 (à 4 °C)	0,31	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$

### Remarque :

Le coefficient de Poisson a ici été déterminé par une loi des mélanges (53). On aurait également pu obtenir « expérimentalement » ces paramètres en instrumentant en parallèle des essais de traction

uniaxiale sur les mousses syntactiques. Avec les valeurs du module élastique  $E$  déterminé par ces essais de traction et du module de compressibilité  $K$  issu des essais de compression hydrostatique, nous aurions ainsi pu retrouver le coefficient de Poisson associé à partir de la relation (54).

### 3.4 Vieillissement

Compte tenu des conditions de service auxquelles seront soumises les conduites isolées, la présence d'eau pourra induire un vieillissement des matériaux qui devra être pris en compte dans un modèle de comportement long terme. C'est pourquoi pour évaluer le vieillissement des matériaux constitutifs des structures d'isolation, divers essais ont été réalisés, à la fois sur des polymères massifs ainsi que sur des mousses syntactiques industrielles. Ces essais ont permis de mettre en évidence le caractère « atypique » des mousses syntactiques dans certaines conditions, ainsi que l'influence de plusieurs paramètres sur les cinétiques de prise en eau. Nous résumerons dans cette partie quelques uns des résultats obtenus.

#### 3.4.1 Prises en eau des polymères massifs et des mousses syntactiques

Les courbes de gravimétrie représentent le gain massique en fonction de temps de vieillissement. Dans notre étude, nous choisirons de « normaliser » les courbes en prenant pour abscisse le paramètre :

$$\sqrt{t} \times \frac{S}{V} \quad (57)$$

Avec :  
t : temps de vieillissement (jours)  
S : surface totale de l'échantillon (mm<sup>2</sup>)  
V : volume total de l'échantillon (mm<sup>3</sup>)

Cette représentation classique permet de visualiser aisément un comportement de type fickien [53, 54], avec une première partie de la courbe linéaire et une saturation à long terme.

Pour chaque condition de vieillissement, les essais ont été réalisés sur trois échantillons de matériau afin de vérifier la répétabilité des mesures. Nous choisirons pour plus de visibilité de ne représenter que les courbes moyennes de vieillissement et les écarts-types des mesures.

a) *Polymères massifs*

Pour mettre en évidence le possible comportement fickien des matériaux massifs et atteindre rapidement la saturation en eau, les essais de vieillissement ont été réalisés à 80 °C. Les résultats des suivis gravimétriques en eau déionisée sans pression additionnelle sont présentés Figure 54.

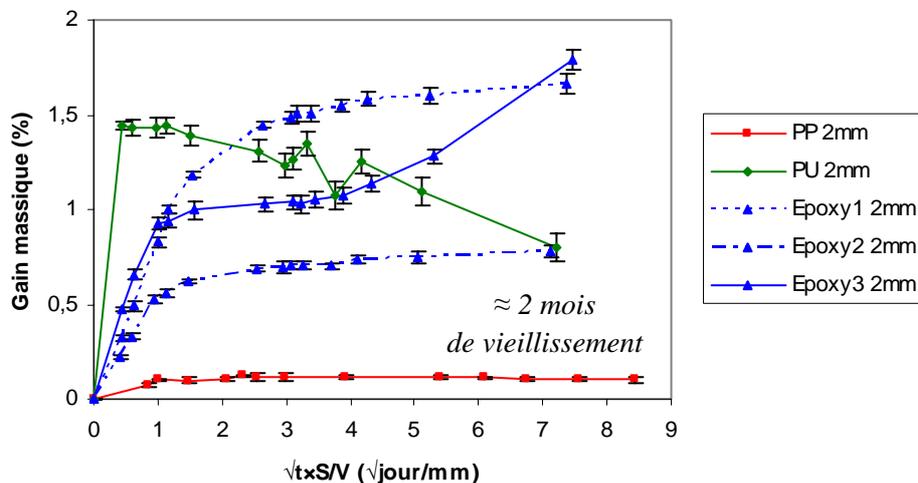


Figure 54 Gravimétrie des polymères massifs à 80 °C en eau déionisée à 1 bar

Les matériaux PP, EP1 et EP2 présentent un caractère relativement fickien. Les courbes de prise en masse tendent à se stabiliser, respectivement, à  $0,11 \pm 0,01\%$ ,  $1,7 \pm 0,05\%$  et  $0,7 \pm 0,03\%$  de gain massique, suivant le caractère plus ou moins hydrophile des polymères.

Le gain massique du PU, en revanche, atteint rapidement  $1,44 \pm 0,024\%$  et tend ensuite à décroître sensiblement au cours du temps. Cette perte de masse pourrait s'expliquer par une perte de plastifiants ou de pigments au cours du vieillissement (le Polyuréthane industriel testé est coloré, donc chargé en pigments) et/ou par une dégradation liée à l'hydrolyse du matériau [48, 94].

Enfin, la courbe gravimétrique de EP3 présente un pseudo-palier à  $1 \pm 0,04\%$  puis a tendance à croître de nouveau au long du vieillissement. Ceci peut s'expliquer par la nature même du matériau (durcisseur anhydride phtalique) qui peut être sensible à des phénomènes d'hydrolyse en milieu aqueux [46].

Bien que pour les polymères PU et EP3, il ne s'agit pas d'une absorption totalement fickienne sur l'ensemble du vieillissement, nous supposons que le début des courbes d'absorption satisfait à la loi de Fick. Ainsi, nous calculerons les paramètres de diffusion au moyen d'une routine d'optimisation (décrite en [Annexe D](#)) en fixant pour chaque type de matériau les paliers de masse à saturation. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 13.

Tableau 13 Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'eau déionisée dans les polymères étudiés à 80 °C et des gains massiques à saturation considérés

Polymère	Gain massique à saturation (%)	Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
PP	0,11	$8,14 \times 10^{-12}$
PU	1,43	$5,39 \times 10^{-10}$
EP1	1,55	$2,88 \times 10^{-12}$
EP2	0,76	$4,38 \times 10^{-12}$
EP3	0,99	$1,22 \times 10^{-11}$

b) Mousses syntactiques

La Figure 55 représente les mesures gravimétriques des mousses syntactiques vieilles en eau déionisée à 80 °C sous 1 bar.

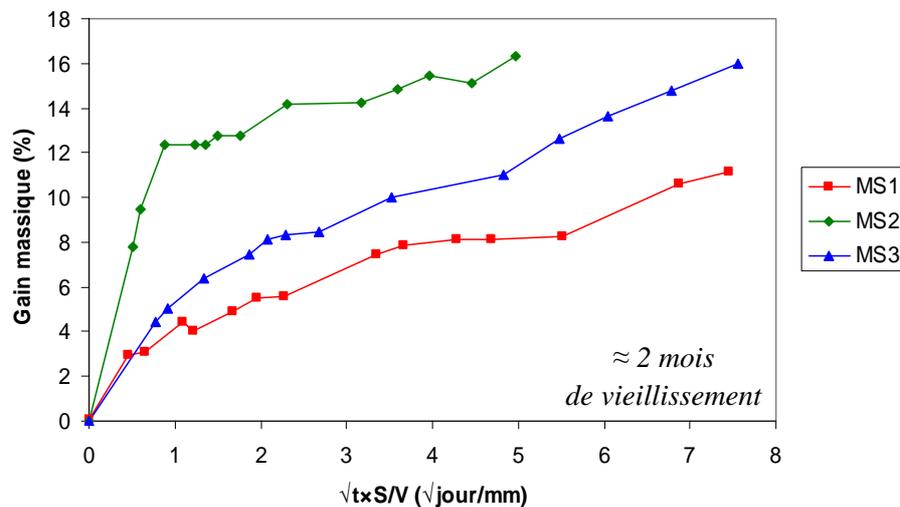


Figure 55 Suivi gravimétrique des mousses syntactiques à 80 °C en eau déionisée à 1 bar

Même si la composition des polymères massifs n'est pas identique à celle des matrices constitutives des mousses syntactiques industrielles, leur sensibilité à l'eau est a priori relativement comparable. On peut ainsi en déduire que les prises en eau des mousses syntactiques sont très supérieures à celles de la matrice seule en comparant les Figure 54 et Figure 55. En effet, pour des échantillons de même dimensions et des temps et conditions de vieillissement similaires, les gains massiques des polymères massifs n'excèdent pas 2% alors que ceux des mousses syntactiques varient entre 10 et 16%. À ce stade des essais de vieillissement, les courbes de prise en masse des mousses syntactiques n'atteignent pas de palier de saturation, donc le comportement de la prise en eau n'est pas fickien.

Ce type de comportement complexe pourrait s'expliquer par une hydratation de chaque constituant de la mousse, pouvant entraîner une dégradation importante des mousses syntactiques et une prise en masse considérable [81, 82]:

- prise en eau de la matrice (diffusion moléculaire)
- hydratation des interfaces et de la surface du verre par lixiviation (extraction des ions alcalins superficiels et remplacement par des protons)
- remplissage des cavités des microsphères rompues (sous l'effet de la pression, de la corrosion du verre, etc.)

Cette dégradation pourrait également être due à l'endommagement de la mousse syntactique par gonflements différentiels. Cet endommagement peut venir de l'existence d'un gradient de concentration du liquide dans l'épaisseur du matériau, ou de la différence de comportement (entrée d'eau et dilatation thermique) entre la matrice et les microsphères pouvant induire une déformation "hygroélastique" [45].

### 3.4.2 Influence de la température

L'effet de la température sur les cinétiques de prise en masse a été étudié sur diverses mousses syntactiques industrielles. Les courbes obtenues en eau déionisée pour la mousse MS1 sont données Figure 56 pour différentes températures de vieillissement.

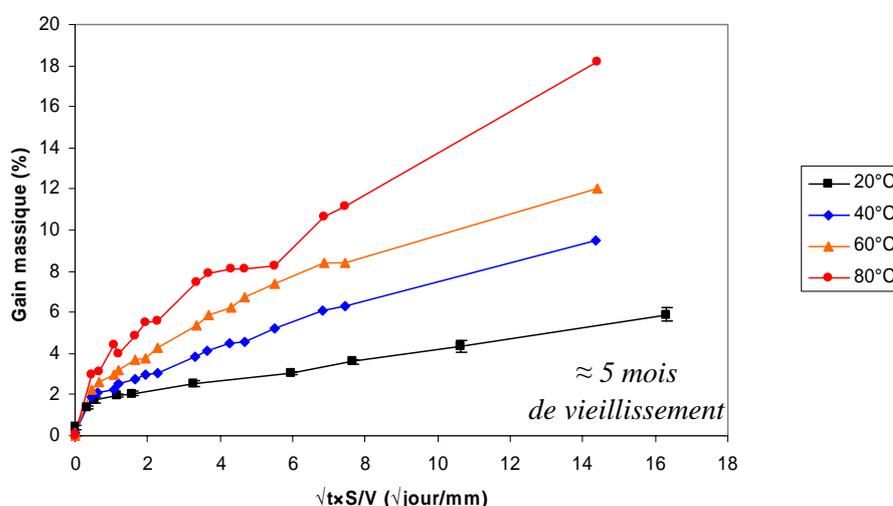


Figure 56 Cinétiques de prise en masse de la mousse MS1  
Eau déionisée, 1 bar

L'augmentation de la température de vieillissement entraîne une nette accélération des cinétiques de prise en eau de la mousse syntactique. Ce phénomène a également été observé sur un autre type de mousse syntactique à base de PP utilisée pour des flexibles pétroliers [13]. Il est également intéressant de remarquer que la prise en eau de la mousse syntactique MS1 ne présente pas de caractère fickien (absence de plateau de stabilisation aux temps de vieillissement atteints), même à 20 °C. Les valeurs de prises en eau massique sont également très élevées après cinq mois de vieillissement, même à faibles températures (jusqu'à près de 10% à 40 °C). Ceci laisse présager une dégradation de la mousse syntactique à plus ou moins long terme, même à de faibles températures de vieillissement.

Rappelons que pour la mousse syntactique MS1, près de 12% des microsphères peuvent se rompre lors du processus de fabrication, ce qui permettrait d'expliquer l'importante prise en eau de la mousse, même à faibles températures. Pour limiter le taux de rupture des sphères, les industriels proposent des améliorations dans les processus de fabrication notamment en injectant indépendamment les microsphères et la matrice contrairement au procédé classique où les deux phases sont mélangées avant extrusion [89] (3% de microsphères rompues pendant ce nouveau procédé).

### **Remarque :**

Comme cela est décrit dans le protocole expérimental des pesées gravimétriques (Annexe A), la masse prise comme référence à l'état initial avant vieillissement est la masse des échantillons après séchage sous vide et stabilisation de masse. Or pendant les essais de vieillissement, des effets de surface (présence d'un film d'eau à la surface de l'échantillon) peuvent modifier les valeurs des pesées. Cet effet est d'autant plus significatif sur la mousse syntactique MS3 et peut "polluer" les courbes obtenues par gravimétrie en introduisant un décalage par rapport à la masse de référence [10, 11].

### **3.4.3 Endommagement hydrolytique des mousses syntactiques**

#### *a) Objectifs*

Suite aux vieillissements en milieu aqueux à 80 °C des mousses syntactiques, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un endommagement hydrolytique (phénomène a priori irréversible). Afin de quantifier l'effet de cet endommagement sur les propriétés des mousses syntactiques, des essais de « cyclages » sorption/désorption/réabsorption ont été mis en place pour caractériser l'effet de vieillissements hydrolytiques sur les cinétiques de prise en eau des mousses syntactiques.

Pour cette étude, ces vieillissements ont été réalisés en eau déionisée. Ce choix a été fait pour simuler le milieu d'exposition auquel serait soumise la mousse syntactique sous un top-coat constitué de polymère massif, ce qui est généralement le cas pour les systèmes d'isolation multicouches. En effet, le revêtement massif pourrait être assimilé à une membrane semi-perméable qui filtre les ions et laisse passer les molécules d'eau même si pour le moment, nous ne disposons pas d'exemples traités dans la littérature sur le transport des ions dans le polypropylène. De nombreux travaux portent sur l'étude du mode de transport des ions à travers les revêtements organiques à base de résines époxydes. Citons à titre d'exemple les travaux de Moongkhamklang et Taylor [95] qui ont mis en évidence, pour des films minces (10 µm d'épaisseur), l'existence de clusters d'ions localisés en surface de la résine époxyde, ce qui traduirait le passage des ions à travers la membrane par des pores ou défauts ponctuels. D'après Stratmann [96], la mobilité des ions à travers la résine époxyde apparaît comme étant beaucoup plus faible que celle des molécules d'eau. Il est donc probable que les ions suivent une cinétique de diffusion dans le PP ou le PU bien plus lente que celle des molécules d'eau dans ces matériaux. Cela justifie le choix de l'eau déionisée comme milieu de vieillissement privilégié pour cette étude comparative des mousses syntactiques.

b) *Protocole expérimental*

1) Endommagement hydrolytique

Les échantillons (50×50×2 mm<sup>3</sup>) sont préalablement vieillis à 80 °C (1 bar) dans de l'eau déionisée jusqu'à atteindre différents niveaux de prise en masse. Les paliers d'endommagement diffèrent suivant les matériaux testés et sont résumés dans le Tableau 14.

Tableau 14 *Paliers d'endommagements hydrolytiques*

Référence de la mousse syntactique	Paliers d'endommagements hydrolytiques (% masse)
MS1	3, 6, 7, 9
MS2	3, 6, 14
MS3	3, 6, 8, 9

2) Séchage sous vide

Une fois ces différents niveaux d'endommagements atteints (prises en masses données), les échantillons sont séchés à 20 °C sous vide jusqu'à stabilisation de leur masse. C'est cette valeur qui servira de masse de référence pour les calculs de gains massiques lors des vieillissements.

3) Vieillissement à 20 °C (eau déionisée, 1 bar)

Les échantillons séchés sont vieillis dans de l'eau déionisée à 20 °C afin de comparer les cinétiques de prise en masse après endommagement à celles obtenues sur des coupons témoins.

c) *Résultats / discussion*

Les courbes comparatives des cinétiques de prise en masse des échantillons endommagés et de coupons de références sont représentées Figure 57 pour les trois types de mousses syntactiques étudiées.

**Remarques :**

En parallèle, des essais similaires ont été réalisés pour différentes conditions de température (40, 60 et 80 °C). Pour gagner en clarté, nous ne présenterons ici que les résultats des essais à 20 °C. Étant donné la quantité de coupons testés, nous avons choisi de travailler avec trois échantillons de référence afin d'évaluer les précisions des pesées gravimétriques pour chaque type de mousse syntactique. L'endommagement hydrolytique et les vieillissements ont en général été réalisés sur un seul échantillon. C'est pourquoi seules les courbes de référence présentent ici des écarts-types.

Précisons également que pour la mousse MS1, les vieillissements à 20 °C présentés avant et après endommagement hydrolytique ont été réalisés à l'IFP dans des caissons remplis d'eau déionisée non renouvelée en continu comme c'est le cas à l'IFREMER. Pour ces essais, l'eau a été renouvelée à chaque pesée.

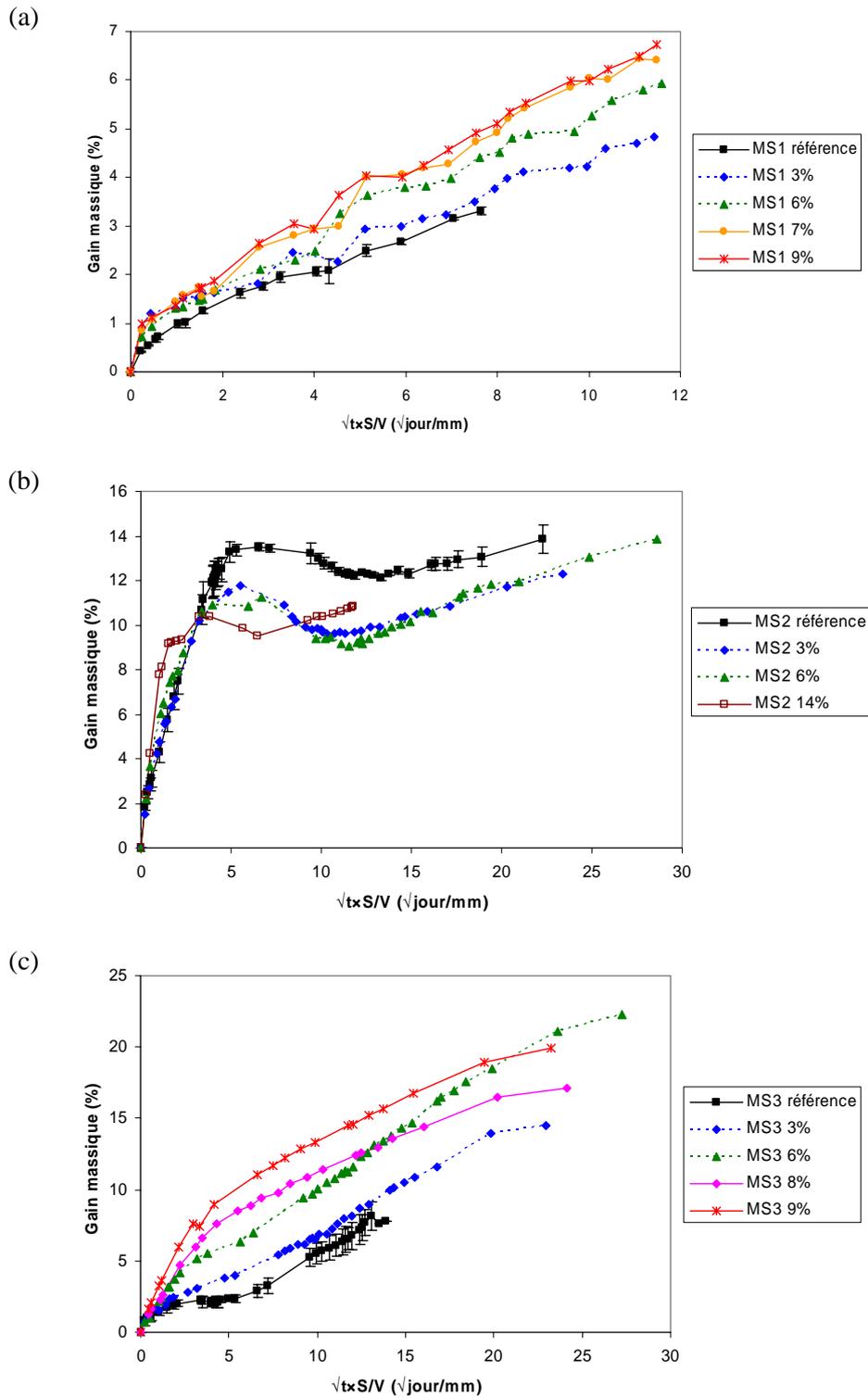


Figure 57 Cinétiques de prises en masse des mousses syntactiques MS1 (a), MS2 (b) et MS3 (c) avant et après endommagements hydrolytiques  
Eau déionisée à 20°C, 1 bar

Pour la mousse syntactique MS1 à matrice polypropylène, les courbes des échantillons de références et faiblement endommagés (3%) sont quasiment superposées suggérant que l'eau absorbée de manière

réversible à ce stade : comme il ne s'agit pas d'une hydratation de la matrice (<0,2%), il pourrait s'agir d'eau accumulée aux interfaces verre/PP qui sont de mauvaises interfaces vue la faible affinité chimique du verre et du PP [42]. Les endommagements hydrolytiques plus importants (à partir de 6% environ) ont pour effet d'accélérer les cinétiques de reprise en masse des échantillons. Il pourrait en partie s'agir d'une dégradation préalable de microsphères par corrosion du verre [86], mais également du remplissage d'eau des microsphères rompues.

Pour la mousse syntactique MS2 à matrice polyuréthane, les pentes initiales des courbes augmentent avec le niveau d'endommagement. Pour chacune des courbes, l'évolution du gain massique en fonction du temps peut se décrire en trois étapes successives :

- palier de stabilisation
- décroissance
- croissance

La diminution du gain massique après le palier de stabilisation pourrait être liée à une perte de matière hydrolysée qui "masquerait" l'influence de la prise en eau sur le gain massique mesuré. Rappelons que cette perte de masse pouvant être liée au phénomène d'hydrolyse a déjà été observée sur le PU massif (Figure 54). La dernière étape correspondant à l'augmentation du gain massique est liée au remplissage par l'eau des microsphères. Néanmoins, la prise en eau est sûrement sous-estimée puisque la quantité d'eau révélée par ATG à la fin des essais de vieillissement est supérieure à celle mesurée par gravimétrie (Tableau 15).

Tableau 15 *Comparaison des pourcentages massiques d'eau absorbée par pesée et ATG (MS2)*

Paliers d'endommagements hydrolytiques (%masse)	Gain massique final (gravimétrie) (%)	Gain massique final (ATG) (%)	Taux massique de verre à l'état initial (%)	Taux massique de verre à la fin des vieillissements (%)
0 (référence)	13,48	13,12	26,01	14,30
3	12,27	12,21		15,86
6	13,85	13,49		15,59

Dans le cas de la mousse syntactique MS3 à matrice époxyde, les courbes de prises en masse des échantillons de référence (non endommagés au préalable) présentent un pseudo-palier vers 2% qui n'est plus observé pour les échantillons endommagés. Les mécanismes de diffusion prépondérants semblent différer suivant l'importance de l'endommagement. Ainsi, en l'absence d'endommagement hydrolytique, la diffusion dans la matrice est observée en premier lieu, suivie d'une hydratation des interfaces et des microsphères. Si les interfaces sont initialement de bonne qualité comme pour MS3 (bonne affinité chimique verre/époxyde), elles subissent une décohésion lors du gonflement ou encore du séchage de la matrice [42] qui peut ultérieurement faciliter la diffusion d'eau. Lorsque le niveau de prise en masse dépasse les 6 à 7%, cela ne peut être uniquement du au remplissage des interfaces, mais également au remplissage des cavités formées par les microsphères de verre rompues.

Des mesures complémentaires thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à la fin de chaque essai pour révéler les taux massiques d'eau et de verre dans chaque mousse syntactique après vieillissement. Si les valeurs de taux de verre sont relativement proches de celles obtenues avant vieillissement pour les mousses MS1 et MS3 (moins de 4% d'écart), elles sont en revanche très inférieures aux valeurs initiales pour la mousse syntactique MS2. Ainsi, la quantité massique de verre dans la mousse MS2

passer de 26% à environ 15% en moyenne après vieillissement (Tableau 15). Ceci traduit la notion de perte de verre durant les vieillissements aqueux, probablement due aux microsphères qui se sont rompues pendant les essais.

### 3.4.4 Endommagement mécanique "court terme" des mousses syntactiques

#### a) Objectifs

Ces essais réalisés sous pression hydrostatique ont pour but d'évaluer l'effet d'un endommagement mécanique "court terme" sur les propriétés mécaniques et de diffusion d'eau des mousses syntactiques.

#### b) Protocole expérimental

##### 1) Endommagement mécanique

L'échantillon de mousse syntactique (de dimensions :  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ ) est placé dans un caisson hyperbare (capacité d'un litre) rempli d'eau déionisée à température ambiante et équipé d'une pompe manuelle permettant d'augmenter la pression hydrostatique. Chaque échantillon subit alors un endommagement mécanique illustré Figure 58 et décrit par le programme de chargement suivant :

- augmentation linéaire de la pression hydrostatique (vitesse de  $1 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ ) jusqu'à une certaine valeur de pression (10, 20 ou 30 MPa) ;
- palier de stabilisation d'une minute à ce niveau de pression ;
- chute brutale de pression après ouverture des vannes de la pompe.

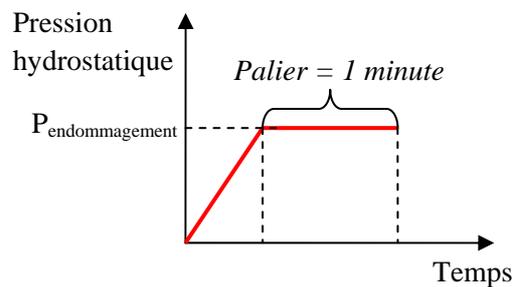


Figure 58 Programme de chargement sous pression hydrostatique

Pour réaliser un endommagement mécanique "pur" et s'affranchir des effets de la température ou de la diffusion d'eau, l'eau déionisée du caisson est à la température ambiante (environ  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). D'autres précisions concernant l'instrumentation et les essais réalisés sont données dans [97].

##### 2) Séchage sous vide

Une fois les échantillons endommagés, ils sont ensuite séchés à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sous vide.

##### 3) Vieillissement (eau déionisée, 1 bar)

Les échantillons préalablement endommagés sont vieillis dans de l'eau déionisée à différentes températures (20, 40, 60 ou  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les cinétiques de prise en masse après endommagement sont comparées à celles obtenues sur des coupons témoins placés dans les mêmes conditions de vieillissement.

#### 4) Essais mécaniques (DMA)

Afin d'étudier l'influence du chargement hydrostatique sur les propriétés mécaniques des mousses syntactiques, des essais complémentaires de DMA ont été réalisés sur des échantillons de mousse syntactique MS1 pré-endommagés à 30 MPa.

#### c) Résultats / discussion

Les courbes d'absorption de la mousse syntactique MS1 obtenues sur des coupons de référence et endommagés sont présentées Figure 59 pour la température de vieillissement de 20 °C. Pour faciliter la lecture, seuls les résultats relatifs à la mousse MS1 pour un vieillissement à 20 °C sont présentés.

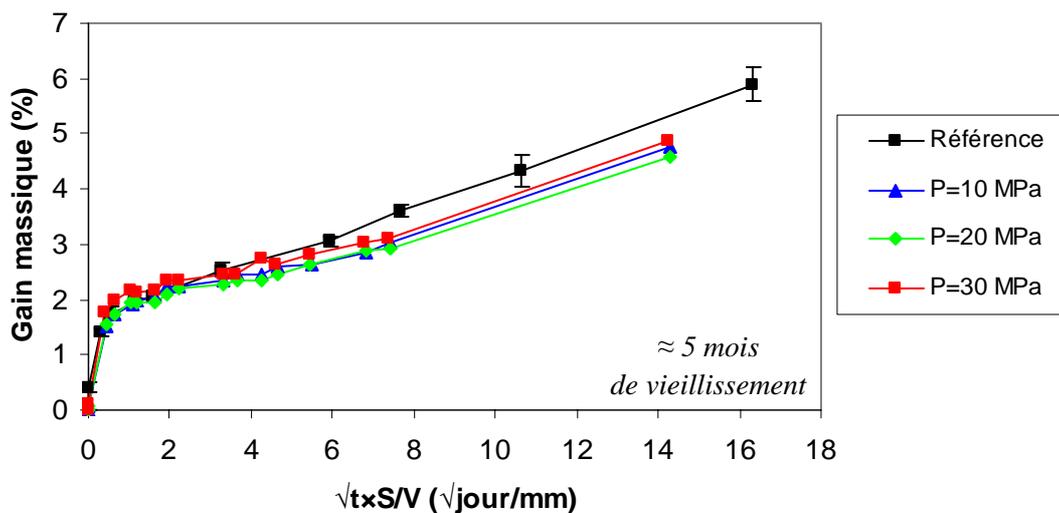


Figure 59 Cinétiques de prises en masse de la mousse syntactique MS1 avant et après endommagements mécaniques  
Eau déionisée à 1 bar, 20°C

Les cinétiques de prises en masse sont très proches avant et après endommagement, ce quelque soit le niveau d'endommagement atteint (de 10 à 30 MPa). La similitude des courbes d'absorption a également été observée pour les autres mousses syntactiques pour toutes les températures de vieillissement testées (20, 40, 60 et 80 °C). Ces résultats montrent qu'un endommagement mécanique court terme sous pression hydrostatique n'a pas d'influence notable sur les propriétés en diffusion des mousses syntactiques étudiées sous forme de coupons.

On peut également constater, en comparant ces courbes avec celles déterminées au cours de vieillissements réalisés à l'IFP (Figure 57a) qu'on note un écart des valeurs de prises en masse, en particulier au début du vieillissement (au bout d'une journée environ : 1% à l'IFP contre 2% à l'IFREMER). Ceci pourrait s'expliquer par les conditions de vieillissement qui diffèrent suivant les centres de recherche. En effet à l'IFREMER, l'eau des caissons est renouvelée en continu (au rythme d'environ 1 L.h<sup>-1</sup> pour chaque bac), alors qu'à l'IFP elle est renouvelée à chaque pesée. Au cours du vieillissement, les matériaux peuvent perdre des constituants (ions, plastifiants, etc.) qui peuvent alors faire évoluer le milieu de vieillissement (évolution du pH, augmentation de la quantité d'ions dans le milieu) et donc une modification des prises en masse des matériaux. Lorsque l'eau est renouvelée en continu, ces constituants s'éliminent et ne modifient pas la constitution du milieu. C'est pourquoi les

deux milieux de vieillissement ne sont pas identiques et peuvent expliquer ces écarts de prises en masse observés.

En complément, quelques essais de DMA (flexion trois points) ont été réalisés avant et après endommagement sous une pression hydrostatique de 30 MPa, afin d'évaluer l'influence de l'endommagement court terme sur les propriétés mécaniques de la mousse MS1. Cette analyse a également montré qu'il n'y avait pas de différence notable des caractéristiques mécaniques déterminées par DMA avant et après endommagement (Figure 60).

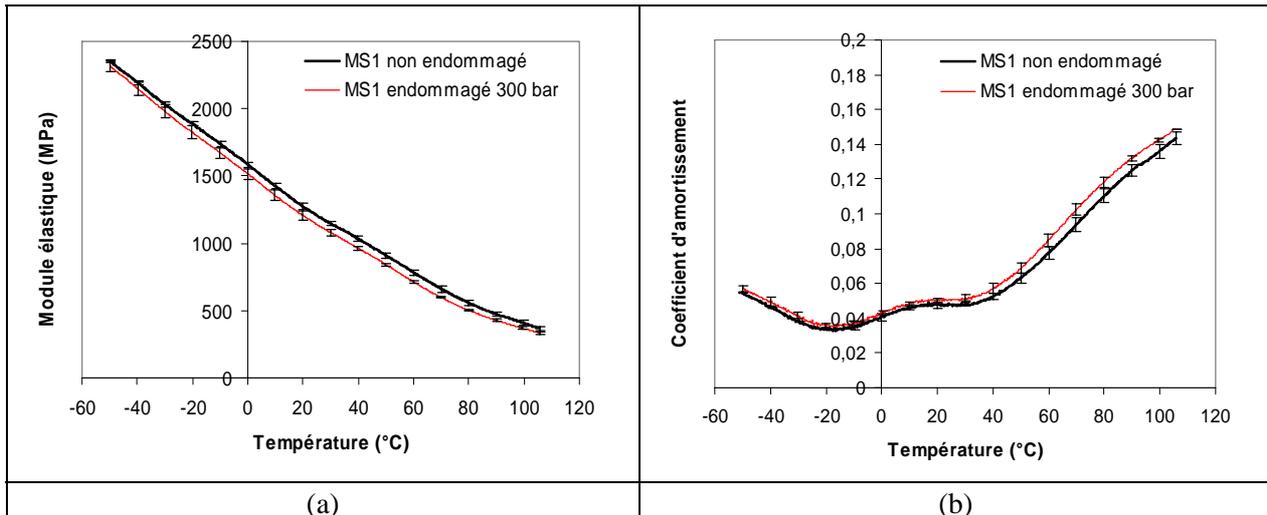


Figure 60 *Module élastique et coefficient d'amortissement de MS1 avant et après endommagement mécanique (DMA)*

Les endommagements court terme de coupons de mousses syntactiques soumis à un échelon de pression hydrostatique ne semblent pas affecter notablement le module élastique de la mousse syntactique. Dans le cas d'un endommagement sous pression hydrostatique très court, les effets de fluage et de diffusion d'eau au sein du matériau sont négligeables. Ces hypothèses ne seraient cependant pas vérifiées pour des vieillissements sous pression hydrostatique à long terme, dans lesquels le couplage diffusion d'eau, pression hydrostatique et température peut avoir lieu et induire une évolution plus notable du comportement des matériaux, notamment en terme de diffusion d'eau.

Précisons également que les essais de compression hydrostatique ont montré que même si la mousse syntactique s'endommageait dès les faibles pressions, le seuil de 30 MPa apparaît comme étant le niveau de pression à partir duquel le module élastique augmente plus sensiblement. En dessous de cette pression, les effets macroscopiques sur une mousse endommagée peuvent alors être négligeables. Ceci peut également être pressenti sur les graphiques de prises en masse, où même si les incertitudes de mesures ne permettent pas de tirer de nettes conclusions concernant l'effet d'un endommagement mécanique court terme sur les cinétiques de diffusion d'eau, l'endommagement réalisé à 30 MPa semble avoir un effet d'augmentation de la prise en masse légèrement plus important que les endommagements à de plus faibles pressions.

C'est pourquoi il faut rester vigilant sur les conclusions des essais d'endommagement mécanique réalisés et signaler que, même si une exposition court terme à de hautes pressions hydrostatiques (jusqu'à 30 MPa) n'engendre pas de changement notable de la valeur du module élastique et des

cinétiques de diffusion d'eau des mousses syntactiques, ces essais ne sont pas représentatifs des conditions de service réelles.

### 3.4.5 Influence du milieu de vieillissement

La Figure 61 présente les résultats de gravimétrie pour la mousse syntactique MS3 dans trois milieux de vieillissement différents : eau déionisée (80 °C), eau de mer (80 °C) et 90% d'humidité relative (80 °C).

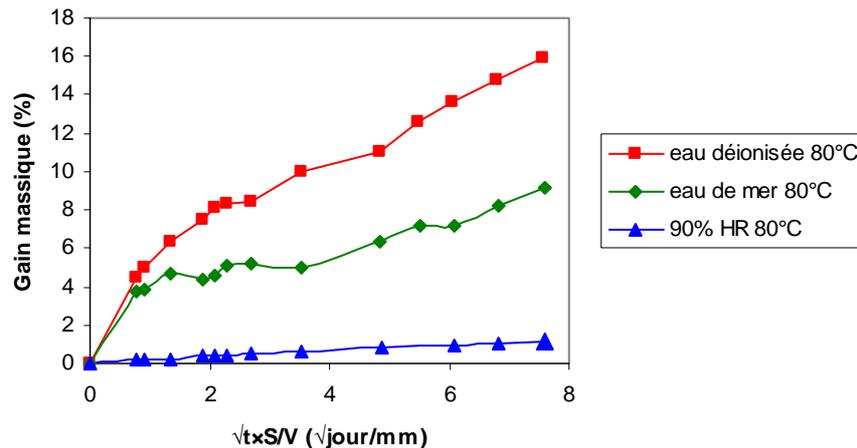


Figure 61 Gravimétrie de la mousse syntactique MS3  
Influence du milieu de vieillissement

D'une manière générale, on observe que la prise en masse de la mousse syntactique dans l'eau permutée est supérieure à la prise en masse dans l'eau de mer, elle-même supérieure à celle observée dans les conditions d'humidité relative. La différence de comportement entre l'eau déionisée et l'eau de mer a déjà été observée dans de nombreux travaux et est directement liée à la nature du matériau et à l'activité de l'eau (cf. §1.2.3.c de la partie 1).

En humidité relative, les valeurs de prises en masse des mousses syntactiques sont très en dessous de celles mesurées en milieu aqueux (eau déionisée ou eau de mer). Les valeurs obtenues dans 90% HR pour les mousses syntactiques semblent être proches de celles que l'on pourrait attendre pour la matrice polymère seule ( $\approx 1\%$  à la fin des essais). Une des explications serait que les mécanismes d'absorption de l'eau dans les composites sont différents suivant la nature du milieu d'exposition (moindre mouillage en phase vapeur qu'en phase liquide). Une autre hypothèse pourrait être que le verre ne subit l'étape de lixiviation qu'en présence d'eau liquide. Enfin, en milieu liquide, le remplissage des microsphères de verre pourrait également se faire par équilibrage des pressions partielles (entre l'extérieur et l'intérieur des sphères).

### 3.4.6 Étude d'échantillons bicouches

#### a) Objectif

Suite aux différences de comportement de prise en eau observées sur les mousses syntactiques exposées en HR ou immergées, il est apparu important de déterminer sous quelle forme l'eau arrive en contact des mousses syntactiques protégées par un top-coat dans un syntactique multicouches. Des échantillons dits "bicouches" ont été réalisés en encapsulant une mousse syntactique à matrice époxyde dans une résine époxyde-amine simulant un top-coat. Ces essais consistent à comparer les courbes de prises en eau dans deux milieux liquides (eau déionisée et eau de mer), où la couche d'époxyde en surface contrôle le flux de matière entrant.

Deux échantillons de mousse syntactique MS3 à matrice époxyde/anhydride ( $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$ ) ont été encapsulés de résine DGEBA MCDEA (EP2) puis vieillis en eau déionisée ou en eau de mer à  $80^\circ\text{C}$  et 1 bar. L'épaisseur du revêtement polymère EP2 se situe entre 2 et 2,5 mm, de sorte que les dimensions de chaque bicouche sont :  $54 \times 54 \times 8 \text{ mm}^3$ .

#### b) Résultats de vieillissement

Les courbes de prise en masse des échantillons bicouches en eau de mer et en eau déionisée sont représentées Figure 62. Les courbes de prises en masse de la résine EP2 (encapsulant la mousse syntactique MS3) sont également représentées.

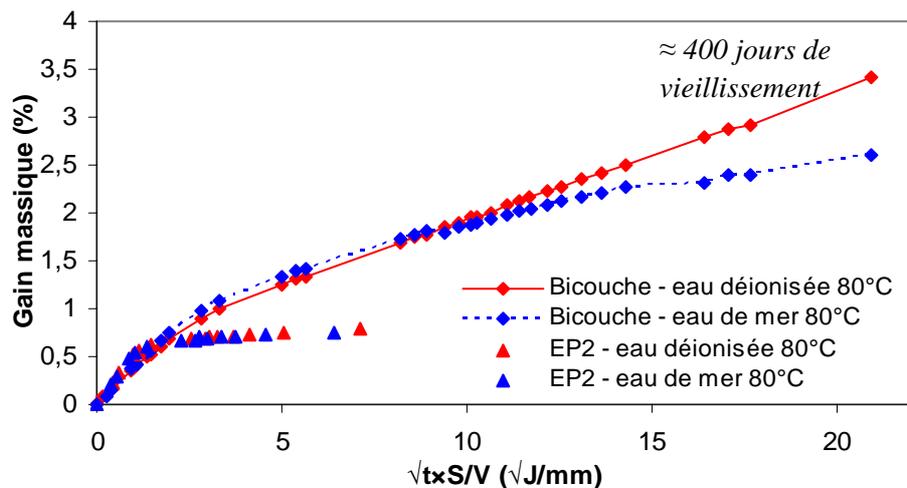


Figure 62 Courbes de prise en masse des échantillons bicouches et du polymère EP2 en eau de mer et en eau déionisée à  $80^\circ\text{C}$  et 1 bar

Les courbes gravimétriques du polymère massif EP2 et du bicouche sont au départ quasiment superposées. Puis, alors que la prise en masse de EP2 tend à se stabiliser aux alentours de 0,7%, la prise en masse des échantillons bicouches continue à augmenter.

La comparaison des courbes de prise en eau des bicouches permet de mettre en évidence deux phases distinctes :

- pendant les 200 premiers jours de vieillissement, les courbes de prise en masse dans les deux milieux aqueux sont quasiment superposées ;

- la prise en masse de l'échantillon bicouche vieilli en eau déionisée croît ensuite plus rapidement que celle de l'échantillon placé en eau de mer.

c) *Modélisation*

La prise en eau du bicouche a été simulée à partir des modèles de prise en eau de chaque matériau constitutif du bicouche. Les courbes gravimétriques obtenues lors des vieillissements à 80 °C dans l'eau déionisée et l'eau de mer ont permis de déterminer les paramètres de diffusion approchés de la résine époxyde EP2 ainsi que de la mousse syntactique MS3 constitutive du bicouche. Ces paramètres ont ensuite servi à alimenter un modèle numérique représentatif du bicouche étudié.

Pour la résine époxyde, le comportement de diffusion semble s'approcher d'un modèle fickien. Pour déterminer les paramètres de diffusion de la résine EP2, une routine d'optimisation basée sur une résolution par la méthode des moindres carrés a été développée dans Matlab®. Ce programme d'optimisation est détaillé en Annexe D. Ce code de calcul permet, à partir des solutions analytiques basées sur le modèle de Fick et des données expérimentales, de déterminer le coefficient de diffusion (le gain massique à saturation étant fixé au préalable). Les résultats obtenus pour la résine époxyde dans les deux milieux de vieillissement sont présentés Figure 63 et Tableau 16.

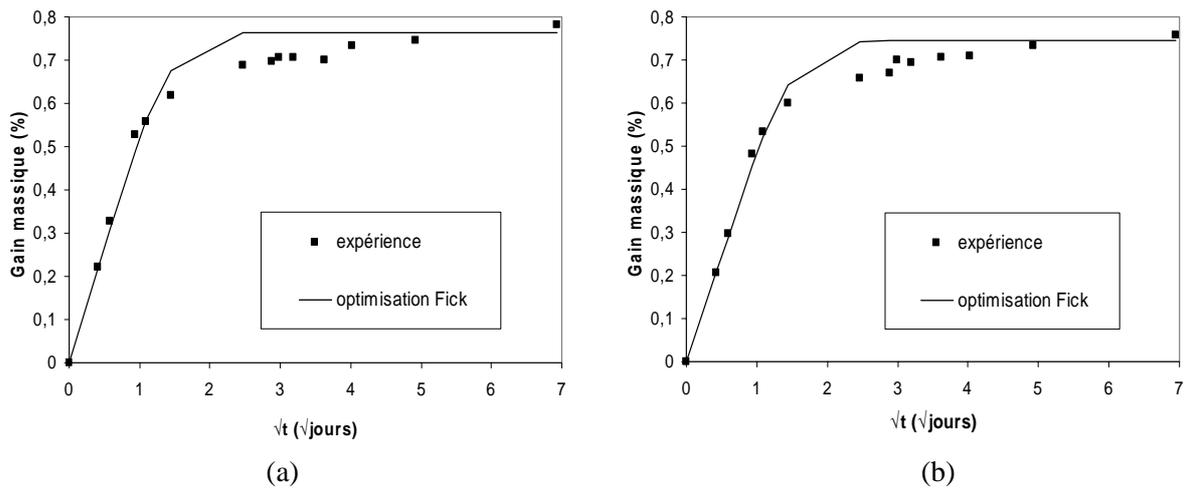


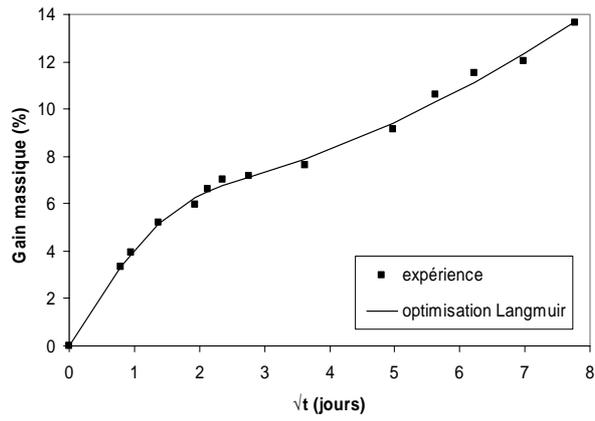
Figure 63 *Comparaison du gain massique expérimental et de la simulation basée sur le modèle de Fick - Polymère massif EP2*  
*Eau déionisée à 80 °C, 1 bar (a)*  
*Eau de mer à 80 °C, 1 bar (b)*

Tableau 16 Paramètres de diffusion du polymère massif EP2  
Eau déionisée et eau de mer à 80°C, 1 bar

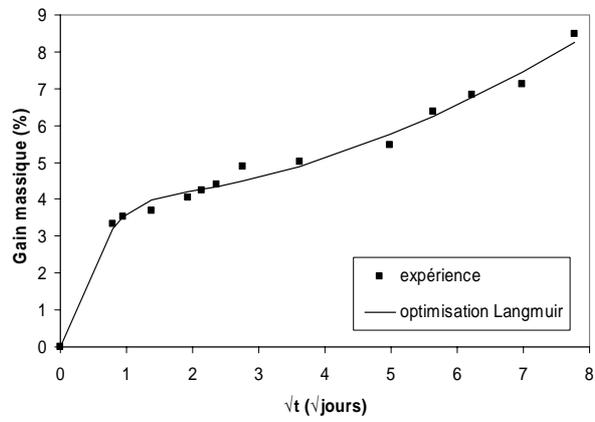
Milieu de vieillissement	Coefficient de diffusion $D_{\text{Fick}}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Gain massique à saturation (%)
Eau déionisée 80 °C, 1 bar	$4,38 \times 10^{-12}$	0,76
Eau de mer 80 °C, 1 bar	$3,92 \times 10^{-12}$	0,74

Signalons que ces coefficients de diffusion obtenus par optimisation sur le polymère EP2 sont proches des valeurs trouvées par Gimenez [81].

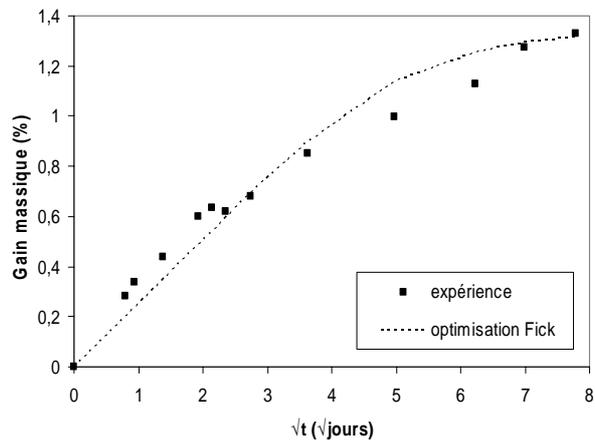
Bien que les mécanismes de diffusion soient complexes à appréhender dans le cas des mousses syntactiques, nous ferons l'hypothèse que les courbes de prises en masse de la mousse syntactique MS3 satisfont à la loi de Langmuir en milieu aqueux et au modèle de Fick en humidité relative (90% HR, 80 °C) dans les gammes de prise en eau considérées. Pour déterminer les paramètres de diffusion de Langmuir de la mousse syntactique, une seconde routine d'optimisation a été développée (Annexe D). Dans cette dernière, les gains massiques à saturation sont fixés à 45%. Ce gain massique correspond à la quantité maximale d'eau que peut absorber la mousse syntactique lorsque toutes les cavités des microsphères sont remplies d'eau. Les paramètres déterminés sont le coefficient de diffusion apparent ainsi que les coefficients  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats obtenus par le calcul sont présentés Figure 64 et Tableau 17.



(a)



(b)



(c)

Figure 64 Comparaison des gains massiques expérimentaux et simulés - MS3  
 Eau déionisée à 80 °C, 1 bar (a)  
 Eau de mer à 80 °C, 1 bar (b)  
 90 % d'humidité relative à 80 °C, 1 bar (c)

Tableau 17 Paramètres de diffusion de la mousse syntactique MS3  
Eau déionisée, eau de mer et 90% HR à 80 °C, 1 bar

Milieu de vieillissement	$D_{\text{Fick}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Gain massique à saturation (%)	$D_{\text{Langmuir}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Eau déionisée 80 °C, 1 bar	×	45,5 (fixé)	$6,78 \times 10^{-12}$	$4,16 \times 10^{-8}$	$2,93 \times 10^{-7}$
Eau de mer 80 °C, 1 bar	×	45,5 (fixé)	$1,98 \times 10^{-11}$	$2,08 \times 10^{-8}$	$2,81 \times 10^{-7}$
90% HR 80 °C, 1 bar	$7,39 \times 10^{-13}$	1,31	×	×	×

d) Résultats : comparaison expérience/simulation

En maillant la géométrie de chaque bicouche et en intégrant les caractéristiques de diffusion des deux matériaux dans Comsol Multiphysics<sup>®</sup>, il est alors possible de simuler la prise en eau des échantillons encapsulés dans les deux milieux de vieillissement et de les comparer aux valeurs expérimentales.

Pour vérifier si la mousse syntactique encapsulée de résine tend à se comporter comme en milieu aqueux ou en milieu à humidité relative contrôlée, les simulations de la diffusion d'eau au sein du bicouche sont basées sur les hypothèses suivantes :

- EP2 : diffusion fickienne avec les paramètres de diffusion déterminés respectivement pour chaque milieu aqueux (eau déionisée ou eau de mer).
- MS3 : diffusion de Langmuir avec les paramètres déterminés dans le milieu aqueux correspondant au milieu de vieillissement (eau déionisée/eau de mer), ou déterminés en humidité relative.

L'ensemble des résultats expérimentaux et des simulations numériques réalisées sous Comsol Multiphysics<sup>®</sup> (géométrie 3D) sont représentés Figure 65. Dans la légende du graphique, les résultats se rapportant à l'eau déionisée, à l'eau de mer ou à l'humidité relative sont respectivement indiqués par ED, EM et HR.

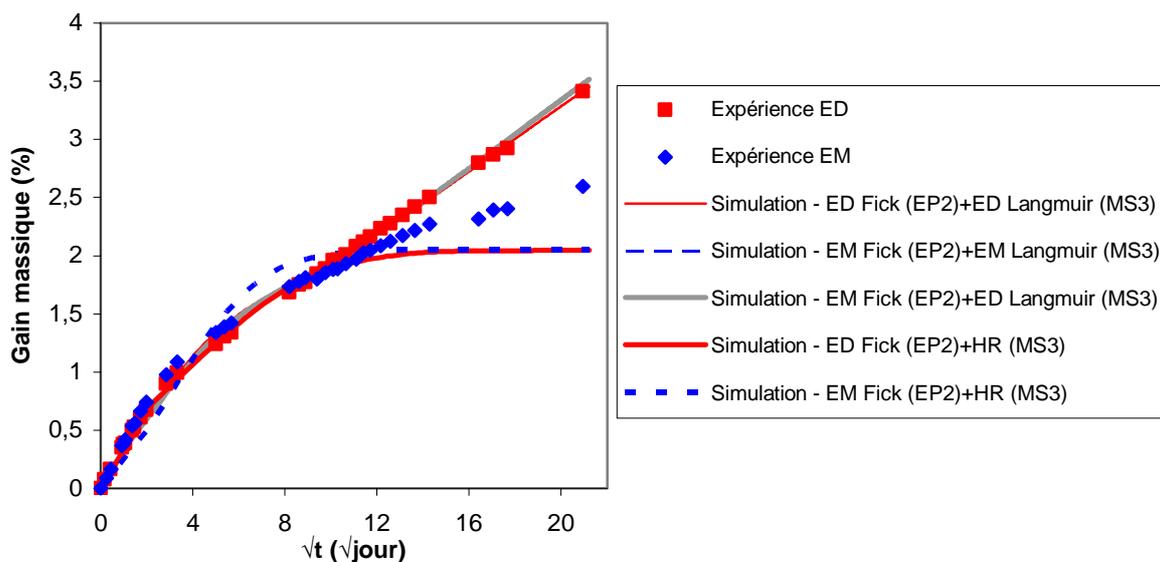


Figure 65 *Comparaison des gains massiques expérimentaux et simulés des échantillons bicouches (80 °C)*

Ces résultats mettent en évidence une très bonne concordance entre la courbe expérimentale obtenue à 80 °C dans l'eau déionisée et la simulation associée prenant en compte le comportement de type Langmuir de la mousse syntactique immergée en eau déionisée.

Pour l'essai en eau de mer, la courbe simulée sur le même modèle de comportement de la mousse syntactique s'écarte de manière significative de la courbe expérimentale. Ceci pourrait s'expliquer par les valeurs des coefficients de diffusion déterminés à partir des données sur un coupon de MS3 et de la routine d'optimisation. En effet, pour la routine d'optimisation, le gain massique d'eau à saturation est fixé à une même valeur pour les deux milieux de vieillissement, correspondant à la masse d'eau maximale absorbée lorsque toutes les cavités des microsphères sont remplies. En eau de mer, le palier de saturation peut cependant se trouver légèrement inférieur à cette valeur (milieu moins agressif que l'eau déionisée), entraînant une certaine erreur dans les valeurs optimisées des paramètres de diffusion et donc de la même manière des résultats de simulation. Rappelons que l'effet de surface sur les courbes de diffusion de la mousse syntactique n'a pas été pris en compte dans cette étude, ce qui peut également conduire à une certaine erreur sur les paramètres de diffusion optimisés.

Les simulations fickiennes alimentées pour les mousses syntactiques par les résultats obtenus en humidité relative sont très éloignées des courbes expérimentales, ce qui conforte l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion non fickien des molécules d'eau au sein de la mousse syntactique encapsulée.

## 3.5 Bilan

### 3.5.1 Remarques générales

Ce chapitre dresse un récapitulatif des différentes propriétés thermiques, mécaniques ou encore de diffusion d'eau obtenues sur les coupons des divers matériaux étudiés, en particulier celles des trois mousses syntactiques choisies.

Des essais de compression hydrostatique ont été réalisés sur des blocs de mousse syntactique puis sur une tranche du prototype industriel autour duquel s'articuleront les essais sur structures. Ils mettent en évidence une nette différence de comportement entre ces deux types de géométrie, probablement révélatrice de la non homogénéité de la répartition des champs de contraintes dans le revêtement multicouches.

Comme rapporté dans la littérature, l'ensemble des essais a également permis de mettre en évidence le comportement atypique des mousses syntactiques dans de nombreux cas de figure, en particulier à travers les essais de vieillissement. La diffusion de l'eau au sein des mousses syntactiques ne suit pas la loi de Fick classiquement utilisée pour les polymères massifs. Un autre modèle de diffusion devra ainsi être considéré pour rendre compte le plus précisément possible du comportement long terme des mousses syntactiques, par exemple un modèle de type Langmuir, ou encore un modèle de diffusion à trois phases [19].

Enfin, rappelons que l'ensemble des données expérimentales obtenues serviront dans un premier temps à alimenter le modèle numérique thermomécanique court terme, puis à proposer en perspective un modèle long terme en intégrant les propriétés de diffusion d'eau des différents matériaux constitutifs du système isolant considéré.

### 3.5.2 Propriétés thermomécaniques retenues pour la modélisation

Suite aux différents essais de caractérisation des matériaux constitutifs du système d'isolation multicouches industriel, les valeurs thermiques, mécaniques et thermomécaniques retenues pour la modélisation sont résumées dans le Tableau 18 et le Tableau 19.

Les valeurs de conductivité thermique et de capacité calorifique de la mousse syntactique MS1 ont été déterminées expérimentalement au préalable pour différentes températures (cf. §2.3.2.b et 3.2.2). Sur l'intervalle de température qui concerne notre étude (entre 10 et 100 °C), les évolutions des propriétés thermiques de MS1 seront considérées comme linéaires croissantes en fonction de la température. Ainsi, nous avons pris soin d'intégrer dans le modèle numérique les relations linéaires suivantes :

$$\lambda = 10^{-4} T + 0,165 \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (58)$$

$$Cp = 6,26T + 1506,6 \quad (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (59)$$

De la même manière, le module d'élasticité de la mousse syntactique MS1 diminue linéairement en fonction de la température ; nous considérerons donc la relation suivante :

$$E = -0,94 \times 10^{-3} T + 1,1 \quad (\text{GPa}) \quad (60)$$

Tableau 18 *Propriétés thermiques des matériaux*

Matériau	Conductivité thermique à 20 °C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité calorifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Acier de la conduite isolée	45	475
Époxyde primaire	0,3	2000
PP adhésif	0,22	2090
PP massif	0,22	2000
PP syntactique	$\lambda = 10^{-4}T + 0,165$	$Cp = 6,26T + 1506,6$
Acier/bouchon métallique - APX4	19	460
PTFE/bouchon isolant	0,24	1050

Tableau 19 *Propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux*

Matériau	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité (GPa)	Coefficient de Poisson	Coefficient de dilatation thermique moyen (entre 10 et 100 °C) (°C <sup>-1</sup> )
Acier de la conduite isolée	7850	164	0,33	$1 \times 10^{-5}$
Époxyde primaire	1200	3	0,4	$5,3 \times 10^{-5}$
PP adhésif	900	1,3	0,4	$1,6 \times 10^{-4}$
PP massif	900	1,3	0,4	$1,6 \times 10^{-4}$
PP syntactique	640	$E = -0,94 \times 10^{-3}T + 1,1$	0,32	$5 \times 10^{-5}$
Acier/bouchon métallique - APX4	7700	211	0,33	$1 \times 10^{-5}$
PTFE/bouchon isolant	2200	0,4	0,46	$1,3 \times 10^{-4}$

**Remarque :**

Nous avons choisi de ne présenter ici que les données expérimentales alimentant le modèle numérique thermomécanique développé pour étudier le comportement des structures industrielles testées. Pour rendre compte du comportement long terme des matériaux, ce modèle devra ensuite être complété pour intégrer la prise en eau des différents matériaux et ses effets sur les propriétés thermomécaniques. Ce point sera abordé dans le cinquième chapitre du manuscrit où nous proposerons une première approche pour prendre en compte le comportement long terme en introduisant les résultats des essais de vieillissement.

## 4. ESSAIS SUR PROTOTYPES ET MODELISATION NUMERIQUE

Pour l'ensemble des essais sur structures, deux viroles industrielles ont été successivement testées. Avant de placer les structures instrumentées en milieu aqueux, quelques essais ont été réalisés au préalable à l'air libre pour vérifier le câblage, les connections électriques ainsi que la cohérence des mesures expérimentales obtenues (températures et flux thermiques). Le premier prototype instrumenté a été testé dans le bac d'eau douce (décrit au paragraphe 2.3.2), puis en pression dans le caisson hyperbare suivant un premier protocole d'essai. Par la suite, une seconde virole instrumentée a été testée dans la cuve d'eau douce puis en caisson hyperbare suivant un second programme d'essai, ceci afin d'étudier différents cycles thermomécaniques et de voir leur influence sur les propriétés thermiques des prototypes. L'instrumentation a également évolué entre le prototype n°1 et le prototype n°2. Le déroulement des différentes séquences de chaque essai est détaillé dans la suite de ce chapitre.

Rappelons que ces essais sur prototypes ont pour objectifs :

- d'acquérir des données expérimentales sur le comportement thermique de structures industrielles isolées dans les conditions d'exploitation en grande profondeur ;
- d'évaluer les performances thermiques d'un système d'isolation thermique multicouche soumis à différents gradients thermiques et différentes pressions hydrostatiques ;
- de vérifier la validité du modèle numérique thermomécanique développé (alimenté par les essais coupons).

### 4.1 Présentation des résultats : prototype n°1

#### 4.1.1 Essais dans le bac d'eau douce

##### a) Points de mesures

L'emplacement des différents capteurs utilisés lors des essais réalisés dans la cuve d'eau douce est représenté Figure 66.

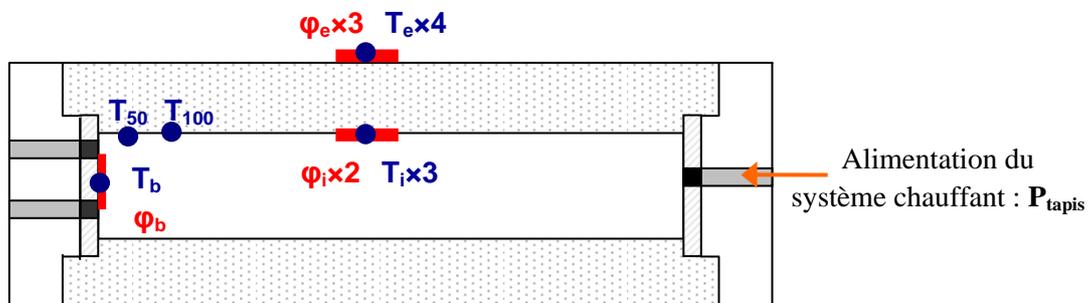


Figure 66 Emplacement des capteurs pour les essais dans le bac d'eau douce - Prototype n°1

- Températures

- $T_i$  : température de la surface interne du tube métallique au centre de la structure - 3 mesures aux angles  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $240^\circ$  ;
- $T_e$  : température de la surface extérieure du revêtement isolant - 4 mesures voisines à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_b$  : température au centre de l'un des bouchons métalliques - 1 mesure ;
- $T_{100}$  : température interne du tube à 100 mm du bouchon métallique - 1 mesure à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_{50}$  : température interne du tube à 50 mm du bouchon métallique - 1 mesure à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_{\text{eau bac}}$  : température de l'eau du bac - 1 mesure.

- Flux thermiques

- $P_{\text{tapis}}$  : puissance émise par le tapis chauffant ;
- $\varphi_i$  : densité de flux thermique au centre de la surface intérieure du tube acier - 2 mesures (fluxmètre souple circulaire + fluxmètre rigide rectangulaire) ;
- $\varphi_e$  : densité de flux thermique au centre de la surface extérieure du revêtement isolant - 3 mesures (fluxmètre extérieur n°1) ;
- $\varphi_b$  : densité de flux thermique au centre d'un des bouchons métalliques - 1 mesure (fluxmètre rigide rectangulaire).

b) *Programmes des essais*

Ces premiers essais sous 1 bar ont pour but d'évaluer les performances thermiques du système d'isolation multicouches soumis à différents gradients thermiques au sein de son épaisseur. Pour cela, nous étudierons successivement deux puissances de chauffe. Le déroulement de la séquence d'essais réalisés dans le bac d'eau douce est décrit à la Figure 67.

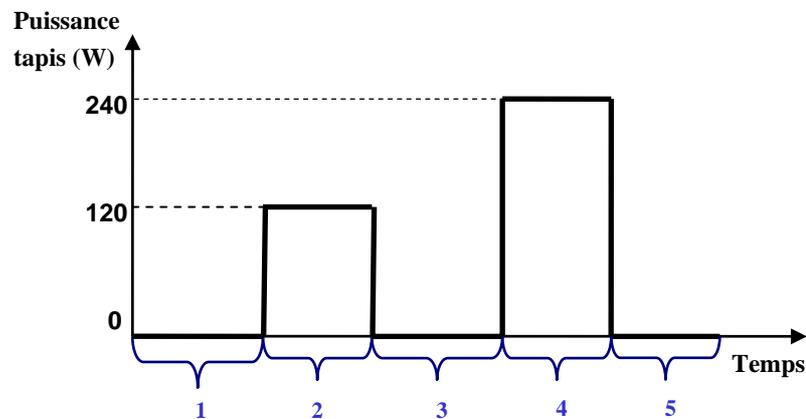


Figure 67 Déroulement des essais réalisés dans le bac d'eau douce sur le prototype n°1

- 1) stabilisation de la structure à la température de l'eau du bac ;
- 2) alimentation du système chauffant à la puissance de 120 W ;
- 3) une fois l'état stationnaire atteint, l'alimentation du système chauffant est coupée afin d'étudier la phase de refroidissement ;
- 4) puissance du tapis chauffant fixée à 240 W et étude des régimes transitoire et stationnaire ;
- 5) étape de refroidissement de la structure.

### **Remarque :**

Précisons qu'un essai préliminaire a également été réalisé dans la cuve d'eau douce pour une puissance de chauffe de 95 W. Ce premier essai a permis de vérifier le câblage, les connections électriques et le bon fonctionnement des capteurs. Les résultats obtenus au cours de cet essai ne seront pas présentés plus en détail dans ce chapitre.

## **4.1.2 Essais en caisson hyperbare**

### *a) Points de mesure*

L'emplacement des différents capteurs utilisés lors des essais en caisson hyperbare est représenté Figure 68.

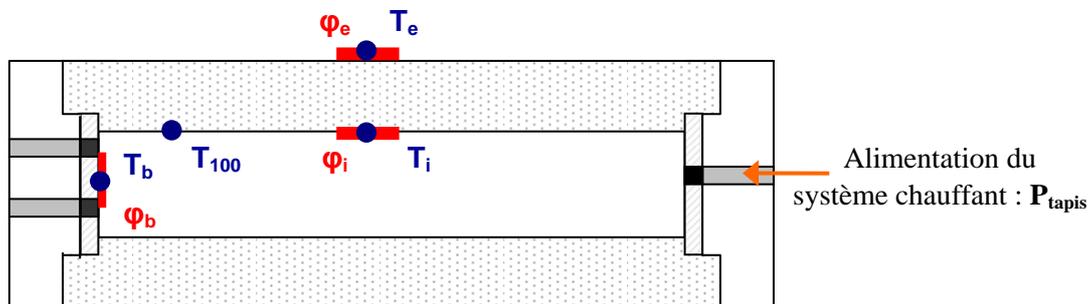


Figure 68 Emplacement des capteurs pour les essais en caisson hyperbare - Prototype n°1

Comme nous l'avons déjà précisé précédemment, le nombre de capteurs a été limité pour les essais sous pression par le nombre de connecteurs disponibles en sortie du caisson hyperbare. Nous avons finalement choisi pour chaque mesure de température et de densité surfacique de flux thermique de n'utiliser alors qu'un seul capteur par point de mesure et de s'affranchir de la mesure de  $T_{50}$ .

#### • Températures

- $T_i$  : température de la surface interne du tube métallique au centre de la structure ;
- $T_e$  : température de la surface extérieure du revêtement isolant ;
- $T_b$  : température au centre de l'un des bouchons métalliques ;
- $T_{100}$  : température interne du tube à 100 mm du bouchon métallique à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_{\text{eau caisson}}$  : température de l'eau du caisson.

#### • Flux thermiques

- $P_{\text{tapis}}$  : puissance émise par le tapis chauffant ;
- $\varphi_i$  : densité de flux thermique au centre de la surface intérieure du tube acier (fluxmètre souple circulaire) ;
- $\varphi_e$  : densité de flux thermique au centre de la surface extérieure du revêtement isolant - 1 ou 2 mesures (fluxmètre extérieur n°1 ou n°2 suivant la pression) ;
- $\varphi_b$  : densité de flux thermique au centre d'un des bouchons métalliques (fluxmètre rigide rectangulaire).

b) Programmes des essais

Ces premières séquences d'essais réalisées en caisson hyperbare ont pour objectifs d'étudier :

- l'effet de l'augmentation de la pression sur le régime permanent ;
- le régime transitoire en faisant varier la puissance de chauffe et en maintenant la pression hydrostatique constante ;
- le refroidissement à une pression très élevée (300 bar).

Les différentes séquences d'essais réalisées en caisson hyperbare sur la première virole instrumentée sont schématiquement détaillées Figure 69.

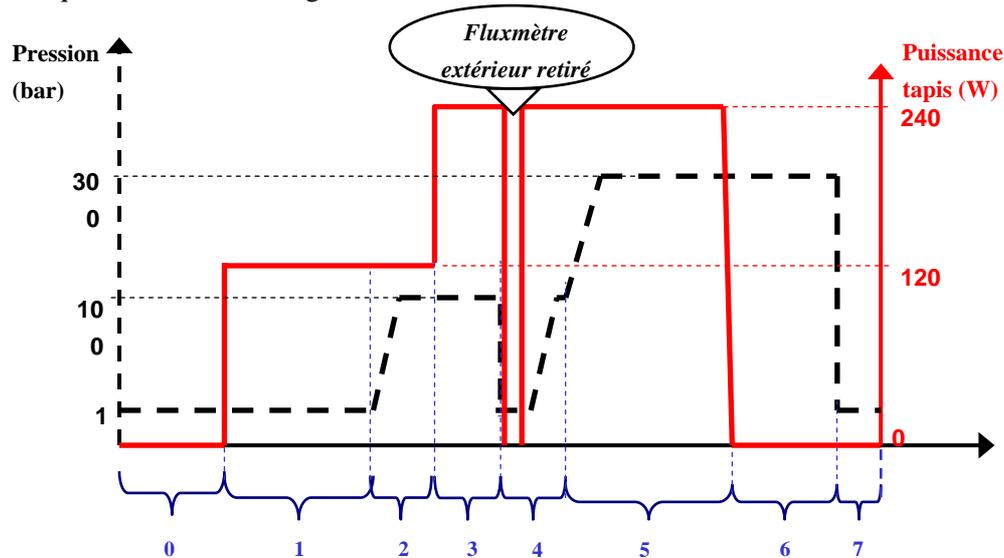


Figure 69 Déroulement des essais en caisson réalisés sur le prototype n°1

Avec :

- 0) Stabilisation de la structure à la température de l'eau du caisson (environ 15 °C).
- 1) Une fois la température de l'ensemble stabilisée, une première étape de chauffe débute avec l'alimentation en puissance (120 W) du tapis chauffant. Cet essai se fait sans pression additionnelle.
- 2) Lorsque le régime stationnaire en température est atteint, on augmente la pression hydrostatique à l'intérieur du caisson jusqu'à 100 bar avec une vitesse de 3 bar.min<sup>-1</sup>.
- 3) Après 1h40 de stabilisation, la puissance du tapis chauffant est doublée (240 W), la pression hydrostatique étant toujours maintenue à 100 bar.
- 4) Une fois le régime stationnaire atteint, on procède à l'enlèvement du fluxmètre extérieur (n°1), son fonctionnement sous des pressions supérieures à 100 bar n'étant pas garanti par le fournisseur. Dans la suite de cet essai en caisson, seuls les flux thermiques intérieurs et les températures intérieures et extérieures sont enregistrés. Une fois le fluxmètre extérieur enlevé, le prototype est replacé en caisson, à la même puissance de chauffe, puis on augmente la pression hydrostatique jusqu'à 300 bar.
- 5) On augmente la pression hydrostatique jusqu'à 300 bar.
- 6) Le régime stationnaire atteint, l'alimentation du tapis chauffant est alors stoppée pour enregistrer l'étape de refroidissement du prototype à 300 bar.
- 7) Enfin, la pression est ramenée à 1 bar et le prototype est extrait du caisson.

### 4.1.3 Résultats : comparaison des courbes de températures expérimentales et simulées

a) Sans pression additionnelle

- Détermination du coefficient d'échange convectif extérieur

Le coefficient d'échange convectif entre la paroi cylindrique et l'eau extérieure est calculé au moyen d'une méthode de calcul développée dans [21] et basée sur les propriétés du fluide extérieur (température, masse volumique, viscosité dynamique...) ainsi que sur la géométrie et l'orientation (horizontale ou verticale) de la structure. Le détail des calculs est présenté en Annexe F. Les résultats obtenus pour les essais dans le bac d'eau douce à partir de corrélations de la littérature sont représentés Figure 70. Précisons que seuls les résultats obtenus durant les étapes de chauffe (alimentation du tapis chauffant à une puissance fixée) sont ici présentés. Ces essais réalisés en cuve d'eau douce peuvent se décomposer en deux phases principales, définies par :

- Étape 1 : 120 W, 1 bar ;
- Étape 2 : 240 W, 1 bar.

On peut remarquer vers la fin de chaque essai une stabilisation de la valeur du coefficient de transfert convectif qui est directement liée à l'installation du régime stationnaire en température.

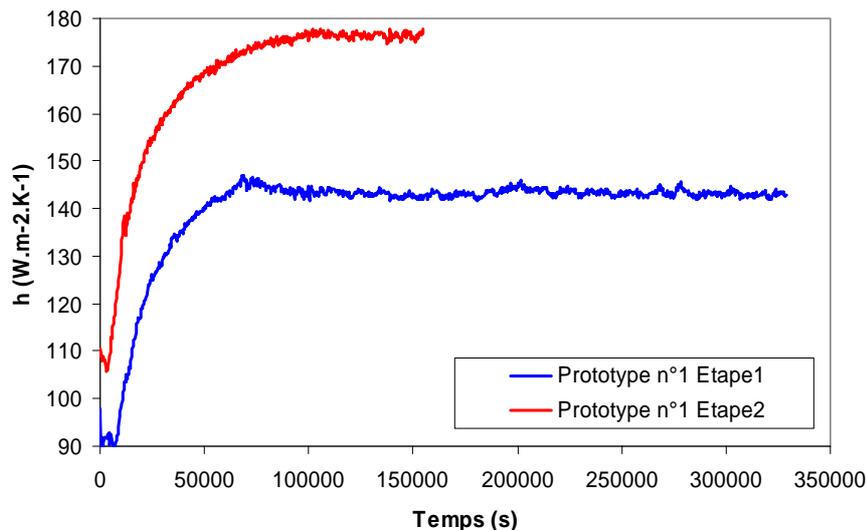


Figure 70 Évolution des coefficients de transfert convectif - Corrélations de la littérature  
Essais réalisés dans le bac d'eau douce sur le prototype n°1

Le coefficient d'échange convectif  $h$  peut également se calculer à partir de la loi de Newton [21, 98] :

$$\Phi = hS(T_f - T_p) \quad (61)$$

Avec :

- S : surface soumise à la convection
- $\Phi$  : flux thermique traversant la surface S
- $T_f$  : température de mélange du fluide
- $T_p$  : température de la paroi

Dans ce cas, nous exploitons les températures du fluide et de la surface extérieure du revêtement, ainsi que la densité surfacique de flux thermique traversant la surface extérieure du revêtement isolant ont été mesurées tout au long des essais. La Figure 71 présente l'évolution de ce coefficient  $h$  calculé via cette méthode.

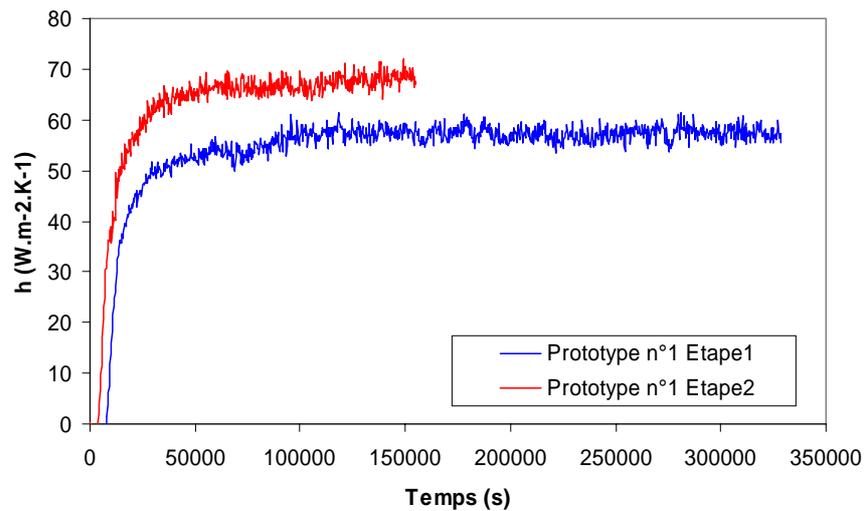


Figure 71 *Évolution des coefficients de transfert convectif - Loi de Newton*  
*Essais réalisés dans le bac d'eau douce sur le prototype n°1*

Ces résultats montrent que les valeurs obtenues par la loi de Newton sont nettement inférieures à celles calculées par les corrélations de la littérature. Pour tenter d'apporter quelques éléments de réponse à ces écarts, il est important de signaler les points suivants :

- les corrélations de la littérature se basent sur des propriétés physiques de l'eau déterminées pour des valeurs moyennes de température. Malgré toutes les précautions expérimentales, la température de l'eau peut ne pas être totalement homogène dans l'ensemble de la cuve ou du caisson, ce qui peut introduire une erreur dans l'évaluation des propriétés du fluide ;
- la loi de Newton se base sur trois paramètres expérimentaux ( $T_p$ ,  $T_f$  et la densité de flux thermique extérieur) entachés d'erreurs de mesure liées aux précisions des différents capteurs ;
- un éventuel mauvais contact entre le fluxmètre et la surface extérieure du revêtement peut également induire une erreur de mesure supplémentaire.

Ces quelques remarques mettent en évidence toute la difficulté expérimentale de la détermination du coefficient d'échange convectif. Précisons également que la valeur de  $h$  est déterminée à partir des mesures expérimentales (températures, flux thermique) dans le plan central du prototype, ce qui n'est pas représentatif de l'ensemble de la structure. La valeur introduite dans le modèle sera donc une valeur approximative moyenne non représentative de l'ensemble de la structure.

Étant donné que nous ne disposons pas des valeurs de flux thermique extérieur pour toutes les conditions d'essai, notamment pour en caisson hyperbare pour le prototype n°1, nous nous baserons finalement sur les corrélations de la littérature pour la détermination du coefficient de transfert convectif. Pour chaque condition d'essai, nous choisirons donc d'introduire dans le modèle la valeur moyenne des coefficients calculés à partir des corrélations de la littérature.

- Mesure expérimentale des flux thermiques

Avant de présenter les courbes des flux thermiques intérieur, extérieur et axial (dans l'axe du prototype), rappelons que les valeurs mesurées expérimentalement sont des densités surfaciques de

flux (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Pour le calcul des puissances, ou flux thermiques (en W), nous avons considéré les surfaces suivantes :

- $S_{\text{intérieure}}$  : surface intérieure du tube acier chauffé par le tapis ; basée sur le rayon intérieur du tube métallique et la longueur du tapis (1 m).
- $S_{\text{extérieure}}$  : surface extérieure du revêtement isolant ; basée sur le rayon extérieur de la conduite isolée et la longueur de 1 m.
- $S_{\text{bouchon}}$  : surface du bouchon métallique (disque) ; basée sur le rayon du bouchon métallique.

La Figure 72 représente les courbes de flux thermiques mesurés au cours des deux phases d'essais du premier prototype testé dans la cuve d'eau douce. Le temps initial ( $t=0$ ) représenté sur les graphes correspond au début de l'alimentation du tapis chauffant.

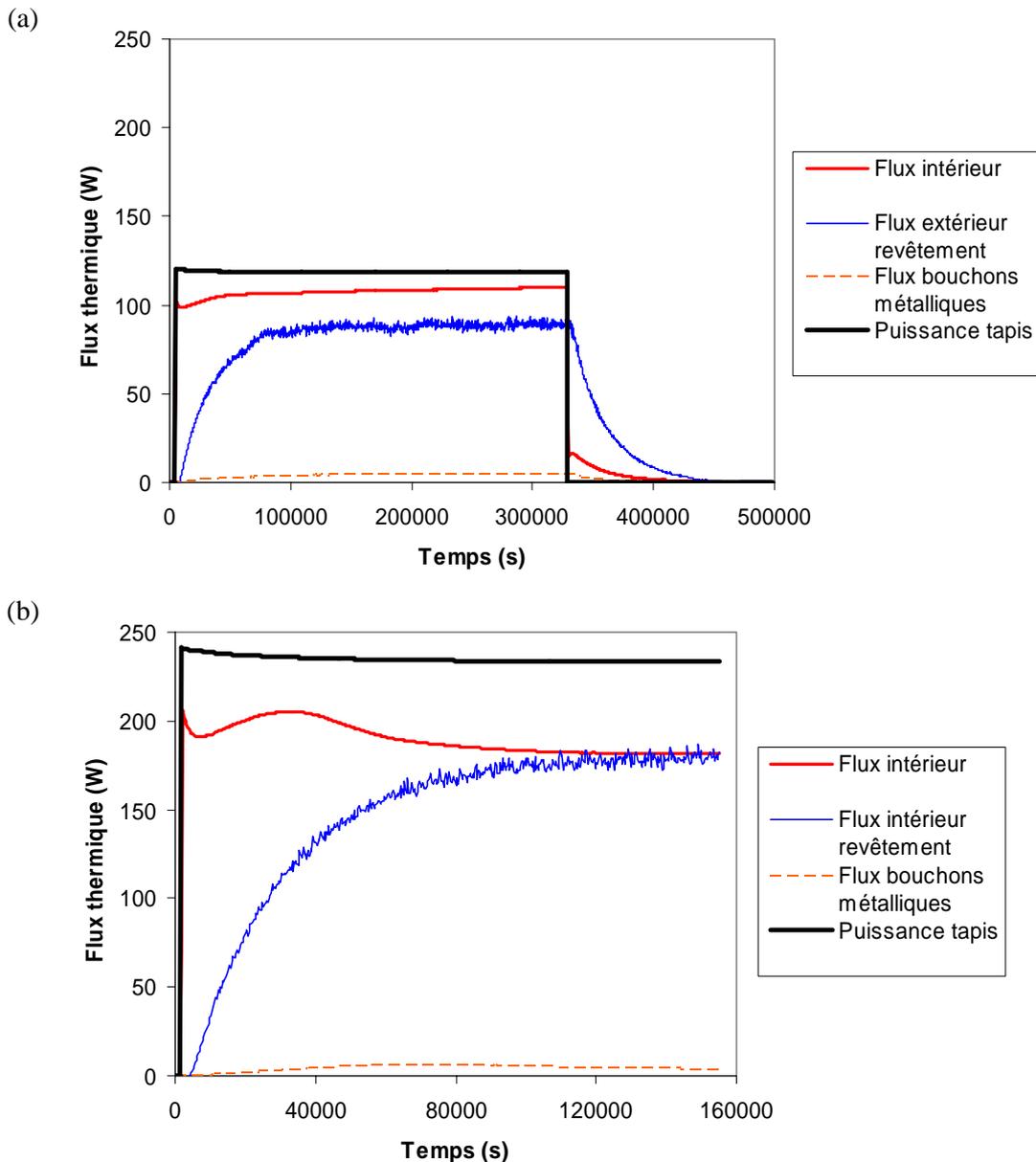


Figure 72 Comparaison puissance du tapis Représentation des flux thermiques au cours du temps  
 Prototype n°1 : 1 bar, 120 W (a) et 240 W (b)

Pour la première étape de l'essai (puissance de chauffe de 120 W), les valeurs expérimentales du flux thermique intérieur (environ 110 W) sont de l'ordre de la puissance du tapis chauffant même si légèrement inférieures. L'écart d'environ 10% s'explique par le fait que la puissance du tapis alimente non seulement le flux radial intérieur de la conduite métallique, le flux axial jusqu'aux extrémités de la conduite ("angles morts") mais aussi l'intérieur de la structure (baudruche silicone, tube de maintien en polyamide et convection naturelle intérieure).

Lors de la seconde étape de l'essai sans pression additionnelle (240 W), on remarque cette fois un écart plus marqué (environ 25%) entre les valeurs expérimentales du flux intérieur (aux alentours de 180 W seulement) et la puissance de chauffe du tapis, ce dès le début de l'étape. Ceci pourrait s'expliquer par une moins bonne tenue du fluxmètre à de hautes températures entraînant ainsi une diminution dans la sensibilité des mesures expérimentales. Les valeurs mesurées par le fluxmètre interne tendent également à décroître tout au long de l'essai. Ces écarts de valeurs et la non stabilité du flux mesuré s'expliquent a priori par un mauvais contact entre le fluxmètre et la surface intérieure de la conduite métallique (baudruche silicone légèrement dégonflée ou elle-même en mauvais contact avec le fluxmètre). Le dispositif expérimental sera amélioré sur ce point dans le prototype n°2.

Le flux thermique mesuré sur la surface extérieure du revêtement se situe en régime stationnaire aux alentours de 85 W pour une puissance de chauffe intérieure de 120 W et vers 170 W lorsque la puissance du tapis est fixée à 240 W. Le rapport entre les puissances extérieures mesurées est donc identique à celui des puissances de chauffe imposées à la structure.

Le Tableau 20 présente le bilan thermique global de la structure en régime stationnaire. Nous introduirons pour toute la suite de cette étude le paramètre  $\Phi_{\text{modèle}}$  correspondant à la différence de flux thermique entre la puissance du tapis chauffant et les pertes aux bouchons (flux thermique sortant des deux bouchons métalliques).

Tableau 20 *Bilan thermique global en régime stationnaire*  
*Prototype n°1 dans la cuve d'eau douce*

Prototype	Pression (bar)	Puissance tapis chauffant (W)	Flux thermique intérieur mesuré (W)	Flux thermique des deux bouchons intérieur mesuré (W)	Flux thermique extérieur mesuré (W)	$\Phi_{\text{modèle}}$ calculé (W)
N°1	1	120	107,3	4,5	89	115,5
N°1	1	240	180	4	180,2	236

On peut s'apercevoir que la somme des flux extérieurs en régime stationnaire est pour ces deux essais inférieure à la puissance de chauffe imposée. Cet écart est en partie dû aux pertes thermiques non prises en compte dans ce bilan thermique (surfaces autour du bouchon métallique et aux extrémités de la conduite isolée non considérées dans les calculs). Les valeurs de flux traversant les bouchons métalliques semblent également très faibles. Ainsi, la valeur obtenue à 240 W est inférieure à celle mesurée lors de l'essai à 120 W, ce qui ne semble pas cohérent. On peut alors supposer que le fluxmètre n'est pas en bon contact avec la surface métallique, ou est endommagé suite aux différents essais réalisés au préalable sur le prototype n°1, ce qui pourrait expliquer ces valeurs très faibles.

- Comparaison expérience/modèle

Rappelons que les hypothèses du modèle numérique (géométrie, phénomènes physiques, etc.), ainsi que les propriétés thermophysiques des matériaux introduites dans le modèle ont été présentées au préalable (§ 2.3.4.b et 3.5.2).

En introduisant dans le modèle numérique les conditions aux limites et les conditions initiales (températures expérimentales), nous avons simulé le comportement thermomécanique de la structure pour chaque condition d'essai. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 21. Pour alimenter la condition limite du flux de chaleur apporté par le tapis, nous avons introduit la valeur de la densité de flux associée au flux  $\Phi$  issue du bilan thermique et rapporté à la surface intérieure (environ  $0,57 \text{ m}^2$ ). Les profils expérimentaux et simulés des températures intérieures et extérieures du premier prototype testé sont représentés Figure 74.

Tableau 21 *Récapitulatif des valeurs des conditions aux limites et des conditions initiales introduites dans le modèle*

Étape	Densité de flux thermique intérieur ( $\text{W.m}^{-2}$ )	Température initiale du prototype ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température de l'eau ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coefficient moyen de convection thermique extérieure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
1	201	16,3	17	143
2	411	19,3	19,3	176

Un exemple des résultats de la simulation donnant la répartition des températures en régime stationnaire au sein de la structure est donné Figure 73 (Prototype n°1 : 1 bar 120 W).

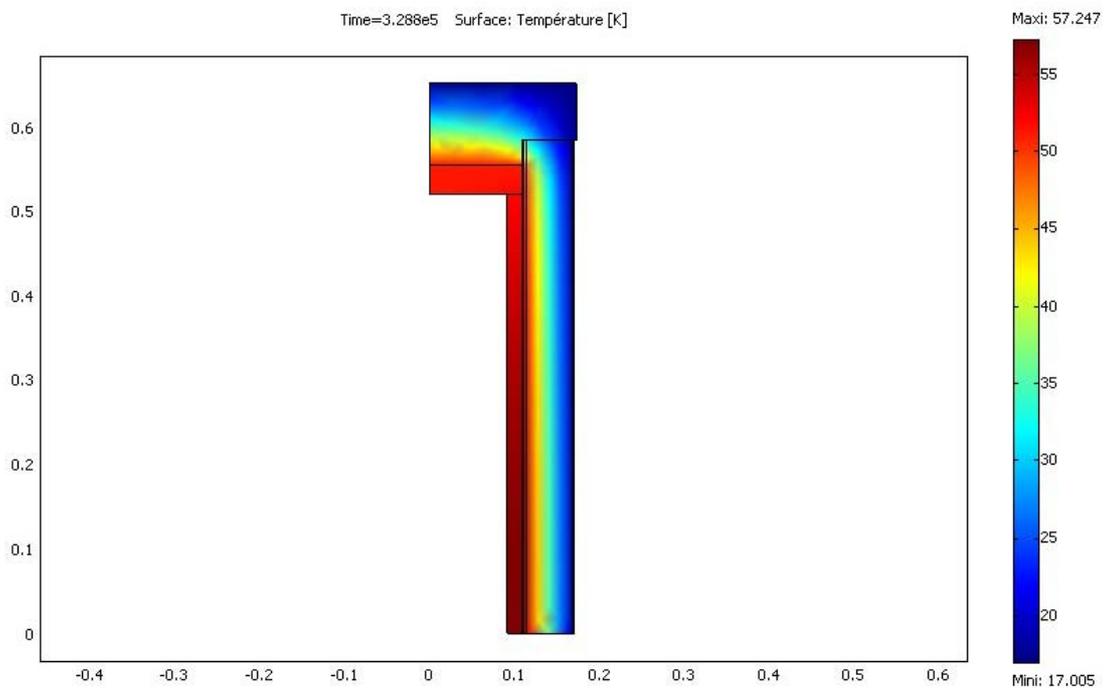


Figure 73 *Répartition de la température au sein de la structure en régime stationnaire (résultats de la simulation sous Comsol Multiphysics® : 1 bar, 120 W)*

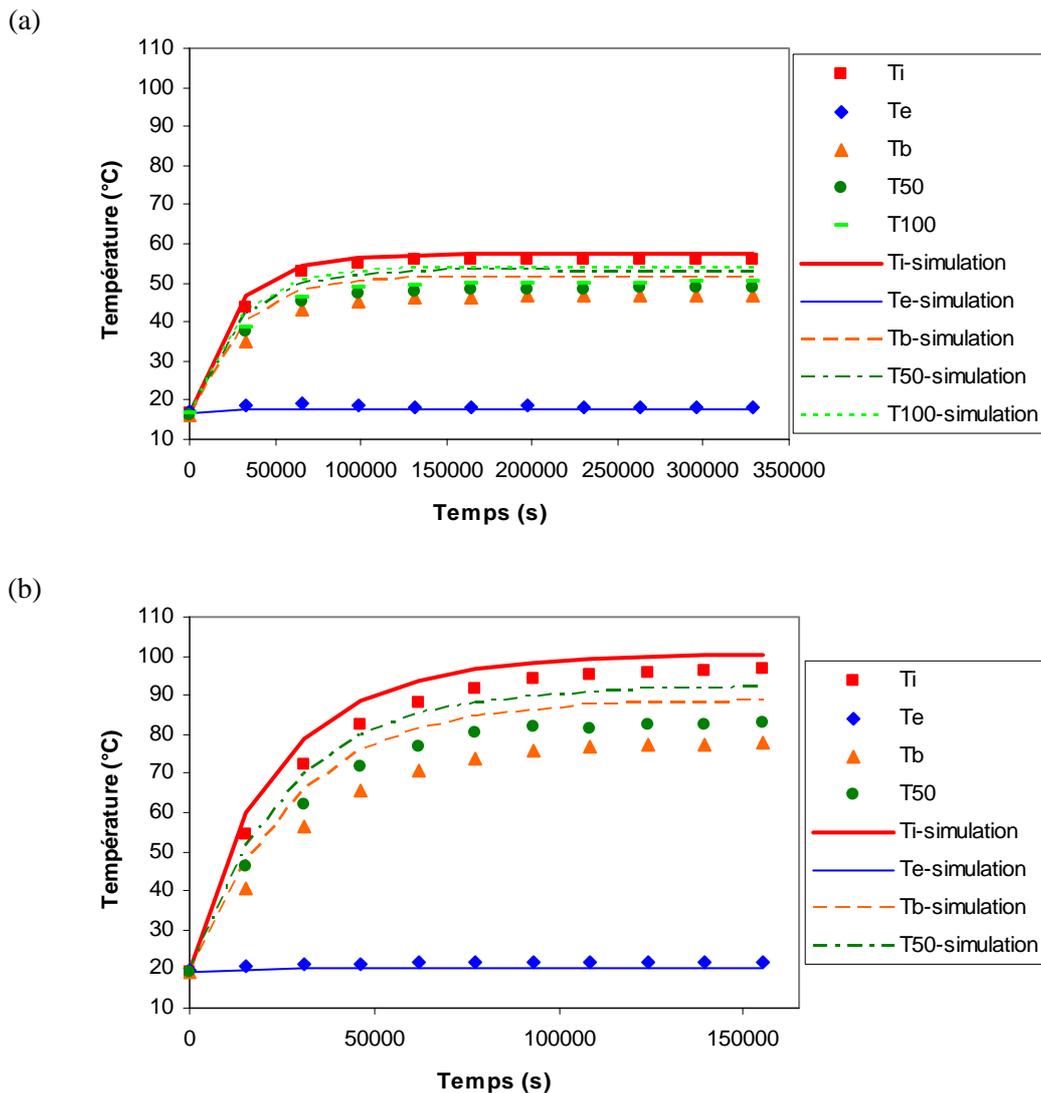


Figure 74 Comparaison des températures expérimentales avec les résultats du modèle - Prototype n°1  
Puissance du tapis : 120 W (a) et 240 W (b)

Ces premiers résultats de modélisation montrent une bonne concordance entre les températures  $T_i$  et  $T_e$  mesurées au cours des essais et issues de la simulation numérique (écart  $< 4\text{ °C}$  soit  $\approx 4\%$ ). Les valeurs simulées au voisinage des bouchons sont supérieures aux valeurs mesurées d'environ  $10\text{ °C}$  (soit environ 10% d'écart) et montrent que les pertes aux bouchons sont sous-estimées par les fluxmètres, une partie du flux thermique passant sans doute par conduction dans l'acier et n'étant pas prise en compte par le fluxmètre. Le dispositif expérimental sera amélioré sur ce point également sur le prototype n°2.

b) Sous pression hydrostatique.

- Détermination du coefficient d'échange convectif extérieur

Dans les essais réalisés en caisson hyperbare, le prototype industriel est placé à la verticale contrairement aux essais réalisés dans le bac d'eau douce. Dans ce cas, le coefficient d'échange

convectif entre la paroi cylindrique et l'eau extérieure est calculé au moyen d'une méthode de calcul similaire à celle utilisée dans les essais précédents avec une corrélation adaptée (Annexe F).

Pour tenter de faciliter la compréhension des différentes séquences d'essai réalisées, nous adopterons les notations suivantes pour les essais en caisson hyperbare réalisés sur le prototype n° 1 :

- Étape 1 : 120 W, 1 bar ;
- Étape 2 : 120 W, montée à 100 bar et stabilisation 1h ;
- Étape 3 : 240 W, 100 bar ;
- Étape 4 : fluxmètre externe retiré ;
- Étape 5 : 240 W, 300 bar.

Les coefficients de transferts convectifs calculés durant les différentes phases des essais sont représentés Figure 75. Comme pour les essais précédents, nous alimenterons le modèle par la valeur moyenne du coefficient de transfert convectif obtenue pour chaque condition d'essai.

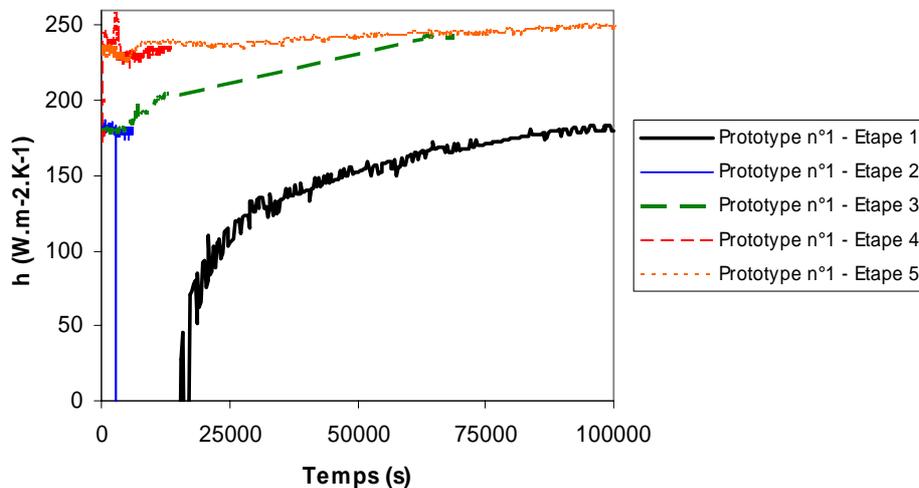


Figure 75 *Évolution des coefficients de transfert convectif  
Essais réalisés dans le caisson hyperbare sur le prototype n°1*

- Mesures expérimentales des flux thermiques

La Figure 76 représente les courbes de flux thermiques mesurés au cours des deux phases d'essais du premier prototype testé en caisson hyperbare.

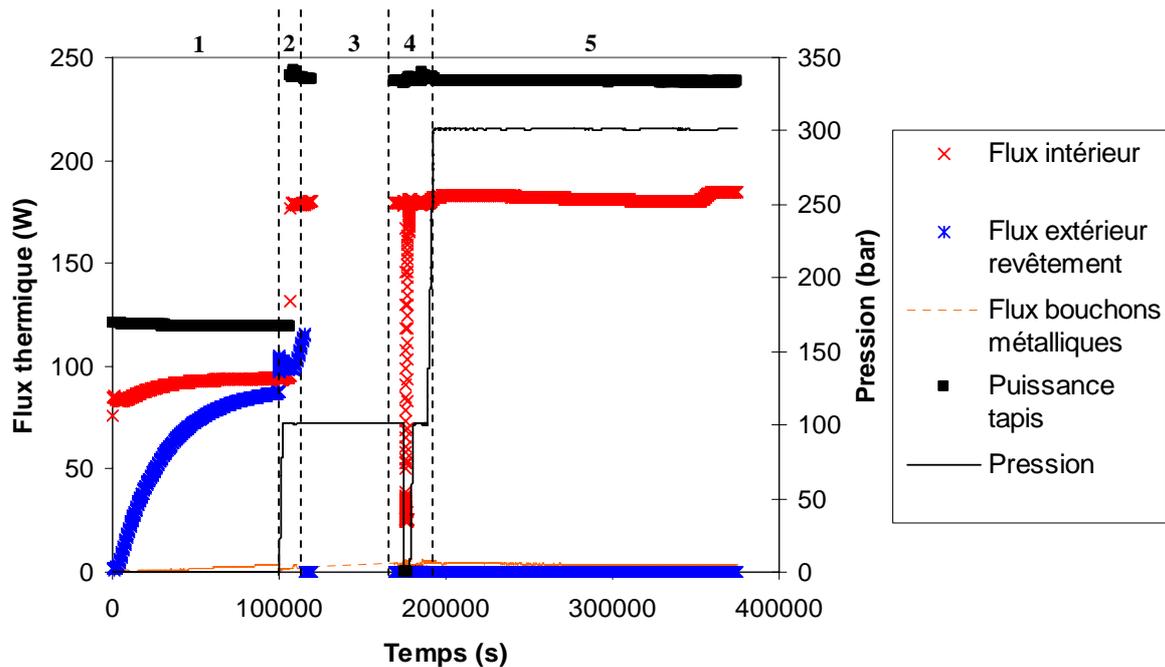


Figure 76 Représentation des flux thermiques au cours du temps  
 Prototypé n°1 testé en caisson hyperbare

**Remarque :**

Durant l'étape 3 (100 bar, 240 W), un problème d'acquisition est survenu ce qui a entraîné la perte de nombreuses mesures expérimentales. C'est pourquoi il manque une partie des points expérimentaux sur ce graphique.

L'évolution des valeurs de flux thermique mesurées à l'extérieur de la surface du revêtement isolant est similaire à 1 bar et 120 W à celle obtenue au cours de l'étape 1 de l'essai précédent (cuve d'eau douce : 1 bar, 120 W). Pour cette première étape, le flux thermique mesuré à l'intérieur de la conduite métallique semble légèrement sous-estimé par rapport à l'essai précédent réalisé dans la cuve d'eau douce pour la même puissance de chauffe.

Lors de la mise sous pression hydrostatique (100 bar) du prototype, on remarque un saut brusque de la valeur du flux externe au tout début de la mise sous pression (comportement erratique du fluxmètre en régime instationnaire), puis une légère décroissance et enfin une remontée au moment de l'augmentation de la puissance de chauffe du tapis (fixée à 240 W). À 240 W de puissance de chauffe, le flux interne mesuré sur la surface intérieure de la conduite ne reste pas stabilisé. Ces résultats mettent en évidence, comme dans le cas des essais précédents réalisés dans la cuve d'eau douce, une moins bonne tenue à haute température (aux environs de 100 °C) du fluxmètre interne pouvant éventuellement conduire à une perte de sensibilité de mesure. On peut également observer une diminution de la puissance traversant les bouchons métalliques dès le début de la mise en pression. Une hypothèse pourrait être qu'en augmentant la pression hydrostatique, le joint d'eau initialement présent entre les tapes métalliques et les bouchons Téflon® est supprimé sous l'effet de la pression. Les bouchons isolants pourraient alors se trouver directement en contact avec les tapes métalliques. Les pertes de flux thermiques au niveau des tapes se limiteraient dans ce cas aux pertes par conduction.

Le Tableau 22 présente le bilan thermique global de la structure en régime stationnaire et le calcul du flux intérieur  $\Phi_{modèle}$  calculé.

Tableau 22 Bilan thermique global en régime stationnaire  
 Prototype n°1 en caisson hyperbare

Prototype	Pression (bar)	Puissance tapis chauffant (W)	Flux thermique entrant (W)	Flux thermique sortant des deux bouchons métalliques (W)	Flux thermique extérieur (W)	$\Phi_{\text{modèle}}$ (W)
N°1	1	120	94	3,3	87,2	116,7
N°1	100	120	95	1,8	99,4	118,2
N°1	100	240	179,1	4	164,9	236
N°1	300	240	183	3,4	-	236,6

On constate que les valeurs expérimentales de flux thermique au niveau des bouchons métalliques sont à nouveau très faibles.

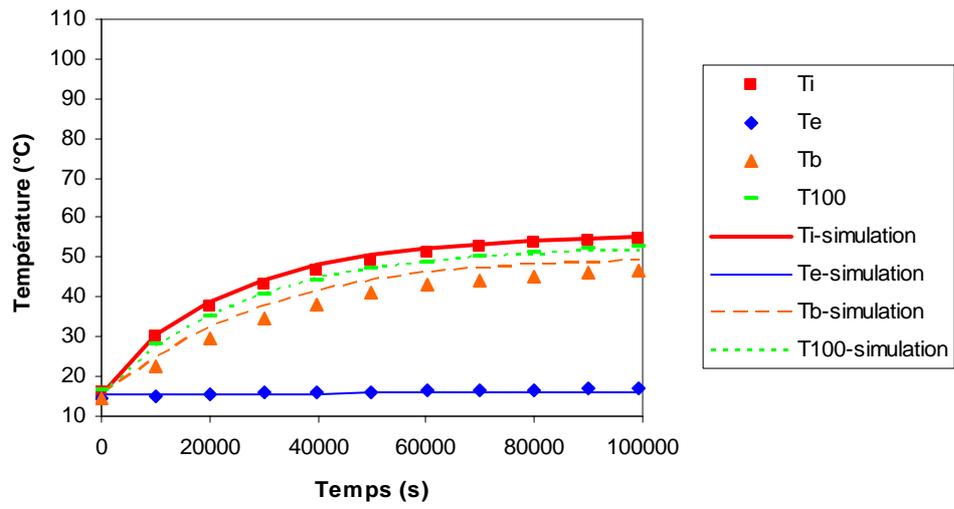
- Comparaison expérience/modèle

Le Tableau 23 résume les valeurs des conditions aux limites en flux et température ainsi que des conditions initiales en température considérées pour la modélisation numérique de l'essai sur le prototype n°1 en caisson hyperbare avec comme condition limite de flux thermique intérieur le flux calculé  $\Phi_{\text{modèle}}$ . Les profils expérimentaux et simulés des températures intérieures et extérieures obtenues pour le premier prototype testé sont représentés Figure 77.

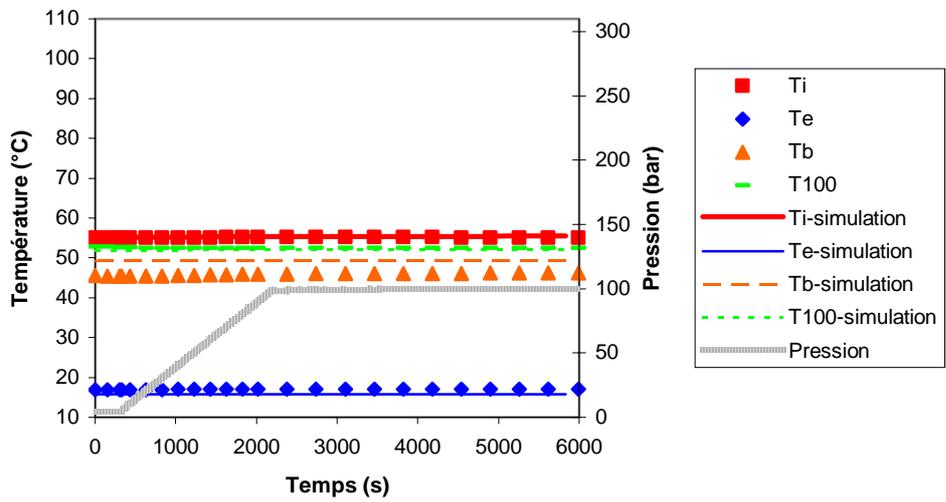
Tableau 23 Récapitulatif des valeurs des conditions aux limites et des conditions initiales introduites dans le modèle

Étape	Pression (bar)	Densité de flux thermique intérieure ( $\text{W.m}^{-2}$ )	Température initiale du prototype ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température de l'eau ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coefficient moyen de convection thermique extérieure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
1	1	203,4	15,4	15,3	160
2	100	206	État final de l'étape 1	15,3	180
3	100	411,4	État final de l'étape 2	16	220
4	100->1 1->100	411,4->0 0->412,4	État final de l'étape 3	16	220 - 240
5	300	412,4	État final de l'étape 4	16,3	250

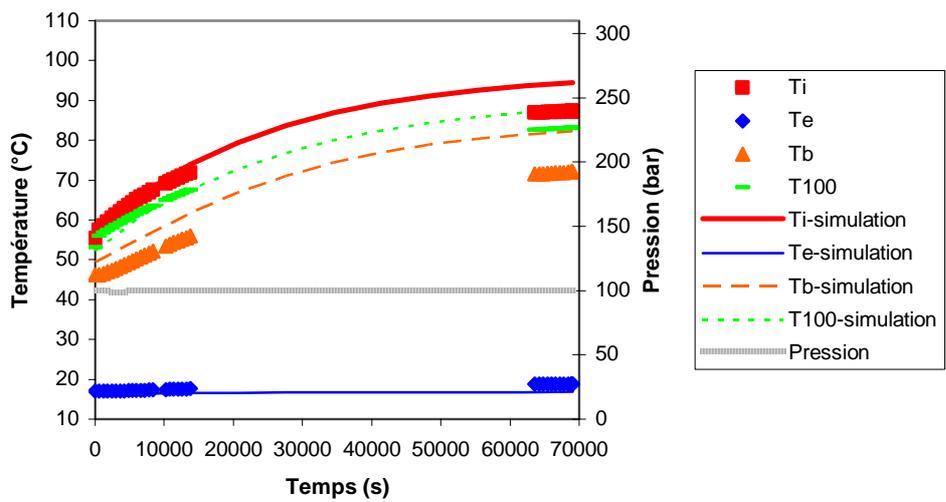
(a)



(b)



(c)



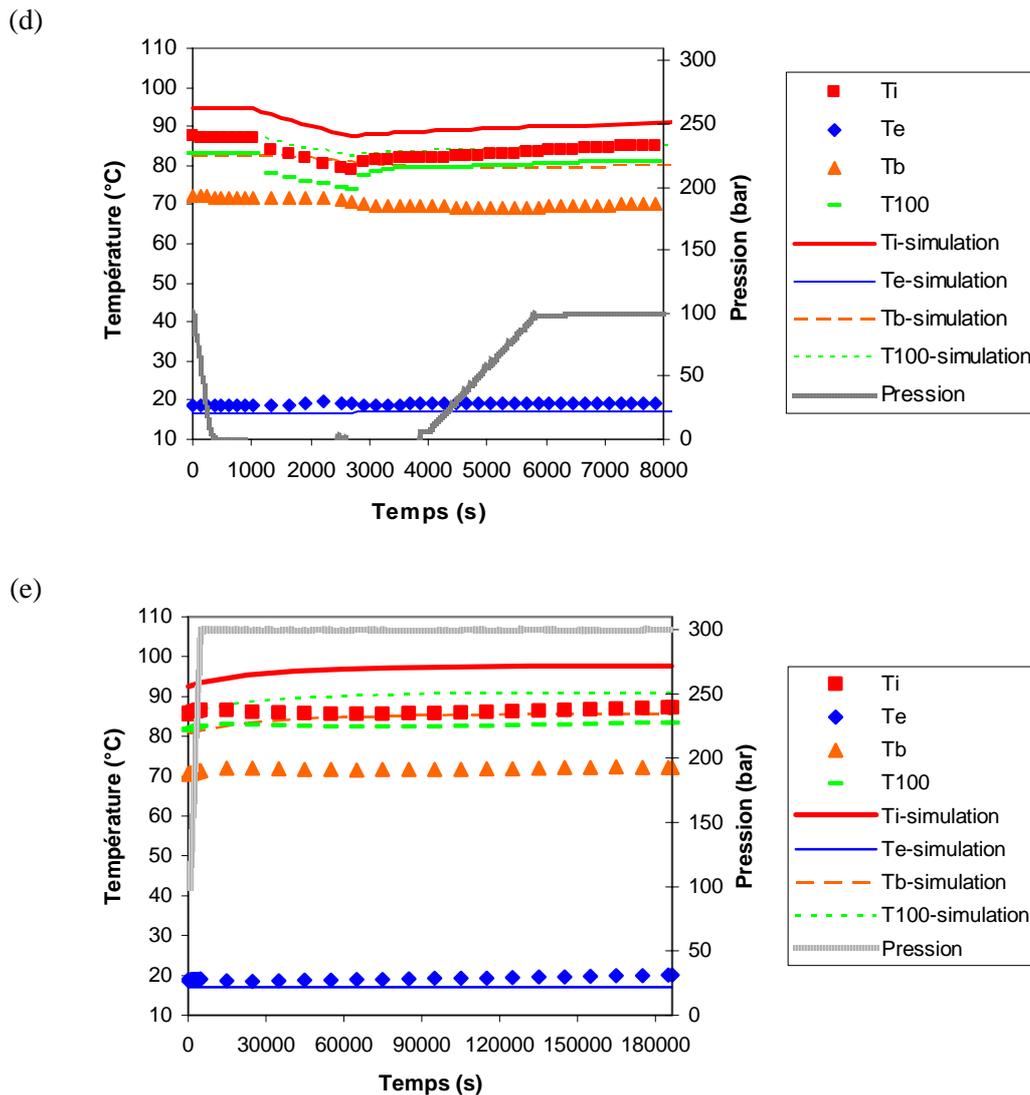


Figure 77 Comparaison des températures expérimentales avec les résultats du modèle - Prototype n°1  
Étapes : 1 (a), 2 (b) 3 (c), 4 (d) et 5 (e)

On peut observer pour les étapes 1 et 2 une très bonne concordance entre les températures expérimentales  $T_i$  et  $T_e$  et les simulations (écart d'environ  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , soit  $< 3\%$ ).

Lors de la première montée en pression (étape 2 : 120 W et montée à 100 bar), les profils des températures mesurées et simulées ne présentent pas de variation significative, ce qui conforte l'idée que la pression de 100 bar n'influence pas de manière notable les propriétés thermiques du revêtement.

Dans l'état stationnaire de l'étape 3 (240 W et 100 bar) l'écart entre les températures mesurées et simulées augmente (écart d'environ  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  soit près de 6%).

À 300 bar, les écarts de températures entre les mesures expérimentales et les simulations sont plus importants que dans les étapes précédentes (au maximum 12% d'écart, correspondant à un écart de plus de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### *c) Bilan expérimental*

Les différentes séquences d'essais réalisées sur ce premier prototype ont permis de révéler trois principaux problèmes d'instrumentation concernant les mesures de flux thermique :

- La valeur du flux thermique interne est parfois instable et tend à décroître ce qui traduit un mauvais contact entre le fluxmètre et la surface intérieure de la conduite. La baudruche silicone s'est dégonflée légèrement, en particulier pour les températures élevées (près de 100 °C pour une puissance de chauffe du tapis fixée à 240 W). Pour tenter de pallier ce problème de maintien du tapis et du fluxmètre interne en contact avec la surface, le deuxième prototype a été équipé d'un système de « brosses » placées en série dans la conduite.
- Lorsque la puissance du tapis chauffant est fixée à 240 W, on observe d'importants écarts (jusqu'à 37%) entre cette puissance et la valeur du flux thermique interne, ce qui révèle une moins bonne sensibilité du fluxmètre interne lorsque les températures sont plus élevées.
- Les valeurs expérimentales des flux thermiques sortants des bouchons semblent très faibles ; elles tendent même à diminuer lorsque la puissance du tapis chauffant est doublée, alors que la valeur du flux externe mesuré double elle aussi. Ceci pourrait s'expliquer par un mauvais contact du fluxmètre à la surface du bouchon métallique ou un dysfonctionnement du fluxmètre. C'est pourquoi nous avons utilisé un nouveau fluxmètre rigide pour les essais sur le deuxième prototype.

## **4.2 Présentation des résultats : prototype n°2**

Les essais réalisés sur le deuxième prototype ont pour objectifs :

- de vérifier la reproductibilité des mesures sur prototypes ;
- d'étudier le comportement thermique de la structure industrielle lorsqu'elle est soumise à un autre cycle thermomécanique.

### **4.2.1 Essais dans le bac d'eau douce**

#### *a) Points de mesures*

L'emplacement des différents capteurs utilisés lors des essais réalisés dans la cuve d'eau douce est représenté Figure 78. Pour ces essais, nous nous sommes basés sur les mêmes points de mesures (emplacement similaires) que ceux du premier prototype étudié, en introduisant une mesure de la température au centre de la surface extérieure d'un des bouchons isolants en PTFE, notée  $T_{PTFE}$ , afin de vérifier le pouvoir isolant des bouchons.

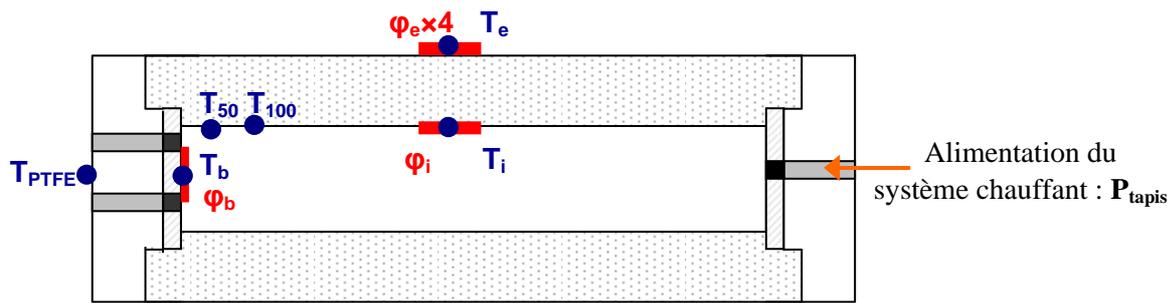


Figure 78 Emplacement des capteurs pour les essais dans le bac d'eau douce - Prototype n°2

- Températures

- $T_i$  : température de la surface interne au centre du tube métallique - 1 mesure à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_e$  : température de la surface extérieure du revêtement isolant - 1 mesure ;
- $T_b$  : température au centre de l'un des bouchons métalliques - 1 mesure ;
- $T_{100}$  : température interne du tube à 100 mm du bouchon métallique - 1 mesure à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_{50}$  : température interne du tube à 50 mm du bouchon métallique - 1 mesure à  $\theta=0^\circ$  ;
- $T_{PTFE}$  : température externe au centre du bouchon isolant PTFE - 1 mesure ;
- $T_{\text{eau bac}}$  : température de l'eau du bac.

- Flux thermiques

- $P_{\text{tapis}}$  : puissance émise par le tapis chauffant ;
- $\varphi_i$  : densité de flux thermique au centre de la surface intérieure du tube acier - 1 mesure (fluxmètre souple circulaire) ;
- $\varphi_e$  : densité de flux thermique au centre de la surface extérieure du revêtement isolant - 4 mesures (3 avec le fluxmètre extérieur n°1, 1 avec le fluxmètre extérieur n°2) ;
- $\varphi_b$  : densité de flux thermique au centre d'un des bouchons métalliques - 1 mesure (fluxmètre rigide rectangulaire).

b) *Programme des essais*

Le second prototype instrumenté a également été testé au préalable dans la cuve d'eau douce avant d'être testé en caisson hyperbare. Le déroulement de la séquence d'essais réalisés dans le bac d'eau douce sur ce second prototype est décrit Figure 79.

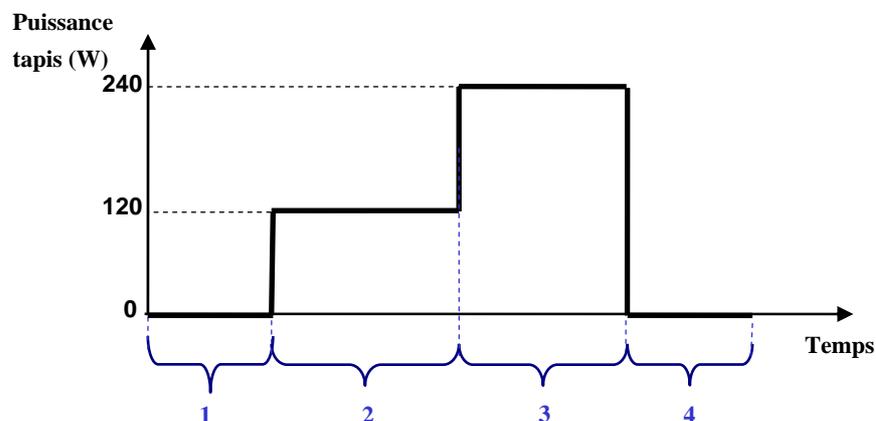


Figure 79 Déroulement des essais réalisés dans le bac d'eau douce sur le prototype n°2

Avec :

- 1) Stabilisation de la structure à la température de l'eau (environ 15 °C).
- 2) Première étape de chauffe : alimentation du tapis à la puissance de 120 W.
- 3) Une fois le régime stationnaire atteint, la puissance de chauffe est doublée (240 W).
- 4) Lorsque ce second régime stationnaire est atteint, le système chauffant est arrêté pour enregistrer le refroidissement de la structure prototype.

#### 4.2.2 Essais en caisson hyperbare

##### a) Points de mesure

Les points de mesure et leur emplacement sur la structure sont identiques à ceux des essais réalisés au préalable dans le bac d'eau douce sur ce même prototype (n°2). Dans ce cas, seule une mesure par température et par densité de flux thermique est enregistrée au cours des essais. Le fluxmètre n°1 est retiré et seul le fluxmètre n°2 est ainsi utilisé pour la mesure du flux thermique extérieur.

##### b) Essais sous pression hydrostatique

Le déroulement de la séquence des essais réalisés en caisson sur la seconde virole instrumentée est schématisé Figure 80.

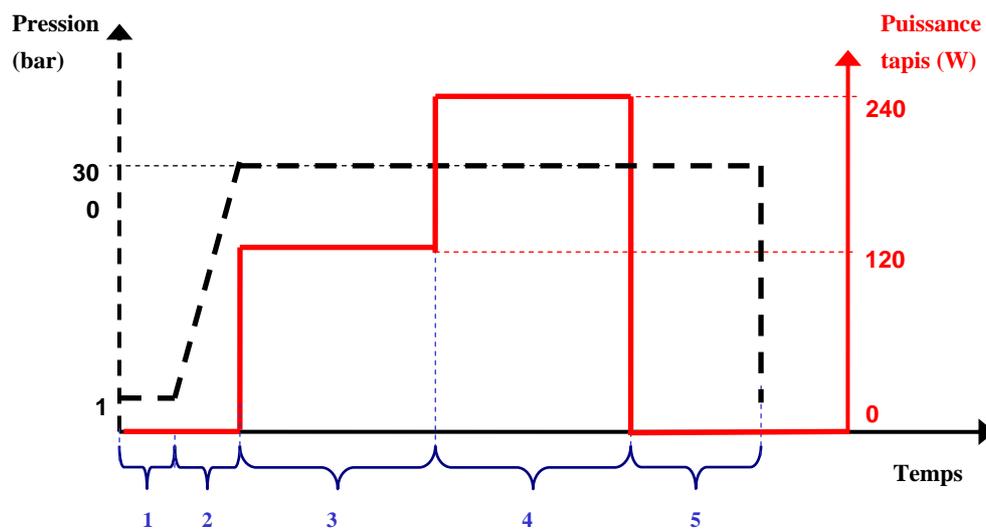


Figure 80 Déroulement des essais en caisson réalisés sur le prototype n°2 : protocole B

Ce protocole d'essais est le pendant de celui réalisé sur ce même prototype sans pression additionnelle dans la cuve d'eau douce. Dans cet essai en caisson, un programme similaire en température a été réalisé, la pression hydrostatique ayant au préalable été fixée à 300 bar une fois la structure stabilisée à la température du caisson (15 °C). Rappelons que le fluxmètre extérieur utilisé a été spécialement conçu pour être testé à de hautes pressions, le fournisseur nous préconisant toutefois une utilisation jusqu'à une pression maximale de 150 bar. La résistance de ce fluxmètre sera discutée plus en détail lors de la présentation des résultats.

### 4.2.3 Résultats : comparaison des courbes de températures expérimentales et simulées

a) *Sans pression additionnelle*

- Détermination du coefficient d'échange convectif extérieur

Les résultats obtenus pour le calcul des coefficients de transfert thermique convectif durant les essais dans le bac d'eau douce sont représentés Figure 81. La méthode de calcul développée dans [21] est décrite en Annexe F. Précisons que seuls les résultats obtenus durant les étapes de chauffe (alimentation du tapis chauffant à une puissance fixée) sont ici présentés, à savoir :

- Étape 1 : 120 W, 1 bar ;
- Étape 2 : 240 W, 1 bar.

Pour chaque condition d'essai, c'est à nouveau la valeur moyenne des coefficients calculés qui alimentera la condition limite de convection thermique dans le modèle numérique thermomécanique (surface extérieure du revêtement/fluide).

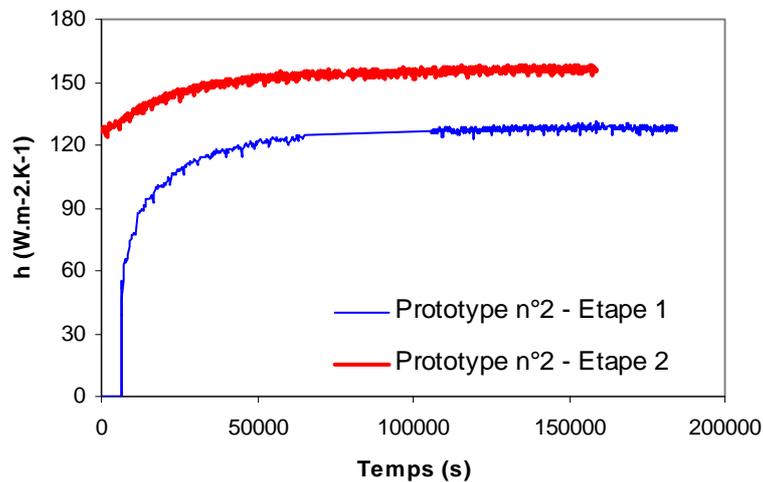


Figure 81 *Évolution des coefficients de transfert convectif*  
*Essais réalisés dans le bac d'eau douce sur le prototype n°2*

- Mesures expérimentales des flux thermiques

La Figure 82 représente les courbes de flux thermiques mesurés au cours des deux phases d'essais du deuxième prototype testé dans la cuve d'eau douce.

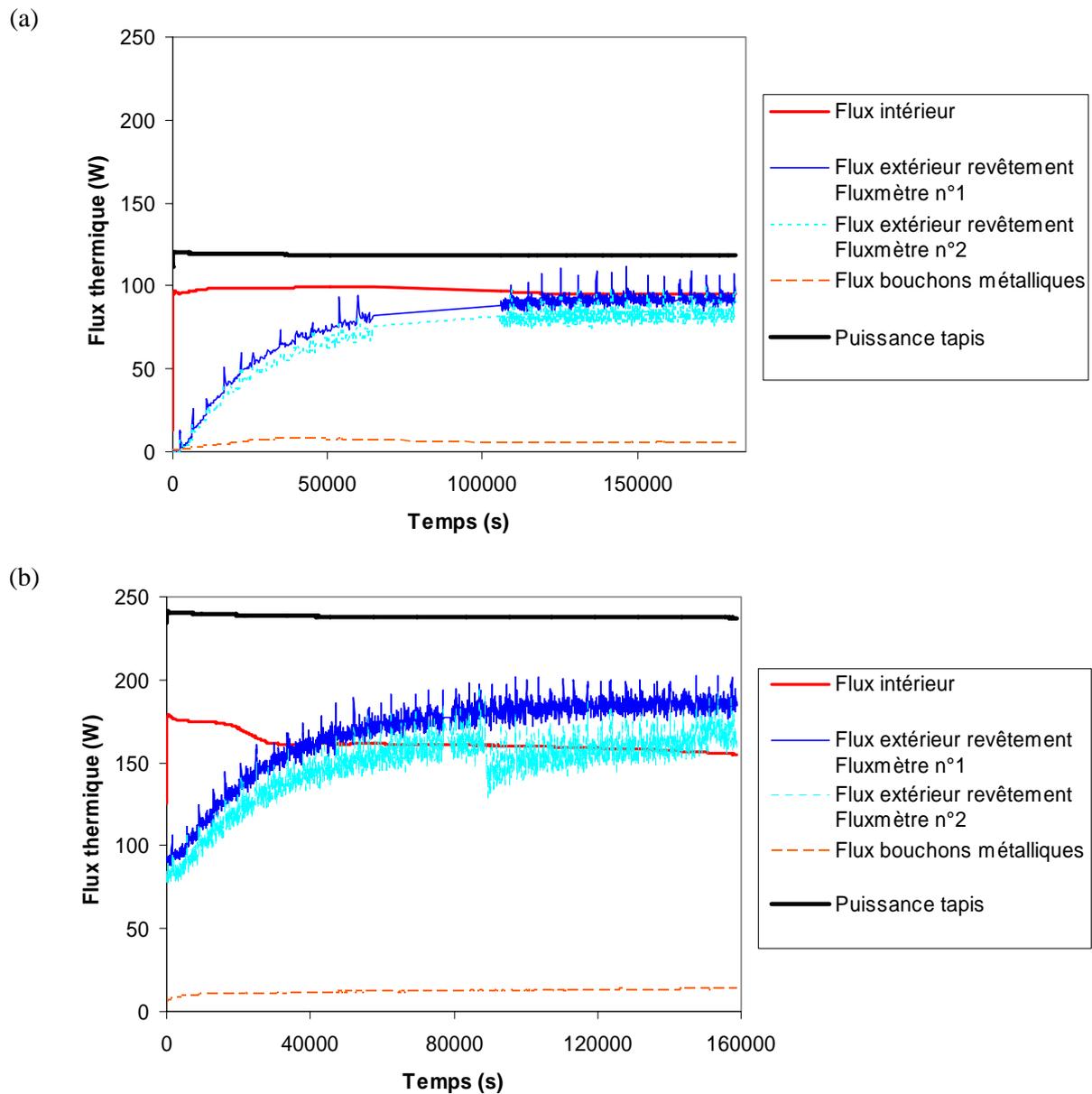


Figure 82 Représentation des flux thermiques au cours du temps  
 Prototype n°2 : 1 bar, 120 W (a) et 240 W (b)

Concernant les valeurs de flux externe, les essais réalisés sans pression sur le prototype n°2 ont permis de vérifier dans un premier temps la concordance des résultats de mesure entre les deux fluxmètres utilisés sur la surface extérieure de la structure : le fluxmètre n°1, utilisé dans les essais portant sur le premier prototype, et le fluxmètre n°2, utilisé exclusivement pour le prototype n°2, en particulier pour les essais à 300 bar. Pour les deux séquences d'essais réalisées sans pression additionnelle, on obtient le même rapport de valeurs entre les puissances de chauffe fixées par le tapis chauffant (120 puis 240 W) et les flux extérieurs (environ 85,5 puis 171 W) mesurés par les fluxmètres externes, ce qui conforte la cohérence des résultats.

Concernant les valeurs de flux interne, les mesures obtenues au cours de la première étape sont inférieures de 20% (en stationnaire) par rapport à la puissance de chauffe du tapis (100 W mesurés

contre 120 W fixés). Pour la seconde étape de l'essai, on remarque à nouveau que l'écart s'est creusé entre la puissance de chauffe du tapis (240 W) et les valeurs expérimentales de flux thermique intérieur (35% d'écart). On peut remarquer que les valeurs de flux interne descendent même en dessous des valeurs de flux externe ce qui est bien entendu en pratique impossible. Ces observations confirment une moins bonne tenue du fluxmètre à de hautes températures entraînant ainsi une diminution dans la sensibilité des mesures. En revanche, on constate une amélioration de la stabilité des mesures de flux interne en régime stationnaire, ce qui met en évidence l'efficacité du système de "brosses" pour le maintien en contact du fluxmètre avec la surface intérieure de la conduite.

Le Tableau 24 présente le bilan thermique global de la structure en régime stationnaire avec le paramètre  $\Phi_{\text{modèle}}$  qui correspond à la différence de flux thermique entre la puissance du tapis chauffant et les pertes thermiques aux bouchons.

Tableau 24 *Bilan thermique global en régime stationnaire*  
*Prototype n°2 testé sans pression additionnelle*

Prototype	Pression (bar)	Puissance tapis chauffant (W)	Flux thermique entrant (W)	Flux thermique sortant des deux bouchons métalliques (W)	Flux thermique extérieur (W)	$\Phi_{\text{modèle}}$ (W)
N°2	1	120	99,7	5,4	89	114,6
N°2	1	240	177	13,7	178	226,3

On peut ici remarquer que les pertes thermiques par les bouchons métalliques mesurées sur ce deuxième prototype sont nettement supérieures à celles mesurées sur le prototype n°1 (entre 1,8 et 4,5 W pour le prototype n°1 contre 5,4 et 13,7 W pour le second prototype). Ceci souligne l'intérêt du changement de fluxmètre que nous avons opéré après les essais réalisés sur le premier prototype.

- Comparaison expérience/modèle

Le Tableau 25 résume les valeurs des conditions aux limites en flux et température ainsi que des conditions initiales en température considérées pour la modélisation numérique.

Tableau 25 *Récapitulatif des valeurs des conditions aux limites et des conditions initiales*  
*introduites dans le modèle*

Étape	Densité de flux thermique intérieur ( $\text{W.m}^{-2}$ )	Température initiale du prototype ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température de l'eau ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coefficient moyen de convection thermique extérieure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
1	199,8	15,3	15,3	125
2	394,5	$T_{\text{finale}}$ essai précédent	15,3	155

Les profils expérimentaux et simulés des températures intérieures et extérieures pour le second prototype testé sont représentés Figure 83.

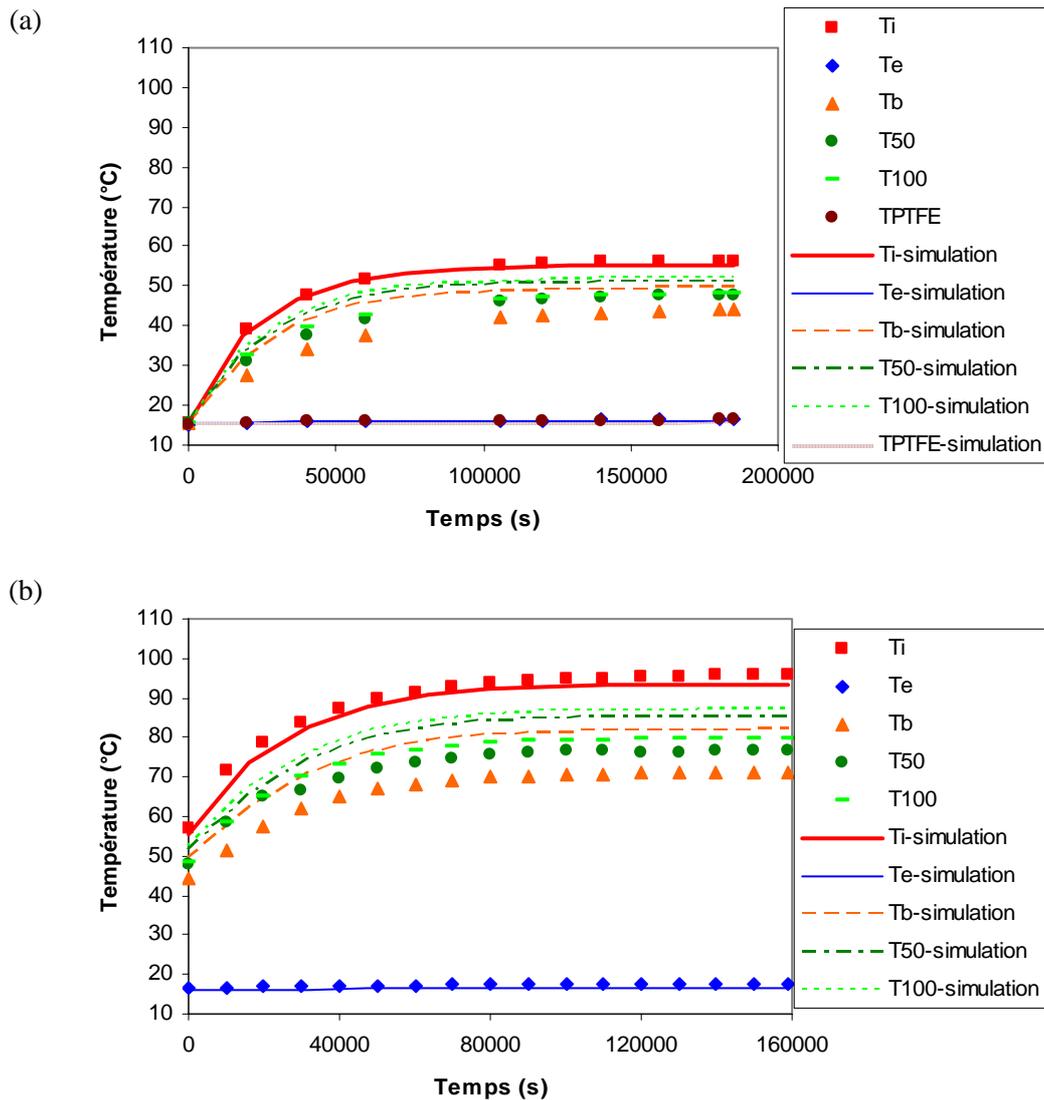


Figure 83 *Comparaison des températures expérimentales avec les résultats du modèle - Prototype n°2*  
*Puissance du tapis : 120 W (a) et 240 W (b)*

Pour le prototype n°2, les températures  $T_i$  et  $T_e$  sont à nouveau en accord avec la simulation (moins de 2 °C d'écart soit < 2%). Les valeurs expérimentales et simulées des températures de surfaces extérieures au centre d'un des bouchon isolant ( $T_{PTFE}$ ) et au centre de la surface prototype ( $T_e$ ) sont également très proches. Les températures expérimentales aux extrémités du tube acier et au niveau du bouchon restent en dessous des valeurs obtenues par la modélisation (plus de 12 °C d'écart soit près de 14%), malgré la prise en compte des pertes aux bouchons plus élevée que dans le cas du prototype n°1. Le flux thermique calculé à partir du bilan thermique et introduit dans le modèle  $\Phi_{modèle}$  est encore sur estimé.

b) *Sous pression hydrostatique*

- Détermination du coefficient d'échange convectif extérieur

Cet essai caisson réalisé sur le second prototype peut se diviser en deux phases principales :

- Étape 1 : 120 W, 300 bar ;
- Étape 2 : 240 W, 300 bar.

Les valeurs des coefficients de transfert convectif obtenues durant les différentes phases des essais sont représentées Figure 84. Comme pour les essais précédents, le modèle numérique est alimenté par la valeur moyenne du coefficient de transfert convectif obtenue pour chaque condition d'essai.

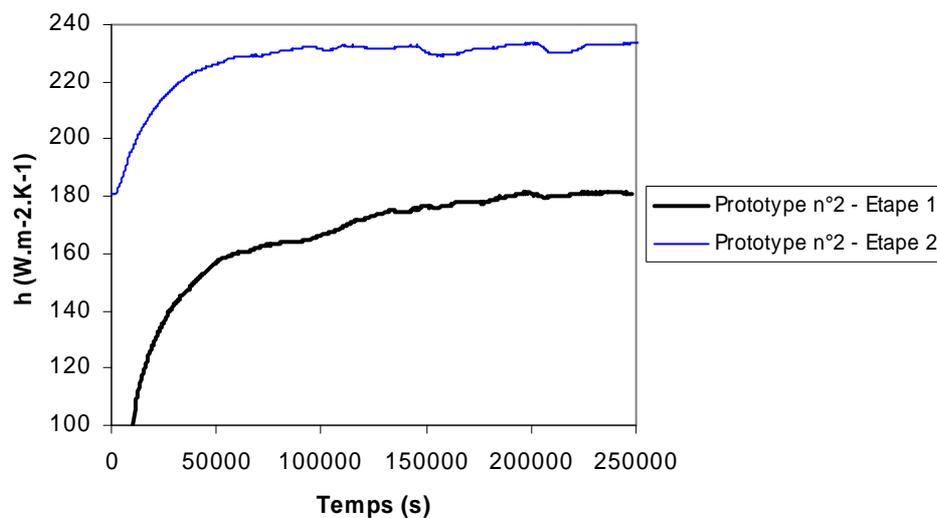


Figure 84 *Évolution des coefficients de transfert convectif*  
*Essais réalisés dans le caisson hyperbare sur le prototype n°2*

- Mesures expérimentales des flux thermiques

La Figure 85 représente les courbes de flux thermiques mesurés au cours des deux phases d'essais du deuxième prototype testé en caisson hyperbare.

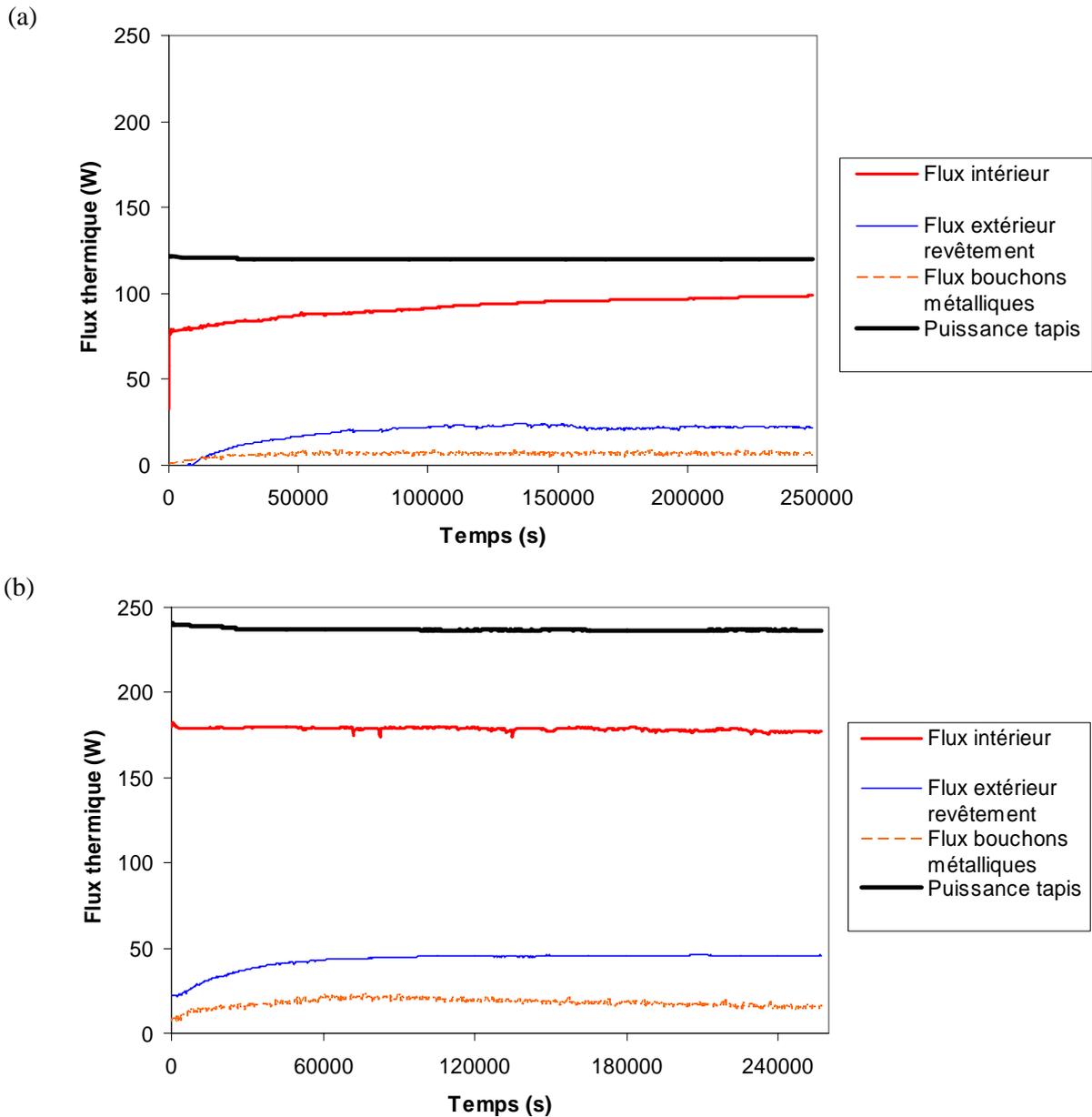


Figure 85 Représentation des flux thermiques au cours du temps  
 Prototype n°2 : 300 bar, 120 W (a) et 240 W (b)

Pour la première étape d'essai (300 bar, 120 W), l'écart entre les valeurs de flux thermiques intérieurs et la valeur de la puissance du tapis est d'environ 18% en régime stationnaire.

Pour la seconde étape (300 bar, 240 W), on remarque cette fois un écart de 26% entre les valeurs expérimentales de flux intérieur (aux alentours de 180 W) et la puissance de chauffe du tapis. Les valeurs mesurées sont stables, traduisant ainsi le maintien du fluxmètre en contact avec la surface intérieure de la conduite tout au long de l'essai. Les valeurs de flux intérieur paraissent cependant très faibles, ce qui pourrait à nouveau être dû à une mauvaise tenue et/ou à une mauvaise précision des mesures du fluxmètre intérieur à de hautes températures (de l'ordre de 100 °C).

En ce qui concerne les valeurs de flux thermique externe, les mesures effectuées lors des deux séquences d'essais réalisées à 300 bar (120 W puis 240 W de puissance de chauffe) donnent des valeurs anormalement faibles. Il y a donc un problème de mesure du fluxmètre extérieur lorsqu'il est soumis à une pression hydrostatique de 300 bar, qui apparaît clairement dans le Tableau 26 puisque la somme des flux sortants est très inférieure à la quantité de chaleur introduite dans la structure.

Le Tableau 26 présente le bilan thermique global de la structure en régime stationnaire. Rappelons que le paramètre  $\Phi_{\text{modèle}}$  correspond à la différence de flux thermique entre la puissance du tapis chauffant et les pertes thermiques aux bouchons.

Tableau 26 *Bilan thermique global en régime stationnaire*  
*Prototype n°2 en caisson hyperbare*

Prototype	Pression (bar)	Puissance tapis chauffant (W)	Flux thermique entrant (W)	Flux thermique sortant des deux bouchons métalliques (W)	Flux thermique extérieur (W)	$\Phi_{\text{modèle}}$ (W)
N°2	300	120	98,6	7	<b>22,5</b>	113
N°2	300	240	179,5	15,5	<b>45,4</b>	224,5

- Comparaison expérience/modèle

De la même manière que pour les essais réalisés sans pression additionnelle dans le bas d'eau douce, nous avons simulé le comportement thermomécanique des deux structures testées et ce pour chaque séquence d'essai. Le Tableau 27 résume les valeurs des conditions aux limites en flux et température ainsi que des conditions initiales en température considérées pour la modélisation numérique. Les profils expérimentaux et simulés des températures intérieures et extérieures pour le second prototype testé sont représentés Figure 86.

Tableau 27 *Récapitulatif des valeurs des conditions aux limites*  
*et des conditions initiales introduites dans le modèle*

Étape	Pression (bar)	Densité de flux thermique intérieure ( $\text{W.m}^{-2}$ )	Température initiale du prototype ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température de l'eau ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coefficient moyen de convection thermique extérieure ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
1	300	197	16,6	16,7	170
2	300	391	État final de l'étape 2	17,3	230

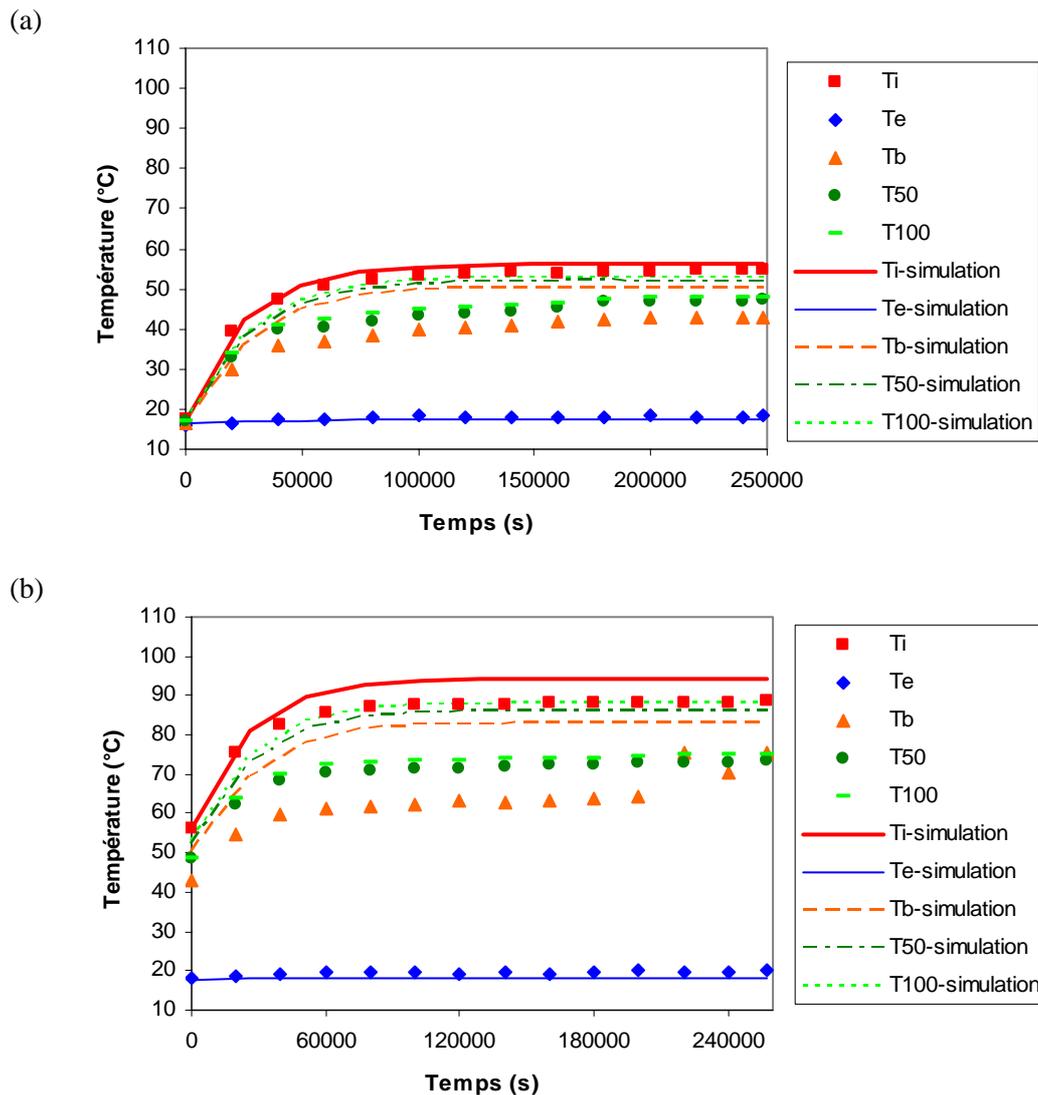


Figure 86 Comparaison des températures expérimentales avec les résultats du modèle - Prototype n°2  
Étapes : 1 (a) et 2 (b)

**Remarque :**

La température expérimentale du bouchon métallique ( $T_b$ ) tend à augmenter brusquement à la fin de l'essai. Ce décrochement s'explique par un déplacement ou un mauvais contact de la sonde de température au niveau de la surface du bouchon métallique.

Les températures  $T_i$  et  $T_e$  expérimentales et simulées sont pour les deux étapes en bon accord (écart < 7%). Pour toutes les autres températures intérieures aux extrémités, les simulations sont surestimées de près de 15-25% par rapport aux valeurs expérimentales (jusqu'à près de 20 °C d'écart), ce qui montre que la densité de flux thermique introduite dans le modèle  $\Phi_{\text{modèle}}$  est trop élevée par rapport au flux traversant réellement la structure.

#### d) Bilan expérimental

Les essais réalisés sur ce deuxième prototype ont permis de confirmer les observations suivantes :

- la stabilité des mesures de flux thermique interne confirme l'intérêt d'utiliser un système de "brosses" pour plaquer le tapis chauffant ainsi que le fluxmètre sur la surface intérieure de la conduite métallique ;
- les écarts observés (jusqu'à 35%) entre la puissance de chauffe du tapis et les valeurs mesurées du flux thermique interne aux températures élevées (de l'ordre de 100 °C) dénotent d'une moins bonne sensibilité de mesure du fluxmètre interne ;
- les valeurs de flux thermique traversant les bouchons sont plus élevées que lors des essais réalisés sur le premier prototype.

### 4.3 Analyse des résultats en régime stationnaire

#### 4.3.1 Bilan thermique

Au vu des résultats de la simulation numérique, le flux thermique  $\Phi_{\text{modèle}}$  calculé à partir des bilans thermiques et introduit comme condition limite à l'intérieur de la conduite métallique semble surestimé pour chaque séquence d'essai. Les pertes aux "angles morts" (extrémités de la conduite métallique et bords des bouchons isolants) ainsi qu'à l'intérieur de la structure (convection naturelle) non évaluées expérimentalement ne sont donc pas négligeables. Pour aller plus avant, on propose de les évaluer en déterminant la densité de flux thermique intérieur apparente, noté  $d\Phi_{\text{apparente}}$ , qui permet d'ajuster les profils des températures simulées aux valeurs expérimentales. À titre d'exemple, on présentera Figure 87 le cas du prototype n°2 testé à 300 bar, pour lequel les densités de flux apparentes alimentant le modèle sont fixées à 170 W.m<sup>-2</sup> pour la première étape puis à 340 W.m<sup>-2</sup>.

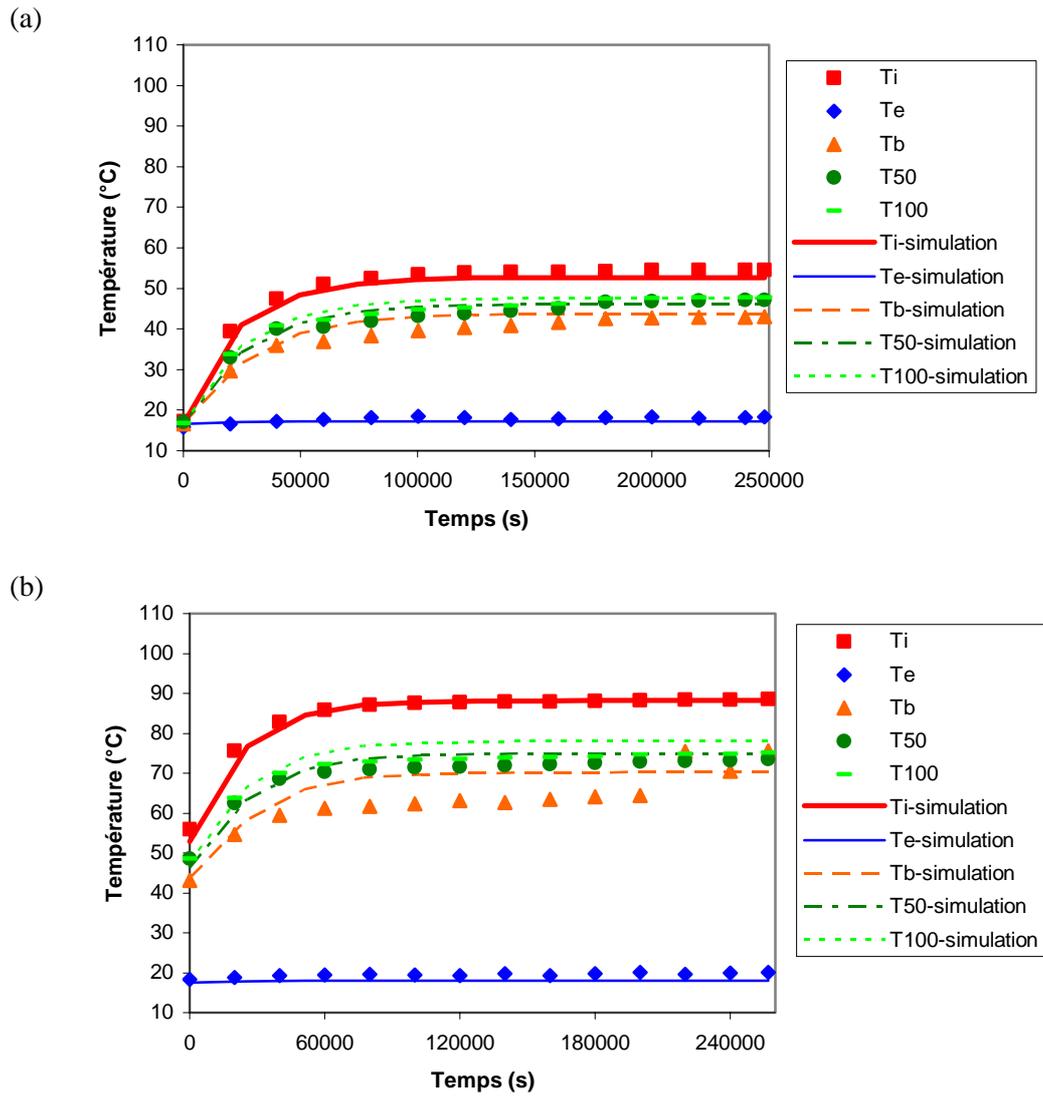


Figure 87 Profils de températures pour le prototype n°2 testé à 300 bar  $d\Phi_{apparente} = 170 \text{ W.m}^{-2}$  pour l'étape 1 (a) puis  $340 \text{ W.m}^{-2}$  pour l'étape 2 (b)

Les profils simulés obtenus sont cette fois ci en accord avec les valeurs expérimentales de chaque température (écart d'environ 8 °C soit 10% maximum pour  $T_b$  dans l'étape 2).

Tableau 28 Bilan thermique recalculé à partir du flux apparent  
Prototype n°2 en caisson hyperbare

Prototype	Pression (bar)	Puissance tapis chauffant (W)	Flux thermique sortant des deux bouchons métalliques (W)	Flux thermique apparent (W)	Pertes aux extrémités et à l'intérieur de la conduite (W)
N°2	300	120	7	97,5	15,5
N°2	300	240	15,5	195	29,5

Avec cette démarche de calcul les pertes aux extrémités de la structure et à l'intérieur de la conduite sont évaluées aux alentours de 15,5 W soit près de 13% de la puissance de chauffe du tapis pour la première étape et 29,5 W (12,3% de la puissance fournie) pour l'étape 2, ce qui est non négligeable. L'instrumentation de la structure au moyen de fluxmètres supplémentaires permettrait de déterminer expérimentalement ces pertes et de vérifier ainsi la cohérence de nos résultats.

### 4.3.2 Calcul du coefficient de transfert thermique global

Le coefficient de transfert thermique global ( $U$  exprimé en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ ) d'une structure traduit directement ses performances thermiques. Dans le cas général d'une structure cylindrique composée de  $n$  couches de matériaux, ce coefficient peut être calculé à partir de la relation (cf. §1.2.1.a) :

$$U = \frac{1}{S \times \sum_{i=1}^{i=n} \left[ \frac{\ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)}{2\pi L \lambda_i} \right]} \quad (62)$$

Avec :

- $\lambda_i$  : conductivité thermique de la couche  $i$
- $r_i$  : rayon intérieur de la couche  $i$
- $r_{i+1}$  : rayon extérieur de la couche  $i$
- $S$  : surface de référence (ici surface intérieure de la conduite métallique)

Le coefficient  $U$  calculé à partir des données matériaux des fournisseurs est de  $4,2 W.m^{-2}.K^{-1}$  à  $20^\circ C$ .

Lorsque le régime stationnaire est atteint, il est également possible de calculer le coefficient de transfert thermique global de la structure industrielle par la relation suivante (cf. §1.2.1.a) :

$$\Phi = US(T_i - T_e) \quad (63)$$

Avec :

- $S$  : surface de référence
- $\Phi$  : flux thermique traversant la surface  $S$
- $T_i$  : température de la surface intérieure du tube métallique
- $T_e$  : température de la surface extérieure du revêtement isolant

Cette équation permet de calculer la valeur du coefficient de transfert thermique global en régime stationnaire dans chaque condition d'essai. À partir de l'équation (62), il est ensuite possible de déterminer la valeur de la conductivité thermique apparente de la mousse syntactique associée à ce coefficient  $U$ .

Afin de prendre en compte les pertes thermiques axiales le long de la conduite, le flux thermique traversant la surface est calculé à partir des mesures du flux thermique traversant la surface extérieure du revêtement. Rappelons que pour certaines séquences d'essais, le fluxmètre externe était retiré (étape 4 de l'essai en caisson sur le prototype n°1), ou encore il présentait un dysfonctionnement (valeurs de flux externe non exploitables pour les étapes 1 et 2 de l'essai en caisson sur le prototype n°2). Dans les cas où nous ne disposons pas de valeurs expérimentales du flux externe, nous choisirons de nous baser sur les valeurs issues de la simulation numérique thermomécanique. Pour valider l'utilisation des valeurs de flux thermique externe simulées pour les séquences d'essais dans lesquelles nous ne disposons pas de données expérimentales, nous comparerons au préalable les valeurs

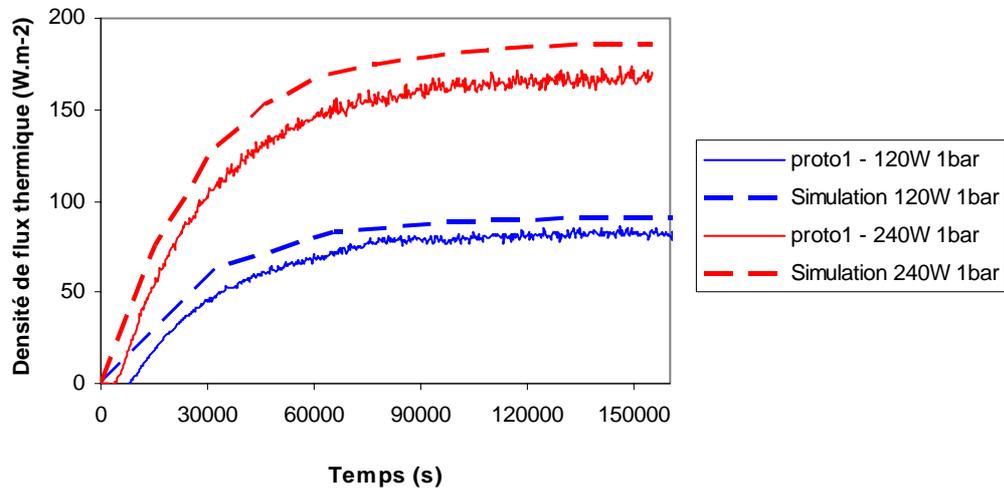
expérimentales et simulées des essais réalisés (sous  $P \leq 100$  bar) sur le prototype n°1 avec et sans pression puis sur le prototype n°2 sans pression additionnelle. Nous prendrons comme surface de référence la surface intérieure de la conduite en acier sur un mètre de longueur (correspondant à la longueur du tapis chauffant), à savoir :  $S_{\text{intérieure}} = 0,57 \text{ m}^2$ . La surface extérieure de la structure pouvant varier sous les effets couplés de la température et de la pression, elle sera recalculée pour chaque condition d'essai en prenant en compte les déformations de la structure (évolution du diamètre extérieur de la structure). Enfin, rappelons que la surface extérieure est calculée pour une longueur de un mètre, correspondant à la longueur de la conduite chauffée par le tapis.

a) *Essais sans pression additionnelle*

- Simulations du flux thermique externe

Les flux thermiques extérieurs expérimentaux et issus de la simulation numérique thermomécanique sont représentés Figure 88 .

(a)



(b)

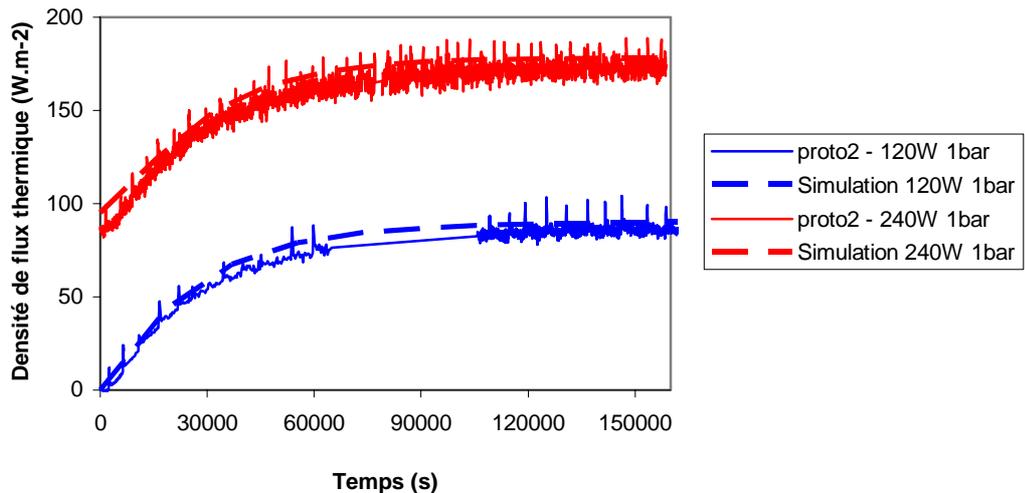


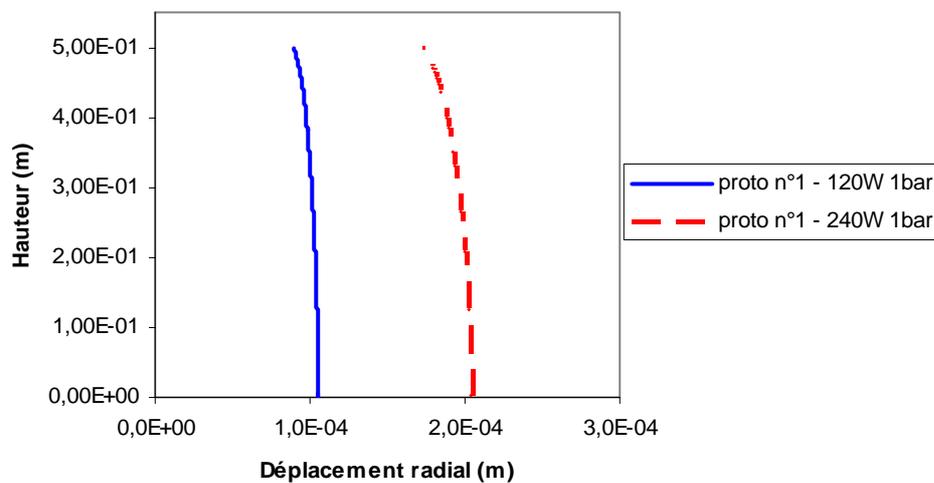
Figure 88 *Comparaison des densités de flux thermique extérieur expérimentales et simulées pour les essais dans la cuve d'eau douce : prototype n°1 (a) et prototype n°2 (b)*

Pour le premier prototype, on observe un décalage entre les valeurs des densités de flux thermique extérieur expérimentales et issues de la simulation sous Comsol Multiphysics®. Cet écart qui reste quasiment constant tout au long des séquences d'essais est en dessous de 20% (par rapport à la valeur expérimentale). Pour le deuxième prototype, les densités thermiques expérimentales et simulées sont très proches (en dessous de 9% d'écart).

- Déformations thermiques

Lors des essais réalisés dans la cuve d'eau douce, la structure peut se déformer sous l'effet de la température (couplage thermomécanique). Pour évaluer l'effet de cette déformation sur l'évolution de la surface extérieure des prototypes, nous avons choisi de représenter le déplacement radial en fonction de la hauteur de structure considérée. La Figure 89 représente, pour une demi-hauteur de prototype, les résultats obtenus par simulation numérique pour les deux structures à la fin de chaque étape des tests réalisés dans la cuve d'eau douce (régime stationnaire).

(a)



(b)

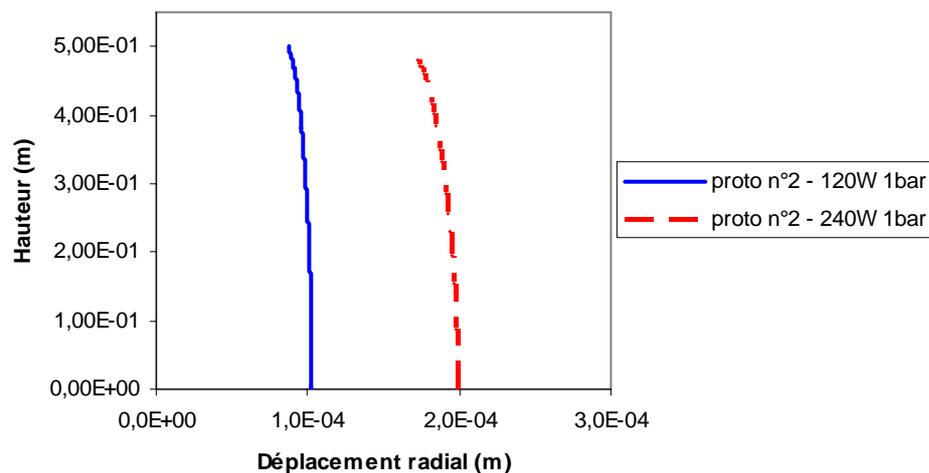


Figure 89 *Déplacement de la structure suivant le rayon à chaque fin d'étape. Résultats des simulations en cuve d'eau douce des prototypes n°1 (a) et 2 (b)*

Pour les essais réalisés sans pression additionnelle, la simulation permet de mettre en évidence l'effet de la dilatation thermique sur la déformation de la structure. En effet plus la puissance est élevée, plus

la déformation radiale apparaissant le long du tube est importante. Le phénomène est accentué au centre de la structure, zone où le gradient radial de température est maximal. Signalons cependant que les valeurs des déformations restent très faibles par rapport aux dimensions de la structure. En effet, la dilatation thermique des différents matériaux au cours des essais conduit à une augmentation maximale du diamètre d'environ 0,4 mm (au centre de la structure), soit moins de 0,23% par rapport au diamètre extérieur initial.

On peut également remarquer que les déformations simulées obtenues dans des conditions de tests très proches (température de l'eau et puissance de chauffe) sont quasiment identiques pour les deux prototypes.

- Détermination de coefficient d'échange thermique global de la structure

Pour simplifier les calculs de la surface extérieure en prenant en compte l'effet de la température, nous supposons que les déformations thermiques sont homogènes le long de la conduite et égales à la déformation radiale mesurée au centre de la structure. La surface extérieure est ainsi recalculée pour chaque cas de figure à partir du diamètre extérieur de la conduite après déformation. Notons que les déformations thermiques engendrées étant très faibles, elles n'ont quasiment pas d'effet sur les valeurs du diamètre extérieur. Ainsi, en considérant les valeurs des déformations simulées, l'augmentation de la surface extérieure ne dépasse pas 0,23%.

Les résultats obtenus en régime stationnaire sur les deux prototypes testés sans pression additionnelle dans le bac d'eau douce sont résumés dans le Tableau 29.

**Remarque :**

À partir des spécifications des fournisseurs de l'instrumentation des prototypes (capteurs de températures et fluxmètres) et en prenant pour hypothèse que la valeur de la surface n'induit pas d'erreur supplémentaire sur le calcul, la précision de la détermination du paramètre  $U$  est de **3,12%**. Il faut cependant rester prudent dans l'interprétation des résultats. En effet cette précision correspond à une valeur minimale car dans le calcul, seules les précisions des capteurs thermiques ont été considérés, les incertitudes liées à la chaîne d'acquisition des mesures n'ayant pas été prises en compte.

Tableau 29 Valeurs obtenues dans l'état stationnaire : bac d'eau douce, 1 bar

Prototype	Puissance du tapis chauffant (W)	Pression (bar)	T <sub>i</sub> finale (°C)	T <sub>e</sub> finale (°C)	Densité de flux thermique sortant (W.m <sup>-2</sup> )	Flux thermique sortant sur L=1 m (W)	U (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique apparente du PP syntactique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
N°1	120	1	55,2	17,3	83	89	4,09±0,13	0,160±0,006
N°1	240	1	96,6	21,6	168	180,2	4,19±0,13	0,165±0,005
N°2	120	1	56,4	16,4	83	89	3,88±0,12	0,152±0,007
N°2	240	1	95,8	17,6	166	178	3,97±0,12	0,155±0,006

L'analyse des résultats obtenus permet de faire les remarques suivantes :

- Le coefficient de transfert thermique global des deux prototypes est dans tous les cas de figure légèrement en dessous de la valeur calculée à partir des données matériaux du fournisseur à 20 °C.
- Pour les deux phases d'essai (120 W et 240 W), le coefficient de transfert thermique global du prototype n°1 est légèrement supérieur aux valeurs obtenues pour le prototype n°2. Ceci pourrait en partie s'expliquer par le fait que les deux prototypes n'ont pas subi des séquences d'essais identiques sans pression et sous pression hydrostatique. Le prototype n°1 a également été testé au préalable à l'air libre (jusqu'à 230 W) puis dans la cuve d'eau douce à la puissance de chauffe de 95 W. Ces essais préliminaires ont pu entraîner un endommagement thermomécanique du prototype n°1, conduisant alors à ces légères pertes de performances thermiques.
- Le coefficient de transfert thermique tend à augmenter très légèrement avec la puissance de chauffe appliquée à la structure, en particulier pour le prototype n°2 (compte tenu de l'incertitude sur la valeur de  $U$ ), reflétant a priori l'augmentation de la conductivité thermique de la mousse avec la température.

b) *Essais sous pression hydrostatique*

- Simulations du flux thermique externe

Les flux thermiques extérieurs expérimentaux et issus de la simulation numérique thermomécanique sont représentés Figure 90.

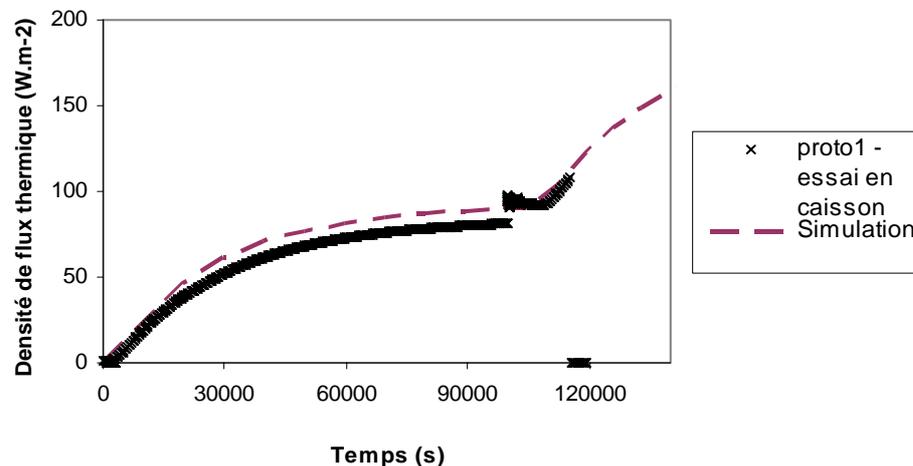


Figure 90 *Comparaison des densités de flux thermique extérieur expérimentales et simulées pour l'essai en caisson hyperbare réalisé sur le prototype n°1 (étapes 1, 2 et 3)*

Mis à part le saut brusque du flux thermique expérimental lors de la mise sous pression (perturbation de mesure du fluxmètre), les valeurs expérimentales et simulées obtenues pour les trois premières étapes de l'essai en caisson sont très proches (écart d'environ 5%). Rappelons qu'un problème d'acquisition survenu au cours de cette étape a entraîné la perte de données expérimentales et limite donc les points de comparaison des valeurs.

Pour les calculs nécessitant l'utilisation des valeurs de flux thermique externe, nous choisirons de nous baser sur les valeurs simulées lorsque nous ne disposerons pas des valeurs expérimentales, en particulier pour les essais sous une pression hydrostatique de 300 bar.

- Déformations thermomécaniques

Dans les essais en caisson hyperbare, l'effet de la pression doit également être pris en compte. Les déplacements suivant le rayon obtenus par simulation numérique pour les deux prototypes à la fin de chaque étape de test réalisée en caisson hyperbare sont représentés Figure 91.

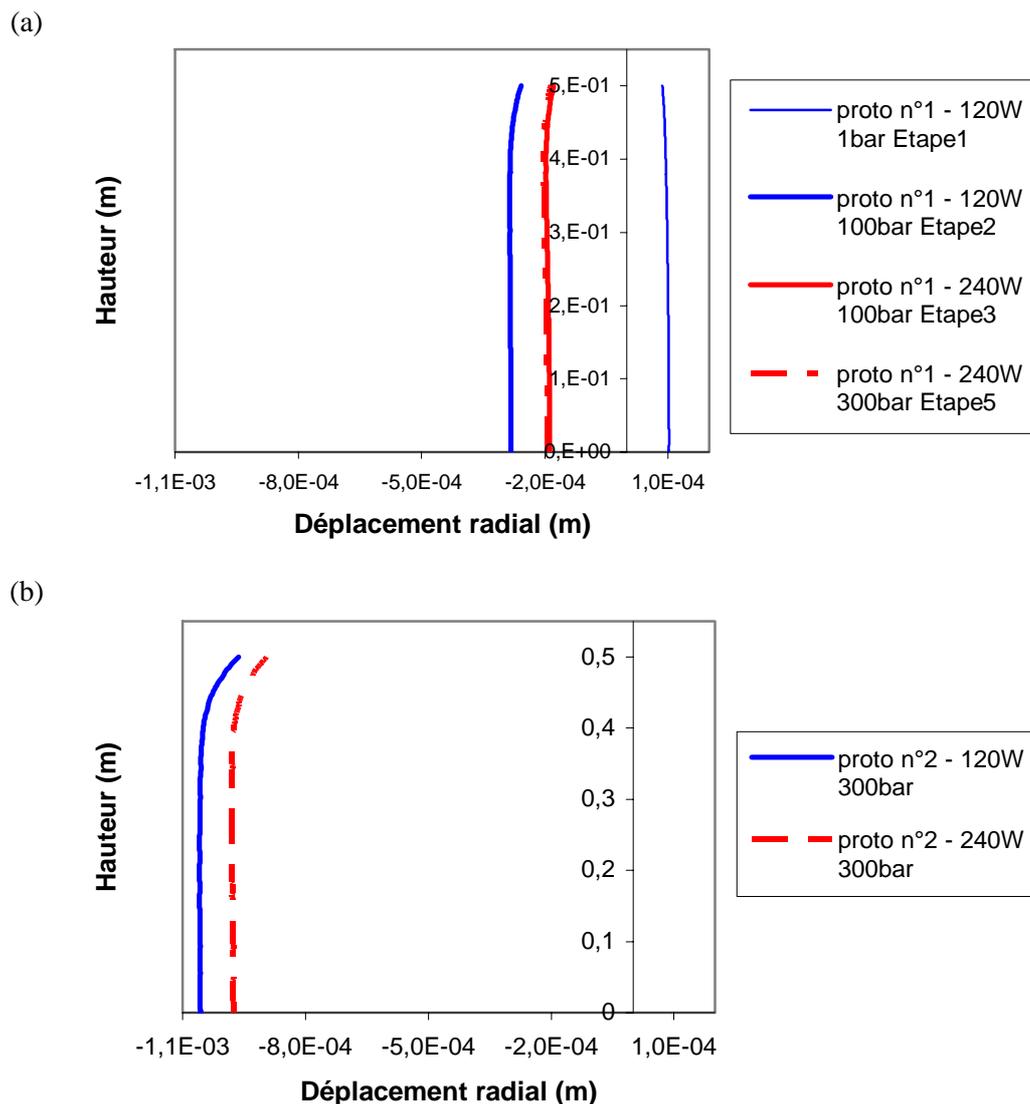


Figure 91 Déplacement de la structure suivant le rayon à chaque fin d'étape  
 Résultats des simulations en caisson hyperbare des prototypes n°1 (a) et 2 (b)  
 (représentation de la demi-hauteur du prototype)

Ces résultats issus de la simulation permettent de faire les observations suivantes :

- la pression hydrostatique a un effet inverse à celui de la température et entraîne une diminution du diamètre de la structure ;

- la déformation n'est pas homogène le long de la structure : le prototype est équipé de bouchons isolants qui exercent sous pression hydrostatique des contraintes aux extrémités de la conduite limitant ainsi les déformations radiales et la diminution du diamètre engendrées par l'effet de la pression.

- Détermination de coefficient d'échange thermique global de la structure

Là encore, les déformations simulées sont relativement faibles. La diminution de la surface extérieure sous l'effet couplé de la pression et de la température est inférieure à 1,2%. Les résultats obtenus en régime stationnaire sur les deux prototypes testés dans le caisson hyperbare sont résumés dans le Tableau 30.

**Remarques :**

Les valeurs des densités de flux thermique extérieur notées en gras sont issues de la simulation thermomécanique, les données expérimentales étant pour ces séquences d'essais non disponibles (fluxmètre externe retiré) ou faussées.

Tableau 30 Valeurs obtenues dans l'état stationnaire : caisson hyperbare

Prototype	Puissance du tapis chauffant (W)	Pression (bar)	T <sub>i</sub> finale (°C)	T <sub>e</sub> finale (°C)	Densité de flux thermique sortant (W.m <sup>-2</sup> )	Flux thermique sortant en régime stationnaire (W)	U (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique du PP syntactique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
N°1	120	1	55	16,9	81,33	87,2	3,99±0,12	0,156±0,005
N°1	120	100	55	17	92,9	99,4	4,56±0,14	0,181±0,006
N°1	240	100	87,3	18,8	164,9	176,5	4,49±0,14	0,178±0,006
N°1	240	300	86,4	19,5	<b>186,5</b>	<b>199,6</b>	<b>5,2±0,16</b>	<b>0,209±0,007</b>
N°2	120	300	55,6	18,3	<b>88,9</b>	<b>94,7</b>	<b>4,42±0,14</b>	<b>0,175±0,006</b>
N°2	240	300	88,5	20	<b>176,8</b>	<b>188,4</b>	<b>4,79±0,15</b>	<b>0,191±0,007</b>

La Figure 92 donne un récapitulatif des coefficients de transfert thermique ainsi que des conductivités thermiques apparentes du PP syntactique déterminés à partir des régimes stationnaires obtenus sur les différentes séquences d'essais des deux structures prototypes.

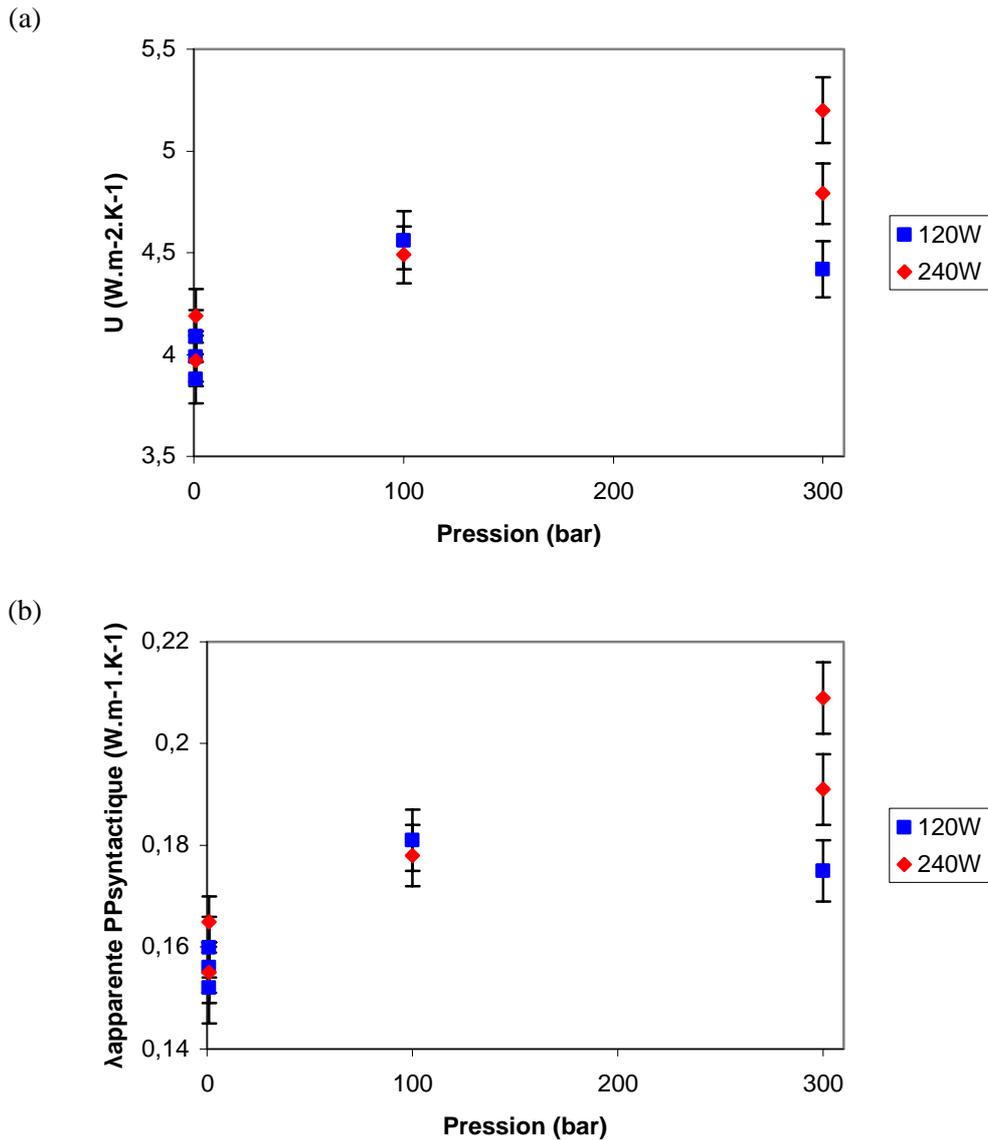


Figure 92 Récapitulatif des valeurs des coefficients de transfert thermique global (a) et des conductivités thermiques apparentes du PP syntactique (b) déterminées à partir du régime stationnaire

Étant donné les incertitudes de mesure, les valeurs du coefficient  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  obtenues sur le prototype n°1 (1 bar et 120 W) et celles déterminées au cours des essais réalisés sur le prototype n°2 sont comparables.

Concernant l'influence de la pression, pour les deux essais à 100 bar (prototype n°1), les valeurs de  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  sont supérieures aux valeurs déterminées sans pression additionnelle. Les valeurs obtenues sur le deuxième prototype testé à 300 bar sont en moyenne également supérieures à celles obtenues sans pression additionnelle. Cependant rappelons que les valeurs des flux thermiques à 300 bar sont issus de la simulation numérique et qu'elles sont, comme nous avons pu le constater pour les essais sans pression additionnelle, surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. C'est pourquoi la discussion des valeurs calculées de  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  à partir du régime stationnaire à 300 bar est ici délicate.

La Figure 93 présente les valeurs de conductivités thermiques apparentes du PP syntactique déterminées à partir des régimes stationnaires obtenus sur les séquences d'essais réalisées sans pression additionnelle sur les deux structures prototypes.

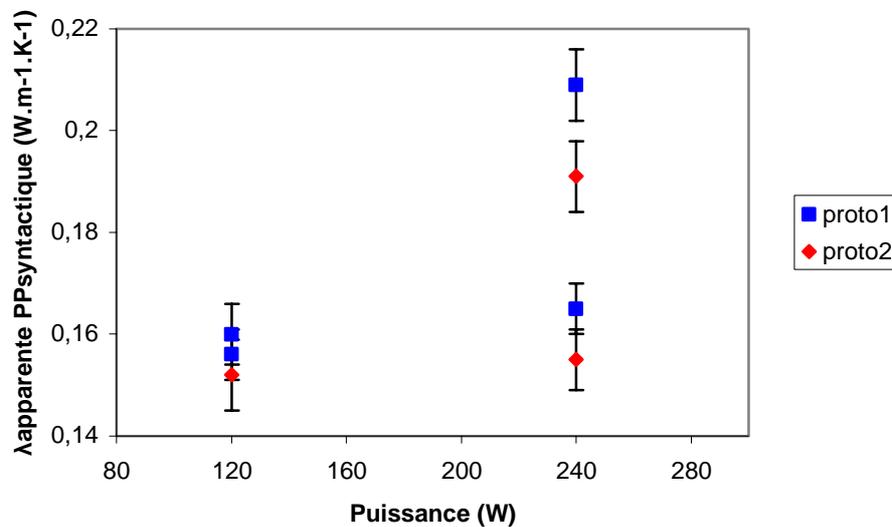


Figure 93 *Comparaison des conductivités thermiques apparentes déterminées pour les essais sans pression additionnelle*

On constate que même si les incertitudes de mesure ne permettent pas de distinguer nettement les deux prototypes, les valeurs obtenues sur le premier prototype sont en moyenne supérieures à celles obtenues sur le deuxième prototype et ce pour les deux puissances de chauffe étudiées. Ceci pourrait être relié à l'historique des deux prototypes. En effet, les deux structures n'ont pas suivi les mêmes cycles thermiques et thermomécaniques : essais préliminaires jusqu'à 230 W à l'air libre et à 95 W dans l'eau douce réalisés sur le prototype n°1. Le premier prototype a pu ainsi subir un endommagement thermomécanique plus important et donc une perte de propriétés thermiques.

#### 4.4 Analyse des résultats en régime transitoire

Si le régime stationnaire nous a permis de déterminer les valeurs de  $U$  puis de calculer les valeurs apparentes de la conductivité thermique de la mousse syntactique dans différentes conditions d'essais en simulant l'évolution de l'épaisseur ; l'analyse du régime transitoire permet l'évaluation directe (sans prise en compte des variations d'épaisseurs des matériaux) des valeurs apparentes de la capacité calorifique de la mousse syntactique, ainsi que de la conductivité thermique.

Pour cela, une routine d'optimisation a été développée sous Matlab<sup>®</sup>. Ce programme permet de déterminer les propriétés thermiques apparentes « optimisées » ( $\lambda_{\text{apparente}}$  et  $C_{p\text{apparente}}$ ) de la mousse syntactique en ajustant la relation analytique donnant l'évolution de la température intérieure (au centre de la conduite métallique chauffée) en fonction du temps aux valeurs expérimentales obtenues au cours des essais. Les formules analytiques ainsi que la routine d'optimisation sont détaillées dans les [Annexes C et D](#). La fonction d'optimisation choisie dans Matlab<sup>®</sup> (lsqcurvefit) utilise un algorithme de résolution dit "grande échelle". Cet algorithme est basé sur une méthode de Newton dans laquelle chaque itération implique la solution approchée d'un système linéaire utilisant la méthode des gradients conjugués préconditionnés [99].

#### 4.4.1 Hypothèses du modèle

Les hypothèses générales sont les suivantes :

- Le modèle analytique est basé sur une structure cylindrique multicouches considérée comme « infinie » : modélisation et équations en 1D axisymétrique.
- La convection thermique à l'extérieur de la structure est prise en compte dans le modèle : coefficient de convection et température de l'eau fixés.
- Le flux thermique intérieur est supposé constant et égal au flux thermique traversant la structure en régime stationnaire ; la valeur introduite dans le modèle correspond donc à la valeur du flux thermique à la surface extérieure de la structure en régime permanent :
  - valeurs expérimentales pour les séquences où l'on dispose des mesures du fluxmètre extérieur ;
  - valeurs issues de la simulation thermomécanique, les données expérimentales étant pour ces séquences d'essais non disponibles (fluxmètre externe retiré) ou faussées.
- La température initiale de la structure est supposée stabilisée et égale à la température du fluide extérieur.
- Les propriétés mécaniques (module d'Young et coefficient de Poisson) ainsi que les dilatations thermiques des matériaux ne sont pas prises en compte. La surface extérieure de la structure isolée est alors supposée constante au cours de l'essai, même sous pression.

#### 4.4.2 Résultats de l'optimisation

Étant donné que pour réaliser l'optimisation la structure doit être dans l'état initial stabilisée à une température uniforme, toutes les séquences d'essai ne pourront pas être exploitées avec cette routine d'optimisation. La Figure 94 représente les valeurs expérimentales de la température intérieure ainsi que la fonction analytique ajustée (alimentée par les propriétés thermiques issues de l'optimisation) pour trois séquences d'essais.

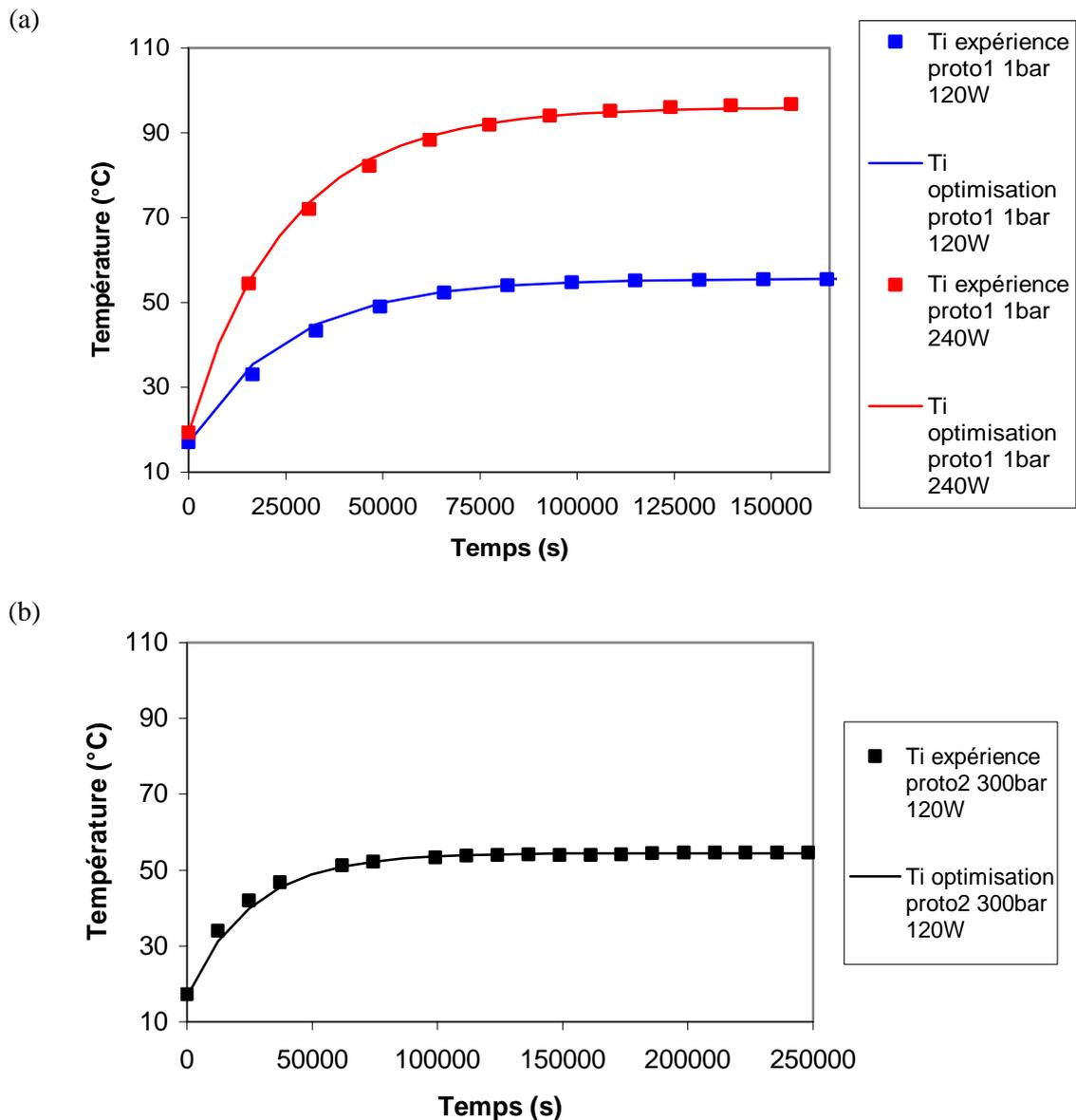


Figure 94 *Comparaison des températures intérieures expérimentales et issues de l'optimisation : sans pression additionnelle (a), sous pression hyperbare (b)*

Les courbes analytiques ajustées obtenues par le programme d'optimisation et les températures intérieures expérimentales sont très proches ce qui traduit un écart quadratique bien minimisé par la fonction d'optimisation et montre que le modèle décrit bien le comportement thermique du multicouche.

Le Tableau 31 résume les hypothèses considérées pour le programme d'optimisation ainsi que les propriétés thermiques apparentes obtenues.

Tableau 31 *Hypothèses et résultats d'optimisation des propriétés thermiques du PP syntactique à partir des données du régime transitoire*

Prototype	Puissance du tapis chauffant (W)	Pression (bar)	Flux thermique sortant en régime stationnaire (W)	Température de l'eau (°C)	Coefficient moyen de convection thermique extérieure ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )	Conductivité thermique apparente du PP syntactique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	Capacité calorifique apparente du PP syntactique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
N°1	120	1	89	17	143	0,160	1526
N°1	240	1	180,2	19,3	176	0,163	1532
N°1	120	1	87,2	15,3	160	0,147	1518
N°2	120	1	89	15,3	125	0,150	1510
N°2	120	300	<b>94,7</b>	16,7	170	0,157	1521

On peut remarquer que les valeurs de conductivités thermiques apparentes de la mousse syntactique obtenues par la routine d'optimisation sont très proches des valeurs calculées à partir des mesures dans l'état stationnaire et de la simulation des déformations (valeurs résumées dans le Tableau 29 et le Tableau 30). Ces résultats confortent l'exploitation des données de l'état stationnaire proposée dans ce travail.

#### 4.4.3 Discussion des résultats

Les propriétés thermiques obtenues pour le PP syntactique, aussi bien en régime stationnaire qu'en régime permanent, sont des valeurs apparentes car elles correspondent à des valeurs "moyennes" sur l'épaisseur de la couche de mousse syntactique. Ces valeurs "moyennes" reflètent en première approximation le gradient de température vu par la mousse syntactique.

Étant donné que nous ne disposons pas de données expérimentales des températures intérieures et extérieures à la mousse syntactique, nous nous sommes basés sur les résultats donnés par les simulations numériques. La Figure 95 présente l'évolution des températures dans l'épaisseur de la mousse syntactique, au centre de la structure prototype, évaluées par le modèle numérique à la fin de chaque phase d'essai.

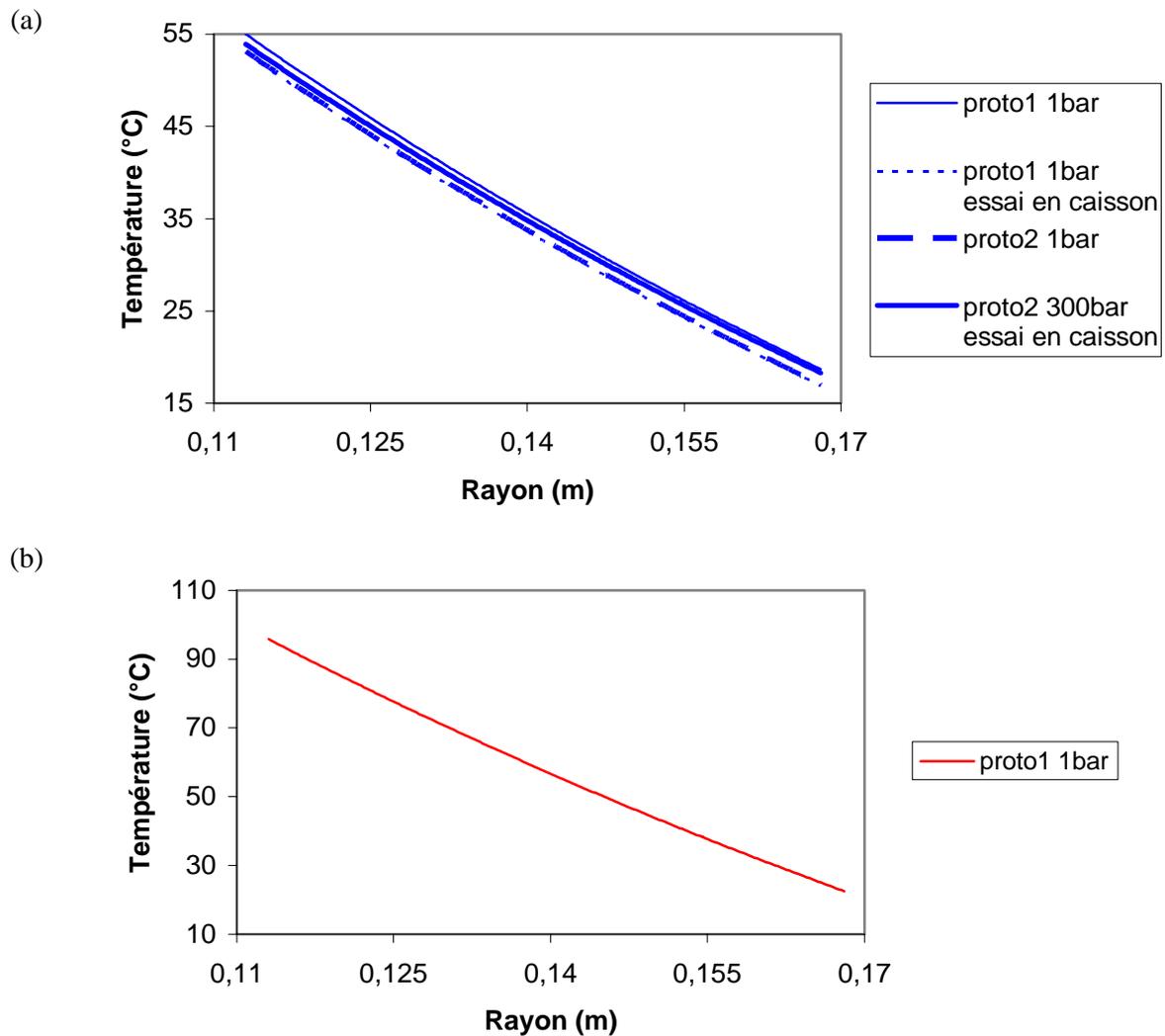


Figure 95 Évolution des températures intérieures et extérieure de la mousse syntactique.  
 Simulations numériques pour les puissances de chauffe : 120 W (a) et 240 W (b)

Ainsi pour chaque condition d'essai il est également possible, en connaissant les différences de température entre les surfaces intérieure et extérieure de la couche de PP syntactique, de déterminer les propriétés moyennes de la mousse à partir des relations déterminées sur les essais "coupons" (cf. § 3.5.2) et intégrées dans le modèle thermomécanique développé sous Comsol Multiphysics® :

$$\lambda = 10^{-4}T + 0,165 \text{ (W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}) \quad (64)$$

$$Cp = 6,26T + 1506,6 \text{ (J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}) \quad (65)$$

Le Tableau 32 donne un récapitulatif des valeurs obtenues à partir des relations déterminées sur les essais "coupons" et des valeurs déterminées à partir des essais sur structures. Les températures moyennes sur l'épaisseur de la mousse syntactique sont calculées en intégrant la relation décrivant la température au sein d'une structure cylindrique en régime permanent, le transfert de chaleur par conduction étant supposé uniquement radial :

$$T(r) = T_{\text{int}} - (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \frac{\ln\left(\frac{r}{r_{\text{int}}}\right)}{n\left(\frac{r_{\text{ext}}}{r_{\text{int}}}\right)} \quad (66)$$

Avec :  $T_{\text{int}}$  : température de la surface intérieure de la conduite cylindrique  
 $T_{\text{ext}}$  : température de la surface extérieure de la conduite cylindrique  
 $r_{\text{int}}$  : rayon intérieur de la conduite cylindrique  
 $r_{\text{ext}}$  : rayon extérieur de la conduite cylindrique  
 $r$  : rayon au centre de la mousse syntactique

Tableau 32 *Comparaison des propriétés thermiques du PP syntactique déterminées par les essais "coupons" et l'étude des régimes stationnaire et transitoire des essais sur structures*

Prototype	Puissance du tapis chauffant (W)	Pression (bar)	$T_{\text{moyenne}}$ (°C)	Essais coupons $\lambda_{\text{apparente}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Régime stationnaire $\lambda_{\text{apparente}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Optimisation régime transitoire $\lambda_{\text{apparente}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Essais coupons $C_{p\text{apparente}}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Optimisation régime transitoire $C_{p\text{apparente}}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
N°1	120	1	45,1	0,169	0,160	0,160	1789±17	1526
N°1	240	1	74,5	0,172	0,164	0,163	1973±21	1532
N°1	120	1	43	0,169	0,156	0,147	1776±18	1518
N°2	120	1	43,4	0,169	0,151	0,150	1778±19	1510
N°2	120	300	42,1	0,169	0,158	0,157	1770±18	1521

On constate que les valeurs des propriétés thermiques de la mousse syntactique déterminées par les essais coupons sont plus élevées que celles déterminées à partir des données obtenues sur les essais sur structures (étude du régime stationnaire et optimisation numérique pour le régime transitoire). On remarque en particulier que les valeurs des capacités thermiques apparentes déterminées par les essais coupons sont nettement supérieures à celles déterminées par « optimisation » du régime transitoire des essais sur structures. Rappelons que les valeurs de  $C_p$  sont très délicates à mesurer expérimentalement, même en DSC modulée. Les quantités de matière testées (de l'ordre de quelques milligrammes en DSC) ne sont également pas représentatives de l'ensemble de la structure de la mousse syntactique, ce qui peut aussi entraîner des écarts de mesures.

## 4.5 Bilan

### 4.5.1 Mesures expérimentales

Ces essais sur structures ont permis de mettre en évidence le rôle critique de la tenue de l'instrumentation (sondes de températures, fluxmètres, connecteurs, etc.) et leur sensibilité aux conditions expérimentales extrêmes.

Les problèmes de mesures rencontrés ont principalement porté sur les valeurs de densités de flux externes données par les fluxmètres au cours des essais sous pression réalisés dans le caisson hyperbare :

- première montée à 100 bar pour le prototype n°1 : perturbations des mesures ;
- essais à 300 bar sur le prototype n°2 : mesures de flux faussées (écrasement du fluxmètre sous l'effet de la pression qui induit un effet de surface).

C'est pourquoi il serait très intéressant de développer une instrumentation spécifique permettant de mesurer le flux thermique même à de très hautes pressions.

Une autre difficulté expérimentale rencontrée a été la mise en place et le maintien du fluxmètre interne directement en contact avec l'intérieur de la conduite en acier. La tenue en température du capteur a été remise en cause, en particulier pour de hautes températures (240 W de puissance de chauffe), où le flux thermique intérieur mesuré est nettement différent de la valeur de la puissance indiquée par le tapis chauffant.

#### **4.5.2 Performances thermiques du système industriel multicouches**

##### *a) Étude du régime stationnaire*

Les coefficients de transfert thermique global des deux structures testées et donc des conductivités apparentes du PP syntactique déterminés sans pression additionnelle sont comparables compte tenu des incertitudes de mesures.

Les résultats obtenus sans pression additionnelle révèlent que les valeurs moyennes de  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  sont, pour le premier prototype, entre 5 et 6% supérieures à celles obtenues sur le deuxième prototype. Cet effet qui semble cependant très faible pourrait être relié à l'historique des deux prototypes qui n'ont en effet pas suivi les mêmes cycles thermomécaniques et peuvent ainsi subir un endommagement plus important et donc une légère perte de propriétés thermiques.

On peut constater que les valeurs de  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  obtenues sur le premier prototype à 100 bar sont en moyenne supérieures de 12,5% à celles obtenues sans pression additionnelle, ce qui traduirait une légère perte des propriétés isolantes du revêtement sous pression. Cette sensible augmentation de  $U$  peut se rapprocher d'une augmentation de la conductivité apparente (déterminée à partir de  $U$  et des épaisseurs simulées) qui mettrait en évidence une densification de la mousse syntactique sous pression, induite par la rupture des microsphères.

Pour discuter de l'influence de la pression (300 bar), il convient de rester prudent. En effet, le fluxmètre extérieur donnant des valeurs faussées pour des pressions supérieures à 100 bar, les flux utilisés dans les calculs de  $U$  sont issus du modèle numérique, qui donne des résultats légèrement surestimés par rapport aux valeurs de flux expérimentales. On peut cependant remarquer qu'à 300 bar, l'effet de la puissance de chauffe sur l'augmentation des valeurs de  $U$  et de  $\lambda_{apparente}$  semble plus marqué que pour les autres conditions d'essais.

##### *b) Étude du régime transitoire*

Si le régime stationnaire permet de déterminer les valeurs des coefficients de transfert thermique global des structures prototypes et ainsi de calculer les conductivités thermiques apparentes de la

mousse syntactique associées à chaque condition d'essai, l'étude du régime transitoire peut apporter des informations complémentaires concernant les propriétés thermiques de la mousse, notamment sur sa capacité calorifique apparente et par l'évaluation directe de sa conductivité thermique apparente pour différentes conditions d'essais. Nous avons ainsi développé une routine sous Matlab<sup>®</sup> permettant d'ajuster les relations analytiques aux données expérimentales de la température intérieure au centre de la structure ( $T_i$ ) en déterminant les propriétés thermiques apparentes ( $\lambda_{\text{apparente}}$  et  $Cp_{\text{apparente}}$ ) « optimisées ».

Les valeurs des conductivités thermiques apparentes de la mousse syntactique déterminées par la routine d'optimisation sont très proches des valeurs obtenues sur coupons et calculées à partir du coefficient de transfert thermique global  $U$  déterminé en régime stationnaire, ce qui conforte la démarche d'exploitation des données de l'état stationnaire proposée dans ce travail.

Les valeurs des capacités thermiques apparentes de la mousse syntactique déterminées à partir de l'optimisation du régime transitoire des essais sur structures sont inférieures à celles déterminées sur les coupons. Ces écarts sont dus au fait que les valeurs de capacité calorifique par DSC modulée sont délicates à mesurer expérimentalement, mais aussi aux hypothèses considérées dans le programme d'optimisation qui peuvent introduire une erreur lors des estimations.

## 5. NOTION D'ENDOMMAGEMENT ET INTRODUCTION AU COMPORTEMENT LONG TERME

Dans les conditions de service par ultra grand fond, deux principaux types d'endommagement peuvent affecter les mousses syntactiques :

- un endommagement « mécanique » lié à la pression hydrostatique et pouvant potentiellement intervenir dès le début de la vie de la structure et ce même à des pressions relativement faibles ;
- un endommagement « hydrolytique » directement lié à la prise en eau à long terme. La diffusion d'eau dans les mousses syntactiques peut conduire à l'endommagement et/ou à la rupture de microsphères ainsi qu'à l'évolution des propriétés physicochimiques du matériau.

Nous présenterons dans ce chapitre une première partie concernant le développement d'un modèle de comportement non linéaire des mousses syntactiques qui prend en compte la notion d'endommagement intervenant sous l'effet d'un chargement hydrostatique. Puis nous nous intéresserons au comportement long terme des mousses syntactiques, en présentant quelques résultats expérimentaux concernant l'évolution des propriétés thermiques des matériaux avec la prise en eau et une introduction aux travaux de modélisation traduisant le vieillissement hydrolytique des mousses syntactiques.

### 5.1 Comportement mécanique non linéaire

#### 5.1.1 Introduction

L'allure de la courbe obtenue lors d'un essai de compression hydrostatique en cyclage réalisé sur un bloc de mousse syntactique MS1 à 20 °C est donnée Figure 96.

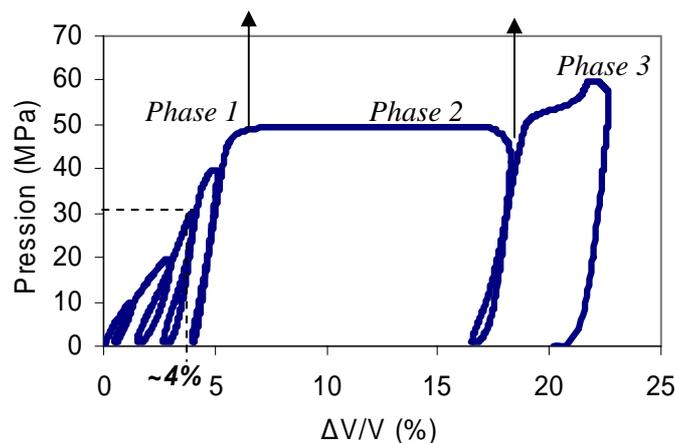


Figure 96 Compression hydrostatique d'un bloc de mousse syntactique MS1 (20 °C) [9]

Comme nous l'avons décrit précédemment (§ 3.3.2 b), le comportement de la mousse syntactique soumise à une montée en pression peut se décomposer en trois phases successives :

- phase d'endommagement du matériau avec la rupture progressive des microsphères sous l'effet du chargement et dès le premier cycle ( $P \leq 10$  MPa) ;
- écrasement brutal de la structure (aux alentours de 50 MPa pour ce type de mousse à cette température) probablement liée à l'effondrement de la structure sur elle-même après rupture de toutes les sphères ;
- augmentation de la pression : comportement pouvant être assimilé à celui d'un matériau massif.

Rappelons qu'à chaque cycle de chargement, la rupture progressive des microsphères conduit pour ce type de mousse syntactique à une augmentation du module de compressibilité.

Nous nous intéresserons ici au cas du chargement quasi-statique de grand fond caractérisé par une montée puis un maintien en pression, correspondant approximativement au chargement imposé dans les conditions réelles d'exploitation. Pour ce type de chargement, la première partie de la courbe de compression hydrostatique met en avant le caractère non linéaire de la mousse syntactique lié à l'endommagement du matériau (rupture de sphères) et à la déformation non réversible pouvant être associée à la localisation de la déformation au voisinage des microsphères rompues au cours du chargement.

### **5.1.2 Modèle de comportement de la mousse syntactique**

#### *a) Hypothèses du modèle*

Dans la littérature, de nombreux ouvrages font état de modèles pour déterminer le comportement élastique des mousses syntactiques à partir des propriétés de ses [17, 18, 103, 101]. Pour introduire la notion d'endommagement et ainsi décrire le comportement non linéaire de ces matériaux, Perreux [102] a proposé, à partir d'un modèle élastique obtenu par homogénéisation, d'introduire un paramètre d'endommagement en l'assimilant à une réduction du nombre de sphères, ainsi qu'une déformation irréversible associée à la compression du matériau.

Pour cela, le modèle proposé par Marur [100] a servi de base au développement du modèle d'endommagement. La mousse syntactique est dans ce cas considérée comme un modèle multiphase constitué de sphères concentriques (Figure 97).

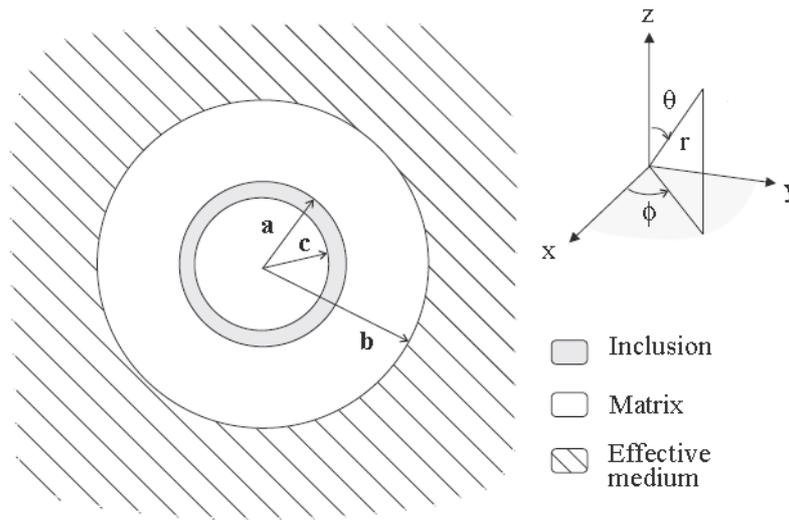


Figure 97 Représentation d'un modèle de mousse syntactique [100]

Dans ce modèle, la mousse syntactique est représentée par une inclusion composée de deux sphères concentriques. La première représente la sphère de verre creuse de rayon intérieur  $c$  et extérieur  $a$ , la seconde sphère est la matrice de rayon intérieur  $a$  et extérieur  $b$ . L'ensemble est considéré comme étant dans un milieu homogène équivalent, macroscopiquement isotrope. Ce milieu équivalent peut ainsi être caractérisé par deux propriétés mécaniques : le module de compressibilité ( $K_{eq}$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu_{eq}$ ). Les propriétés homogénéisées du milieu équivalent doivent être telles que sous la même condition de chargement, le milieu équivalent possède les mêmes propriétés que la configuration présentée Figure 97. Nous choisirons ici de ne présenter que la démarche générale de la détermination des paramètres du système équivalent.

Ces paramètres élastiques peuvent ensuite être déterminés en écrivant les champs de déplacements dans les cas de figure suivants :

- $K_{eq}$  déterminé en considérant un champ hydrostatique de pression  $P$  appliqué à l'infini sur le système décrit Figure 97 ;
- $\nu_{eq}$  déterminé en considérant le système décrit Figure 97 comme étant soumis à une traction uniaxiale.

#### b) Introduction de l'endommagement

Pour introduire de manière « homogénéisée » la notion d'endommagement de la mousse syntactique, on considère que l'endommagement associé à la rupture des microsphères conduit au même effet en moyenne qu'une diminution de l'épaisseur des sphères. On introduit ainsi le paramètre  $\eta$  qui représente indirectement l'épaisseur des microsphères.

$$\eta = \left(\frac{a}{c}\right)^3 \quad (67)$$

On définit alors la variable d'endommagement  $D$  par :

$$D = \frac{\eta - \eta_0}{1 - \eta_0} \quad (68)$$

Avec :  $\eta_0$  : la valeur de  $\eta$  au début du chargement

Le paramètre d'endommagement  $D$  caractérise la diminution du nombre de microsphères non rompues dans la mousse syntactique.

Pour traduire l'existence de déformations permanentes liée à cet endommagement, on peut également introduire une déformation non linéaire supplémentaire. Dans un essai de compression hydrostatique, on peut écrire la relation suivante :

$$K_{eq} Trace(\varepsilon_{élastique}) = \frac{Trace(\sigma)}{3} \quad (69)$$

Avec :  $\varepsilon_{élastique}$  : déformations élastiques principales  
 $\sigma$  : contraintes principales

Dans notre cas de figure, l'introduction de la déformation supplémentaire se traduira par :

$$Trace(\varepsilon_{total} - \frac{\chi_1 D}{\chi_2 - D} I) = \frac{Trace(\sigma)}{3K_{eq}} \quad (70)$$

Les paramètres  $\chi_1$  et  $\chi_2$  devant être déterminés à partir des résultats expérimentaux des essais de compression hydrostatique.

L'équation (70) permet de décrire par continuité la deuxième phase du chargement ; ainsi quand le paramètre d'endommagement  $D$  tend vers 1 et la valeur de  $\chi_2$  étant proche de l'unité, la déformation devient très importante et conduit alors à l'effondrement de la structure.

**Remarque :**

Il serait également intéressant d'introduire un endommagement et une déformation non linéaire associés au déviateur des contraintes (cf. contraintes de von Mises non nulles dans les simulations du tronçon et de la structure prototype testée). Cependant, l'identification des différents paramètres liés à cet endommagement et à cette déformation nécessiterait d'avoir des données expérimentales du comportement de la mousse syntactique en cisaillement pur, ce que nous n'avons pas encore pu réaliser à l'heure actuelle. C'est pourquoi dans la suite de cette étude, le comportement non linéaire de la mousse syntactique est supposé indépendant des contraintes de cisaillement.

*c) Identification des paramètres*

Les différents paramètres du modèle développé sont ensuite identifiés à partir de la courbe de compression hydrostatique et des propriétés initiales de la mousse syntactique (fraction volumique, diamètre moyen, épaisseur moyenne, module élastique, coefficient de Poisson des microsphères de verre et propriétés de la matrice). Le coefficient de compressibilité de la mousse syntactique peut ainsi s'exprimer en fonction du niveau d'endommagement  $D$ . Pour la mousse syntactique MS1, on obtient finalement la relation [102] :

$$K_{eq}(D) = \frac{17122,9 - 16441,9D}{5,414 - 3,94D} \quad (71)$$

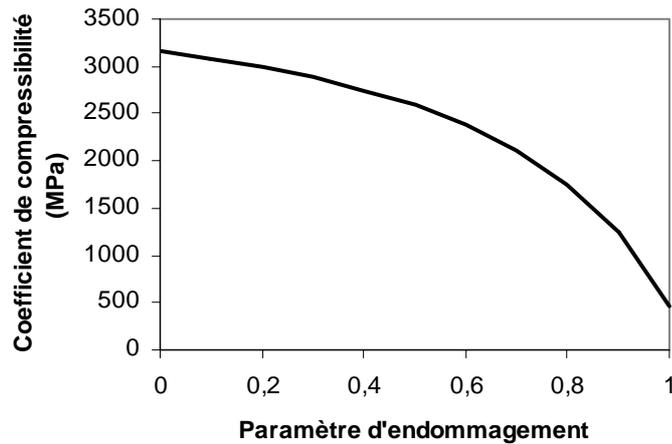


Figure 98 *Évolution du coefficient de compressibilité avec le paramètre d'endommagement*

En supposant que les décharges intermédiaires ne créent pas d'endommagement et de déformation supplémentaires dans le modèle de comportement de la mousse syntactique, l'évolution du volume du bloc de mousse syntactique peut s'exprimer par la relation [102] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{5,414 - 3,94(3K_D P)}{17122,9 - 16441,9(3K_D P)} + 3 \frac{\chi_1(3K_D P)}{\chi_2 - 3K_D P} \quad (72)$$

Avec les paramètres identifiés :

$K_D$ :	1/300
$\chi_1$ :	0,02
$\chi_2$ :	0,8

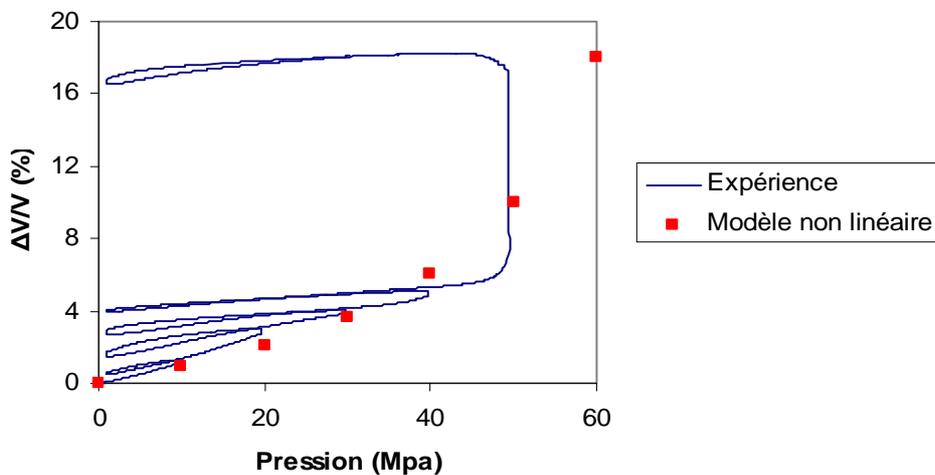


Figure 99 *Comparaison entre les données expérimentales et le modèle non linéaire*

La courbe de chargement issue du modèle permet de traduire le comportement non linéaire de la mousse syntactique avant l'effondrement de la structure (aux alentours de 50 MPa), qui n'est pas pris en compte dans cette approche.

d) *Implémentation du modèle dans Comsol Multiphysics®*

Pour implémenter ce modèle de comportement non linéaire dans le logiciel de simulation Comsol Multiphysics®, la mousse syntactique est assimilée à un matériau homogène, aux propriétés

mécaniques :  $E_{eq}$  et  $\nu_{eq}$  qui dépendent du paramètre d'endommagement  $D$ . Le module  $E_{eq}$  s'exprimant par la relation :

$$E_{eq}(D) = \frac{3(1 - 2\nu_{eq}(D))}{K_{eq}(D)} \quad (73)$$

Pour expliciter les différents paramètres mécaniques, on introduit une relation entre l'endommagement et la pression de la forme [102] :

$$\dot{D} = 3K_D \dot{P} \text{ si } 3P > Y_{seuil} \text{ et } \dot{P} > 0 \quad (74)$$

$$\dot{D} = 0 \text{ dans les autres cas} \quad (75)$$

$Y_{seuil}$  étant la contrainte correspondant au seuil d'endommagement (proche de 0 dans notre cas).

Pour l'essai de compression hydrostatique, la pression hydrostatique est considérée comme linéaire en fonction du temps  $t$  :

$$P = At + B \quad (76)$$

$A$  et  $B$  étant des constantes.

## 5.2 Comportement long terme

### 5.2.1 Introduction

Les essais sur structures ont été réalisés sur des périodes relativement courtes, pendant lesquelles nous avons considéré l'entrée d'eau et ses conséquences sur le comportement des matériaux comme étant négligeables. Le modèle numérique développé prend ainsi en compte uniquement le couplage thermomécanique, sans tenir compte de la prise en eau. Dans les conditions réelles d'exploitation, les conduites isolées seront également soumises aux effets du vieillissement en milieu aqueux à long terme. C'est pourquoi il sera à l'avenir important de développer un modèle prédictif plus complet, qui prendra alors en compte le couplage à long terme de tous les phénomènes physiques.

### 5.2.2 Modèles de diffusion d'eau

Les essais de vieillissement réalisés sur des polymères massifs et sur des mousses syntactiques industrielles dans différents milieux ont montré des comportements très différents suivant les matériaux et les conditions de vieillissement.

Ainsi, nous avons pu remarquer que pour la majorité des polymères massifs, la prise en eau suit un modèle fickien. Les paramètres de diffusion sont dans ce cas faciles à déterminer, que ce soit par une mesure directe du coefficient de diffusion à partir de la pente de la courbe de prise en masse ou par une routine d'optimisation à partir des relations analytiques.

Pour les mousses syntactiques, les mécanismes de diffusion sont plus complexes à appréhender. Si en humidité relative, la diffusion d'eau des mousses syntactiques peut être assimilée à une diffusion fickienne, les essais en milieu aqueux ont montré que même à de faibles températures de vieillissement, la prise en eau des mousses n'est pas fickienne. Pour traduire ce comportement

atypique, nous avons développé une routine d'optimisation basée sur les relations analytiques du modèle de Langmuir. Cette dernière permet de déterminer les paramètres de diffusion de chaque mousse syntactique dans chaque condition de vieillissement et ainsi d'ajuster les courbes théoriques aux résultats expérimentaux.

Le modèle de Langmuir peut être considéré comme étant « biphasique », dans lequel une espèce diffuse librement dans le matériau alors que la deuxième espèce est bloquée sur des sites particuliers. Même si ce modèle ne constitue qu'une première approche dans la modélisation de la diffusion d'eau au sein des mousses syntactiques, il permet de traduire de manière assez remarquable le comportement d'échantillons dans lesquels la diffusion peut être considérée comme étant unidirectionnelle. Il serait intéressant de développer les formules analytiques de Langmuir pour des géométries différentes, notamment pour des plaques de dimensions « finies », ou encore pour des échantillons cylindriques.

### 5.2.3 Autre modèle

Les travaux développés en parallèle à l'IFREMER et à l'IFP ont permis d'aboutir au développement d'un modèle de vieillissement de diverses mousses syntactiques industrielles, basé sur une large campagne d'essais sur coupons réalisés dans de nombreuses conditions de température, pression et milieux de vieillissement [19]. Ce modèle de diffusion tient compte de trois phénomènes :

- la prise en eau de la matrice constitutive de la mousse syntactique (assimilée à un processus Fickien) ;
- l'hydratation de la phase verre et de l'interface verre/matrice ;
- le remplissage des microsphères.

Un autre avantage de ce modèle est qu'il peut être adapté à différents types de géométries. Un exemple des courbes de prise en eau expérimentales et simulées déterminées sur des cubes de mousse syntactique de différentes dimensions est donné Figure 100 [19].

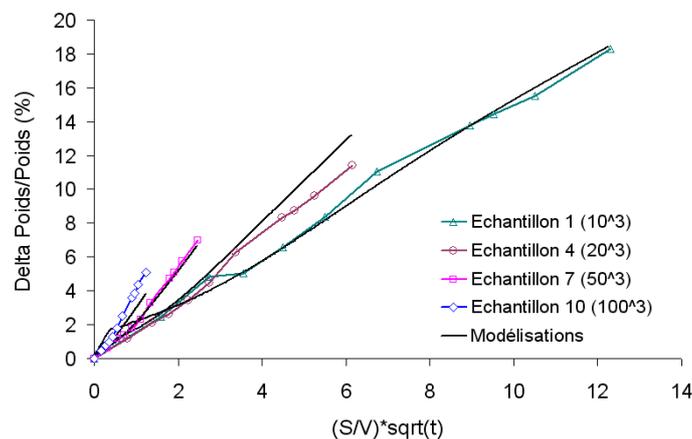


Figure 100 Courbes de prises en masse expérimentales et simulées : 300 bar, eau de mer à 80 °C

Pour le moment, aucun essai prenant en compte des conditions de vieillissement long terme n'a été réalisé sur des structures multicouches industrielles. Cette étape indispensable à la validation du modèle numérique est actuellement en projet.

### 5.3 Bilan

L'essai de compression hydrostatique réalisé sur la mousse syntactique MS1 a permis de mettre en évidence l'endommagement de la mousse syntactique au cours du chargement mécanique, probablement induit par la rupture de certaines microsphères, même à de faibles pressions (inférieures à 100 bar) et par la déformation de la matrice au voisinage des sphères rompues. Des essais de compression uniaxiale complétés par un suivi tomographique des mousses syntactiques ont également mis en évidence la rupture de sphères dès les faibles chargements mécaniques [42, 103]. Les ruptures des microsphères ont également été révélées par un suivi de l'émission acoustique lors d'essais de compression hydrostatique sur des échantillons de plus petites dimensions [11]. Signalons que cette technique d'émission acoustique a déjà été utilisée pour détecter et suivre l'endommagement dans des matériaux composites à fibres [104-106] et apparaît comme étant une voie très intéressante pour mieux appréhender l'endommagement des mousses. Pour traduire cet endommagement et pouvoir l'implémenter dans un modèle numérique, un modèle de comportement non linéaire des mousses syntactiques a été développé [102]. Celui-ci permet de prendre en compte l'endommagement de la mousse et de simuler l'évolution du volume de la mousse syntactique en fonction du chargement imposé (avant la pression de rupture de toutes les microsphères qui correspond à l'effondrement du matériau).

Si les ruptures des microsphères débutent dès les faibles pressions pour un chargement isotrope, elles pourront a fortiori apparaître plus tôt dans le cas d'un chargement non sphérique, qui peut s'avérer plus critique en terme de localisation de contraintes. Un tel chargement a été mis en évidence sur l'essai de compression hydrostatique sur la tranche prototype, avec la présence de contraintes déviatoriques non nulles dans le centre de la structure. Il serait à ce propos intéressant d'introduire un endommagement et une déformation non linéaire associés cette fois au déviateur des contraintes. La détermination des paramètres décrivant ce comportement nécessiterait la réalisation d'essais en cisaillement pur.

L'endommagement des mousses syntactique peut également être induit par la diffusion d'eau au sein des matériaux (hydrolyse de la matrice, endommagement et/ou rupture des microsphères, etc.). Pour prendre en compte ces effets de diffusion et ainsi décrire le comportement à long terme des mousses syntactiques, nous avons développé un modèle de diffusion unidirectionnelle, basé sur les formules analytiques de Langmuir. Grâce à une routine d'optimisation, il est possible d'ajuster dans de nombreux cas de figure la courbe de prise en eau des mousses syntactiques vieilles dans différents milieux et à différentes températures. Ceci constitue une première approche dans la modélisation de la diffusion d'eau au sein des mousses syntactiques. Le développement d'un modèle plus complet à trois phases de diffusion [19] permet de rendre compte de manière plus précise du comportement réel des mousses syntactiques, en particulier pour les vieillissements sous pression.

Pour modéliser le plus finement possible le comportement à long terme des systèmes d'isolation thermique et prendre en compte le couplage hydro-thermo-mécanique, l'évolution des propriétés thermomécaniques des différents matériaux devra être introduite dans le modèle et validé sur des essais long terme sur structures.

## CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

Ce travail de recherche a porté sur l'étude des systèmes multicouches d'isolation thermique protégeant les pipelines immergés dans le contexte de l'exploitation offshore par grandes profondeurs. Un des premiers objectifs de la thèse était d'acquérir des données expérimentales sur le comportement thermique des matériaux d'isolation, en particulier sur les mousses syntactiques. La mise en place et la réalisation d'essais sur des structures industrielles isolées (revêtement multicouches) dans les conditions d'exploitation en grande profondeur, constituaient également un des enjeux de ce travail. Enfin, il s'agissait de développer et valider un modèle numérique du comportement thermomécanique de structures industrielles, basé sur des essais « coupons » et prenant en compte l'évolution des propriétés des différents matériaux constitutifs du système d'isolation.

Dans un premier temps, notre étude a été axée sur la caractérisation de différents types de matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation thermique. L'ensemble des essais sur coupons avait pour objectif de créer une vaste base de données matériaux, qui a par la suite été utilisée pour alimenter le modèle numérique de comportement thermomécanique des systèmes d'isolation multicouches. Notre choix s'est ainsi porté sur cinq polymères massifs et trois mousses syntactiques industrielles, constituées d'une matrice polymère (différente pour chaque mousse) et de microsphères en verre creuses. Afin de comprendre le comportement de ces matériaux composites et de déterminer leurs propriétés, de nombreux essais - thermiques, mécaniques ou encore de vieillissement - ont été réalisés sur des coupons de matériaux. Ces essais ont permis de révéler le comportement « atypique » des mousses syntactiques, notamment en termes de propriétés mécaniques ou encore de diffusion d'eau. Ainsi, des essais de compression hydrostatique ont mis en évidence l'endommagement des mousses sous l'effet du chargement mécanique et ce même à de faibles pressions. Un essai complémentaire de compression hydrostatique réalisé sur une tranche d'un prototype industriel multicouches a également révélé l'importance de la détermination du champ de contraintes pour appréhender les mécanismes d'endommagement du matériau sur la structure. Ainsi, l'existence de contraintes déviatoriques non nulles au voisinage de l'acier traduit un chargement non isotrope pouvant alors conduire à un endommagement localisé plus critique. Contrairement à la plupart des polymères massifs, la diffusion d'eau dans les mousses syntactiques ne suit pas un modèle fickien, même à 20 °C. Pour traduire ces cinétiques particulières de diffusion d'eau, nous avons choisi de considérer le modèle de Langmuir, basé sur un mode de diffusion biphasique. Nous avons également pu observer une différence de comportement très nette entre les diverses mousses syntactiques industrielles étudiées suivant la nature de la matrice polymère. Dans certains cas, le matériau se dégrade et perd une partie non négligeable de ses microsphères ; c'est par exemple le cas de la mousse syntactique à base de polyuréthane.

Le cœur de ce travail a été consacré à la mise en place et à la réalisation d'essais expérimentaux sur des structures industrielles isolées d'un revêtement multicouches à base de polypropylène (Socotherm<sup>®</sup>). Deux structures de 1,20 m de longueur ont été usinées, instrumentées au moyen de sondes de température et de fluxmètres, testées sans pression additionnelle puis sous pression hydrostatique dans l'un des caissons hyperbares de l'IFREMER de Brest (tests réalisés jusqu'à 300 bar). Un tapis souple maintenu à l'intérieur de la surface métallique a permis de chauffer la structure, successivement avec un gradient thermique de 40 et 60 °C tandis que les capteurs enregistraient l'évolution des températures et des flux thermiques intérieurs et extérieurs. Un point clé mis en évidence par ces essais sur structures est le rôle essentiel de l'instrumentation et la difficulté à mesurer des flux thermiques en conditions extrêmes de température et de pression. Une solution pour remédier à ces perturbations de mesures serait de développer une instrumentation spécifique résistant à de très

hautes pressions. Les données expérimentales obtenues sur les structures industrielles testées dans différentes conditions d'essais (puissance de chauffe et pression hydrostatique) ont permis d'analyser les régimes stationnaires et les régimes transitoires. L'étude des régimes stationnaires a permis de déterminer les coefficients de transfert thermique global  $U$ , traduisant les performances thermiques des systèmes d'isolation thermique. Les résultats obtenus nous ont ensuite permis de calculer pour chaque condition d'essai les valeurs des conductivités thermiques apparentes ( $\lambda_{apparente}$ ) du PP syntactique, i.e. la valeur moyennée dans l'épaisseur, compte tenu de la variation d'épaisseur simulée à partir des coefficients d'expansion thermique des matériaux. Pour les deux structures testées sans pression additionnelle, les valeurs obtenues sont comparables au vu des incertitudes de mesures. L'effet de la température sur les performances d'isolation de la structure multicouches ne semble pas marqué dans les conditions considérées. En revanche, les essais réalisés sous une pression hydrostatique de 100 bar ont conduit à une augmentation des valeurs de  $U$  par comparaison à celles obtenues sans pression additionnelle. Cette évolution traduirait une légère augmentation de  $\lambda_{apparente}$  sous l'effet de la pression (par densification de la mousse syntactique). En parallèle, une routine d'optimisation a été développée pour permettre d'atteindre les valeurs des capacités calorifiques apparentes et des conductivités apparentes de la mousse syntactique à partir des données du régime transitoire. Les conductivités thermiques apparentes déterminées à partir de cette routine et du régime transitoire sont très proches de celles obtenues avec l'étude du régime stationnaire, ce qui nous conforte dans l'exploitation des données du régime permanent.

En parallèle de ces essais, un modèle numérique thermomécanique (basé sur la méthode des éléments finis) a été développé sous Comsol Multiphysics® et alimenté des données expérimentales acquises sur les coupons de matériaux. Appliqué à l'ensemble de la structure, ce modèle prend en compte un couplage thermomécanique des propriétés de la mousse syntactique constitutive du revêtement. Pour alimenter la condition limite de flux de chaleur imposée, nous nous sommes basés pour chaque séquence d'essai sur les résultats du bilan thermique en régime stationnaire, en prenant comme puissance imposée la puissance du tapis chauffant à laquelle on a soustrait les pertes thermiques aux bouchons. Les températures de surface interne et externe au centre de la structure issues de la simulation sont en accord avec les températures expérimentales (écart inférieur à 4 °C). Cependant, on peut observer un plus net écart (jusqu'à 25% par rapport aux valeurs expérimentales ce qui correspond à un écart de près de 15 °C) entre la simulation et les températures aux "extrémités" de la structure. Ces résultats montrent que la condition limite de flux intérieur est surestimée par rapport au flux traversant en pratique la structure. Les pertes aux "angles morts" (extrémités de la conduite métallique et bords des bouchons isolants) ainsi qu'à l'intérieur de la structure (convection naturelle) non évaluées expérimentalement ne sont donc pas négligeables. Pour les évaluer, un "ajustement" du flux thermique intérieur avec les profils expérimentaux des températures a été proposé et révèle des pertes aux extrémités aux environs de 13% de la puissance d'alimentation du tapis chauffant. Une instrumentation plus complète des extrémités de la structure pourrait apporter des informations complémentaires sur ces pertes thermiques. Pour s'affranchir des problèmes de sensibilité de mesure des fluxmètres aux températures élevées, il serait également intéressant de placer des sondes de températures dans l'épaisseur du revêtement. Pour éviter la formation de "puits de chaleur" au sein du revêtement, l'idéal serait d'instrumenter le prototype directement durant la phase de fabrication des prototypes.

Les perspectives de ce travail sur le plan expérimental et sur le plan numérique sont présentées ci-après.

Sur le plan expérimental, les essais mécaniques sur coupons pourraient s'orienter vers des chargements non isotropes (essais triaxiaux) pour étudier l'effet des diverses sollicitations sur le comportement des mousses syntactiques, établir les enveloppes de rupture à diverses températures et mieux appréhender leur endommagement. Pour les essais « grande échelle », les structures ont uniquement été instrumentées au moyen de capteurs thermiques. Il serait intéressant à l'avenir d'équiper le prototype de jauges de déformations, ou d'un capteur de déplacement pour étudier les variations d'épaisseur du revêtement en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Les déformations obtenues expérimentalement permettraient de calculer l'évolution de la surface extérieure sous les effets couplés de la thermique et du chargement mécanique et de vérifier la validité des simulations numériques réalisées dans ce travail. Pour garantir la bonne liaison métal/capteur/tapis chauffant, l'utilisation de graisse, de colle, ou encore d'un fluxmètre adhésif pourraient également s'avérer judicieuse. La mise en place de sondes de température à différentes épaisseurs du revêtement isolant directement au cours de la fabrication des structures industrielles permettrait d'avoir des mesures de températures complémentaires et d'atteindre les valeurs de flux thermique traversant la surface.

Sur le plan numérique, le phénomène de convection à l'intérieur de la structure pourra à l'avenir être pris en compte dans le développement d'un modèle plus poussé. En l'état actuel de son développement, le modèle multiphysique peut s'implémenter facilement avec des données matériaux affinées ou complémentaires, notamment en terme de diffusion d'eau. Pour traduire le comportement des structures à long terme, il apparaît en effet indispensable d'intégrer au modèle thermomécanique développé les propriétés de diffusion d'eau des différents matériaux constitutifs du système isolant considéré et de leurs effets sur les propriétés thermomécaniques. Une routine développée sous Matlab® visant à ajuster les courbes analytiques avec les points expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement permet de déterminer les paramètres de diffusion de Langmuir des mousses syntactiques par « optimisation ». Ces paramètres peuvent ensuite être directement intégrés dans les équations de diffusion que l'on peut ajouter au modèle multiphysique. Ce modèle ne constitue ici qu'une première approche pour rendre compte du phénomène complexe de diffusion d'eau dans les mousses syntactiques. Un autre modèle plus complet à trois phases pourrait être intégré [19]. Pour valider un tel modèle de comportement thermo-hydro-mécanique, il serait intéressant de disposer d'un essai structure sur long terme.

Pour faire suite aux essais de compression hydrostatique et rendre compte de l'endommagement de la mousse syntactique au cours du chargement mécanique, il serait également intéressant d'affiner le modèle de comportement non linéaire de la mousse syntactique considéré dans ce travail [102] en prenant en compte les contraintes déviatoriques pouvant intervenir dans le cas d'un chargement non sphérique. L'identification des paramètres du modèle reposera notamment sur la réalisation d'essais de cisaillement pur sur les mousses syntactiques. Enfin, l'étude de l'initialisation et de l'évolution de l'endommagement des mousses syntactiques dans les structures pourrait être appréhendée par des essais mécaniques suivis par émission acoustique, méthode non destructive déjà utilisée dans l'étude de l'endommagement des composites [11, 104-106].

## ANNEXES

## ANNEXE A : Techniques expérimentales

### A1- Microscopie électronique à balayage

Cette technique de microscopie est basée sur le principe des interactions électrons/matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. En pénétrant dans l'échantillon, les électrons affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 101), dont la forme et la taille dépendent du numéro atomique moyen de l'échantillon étudié et de l'énergie des électrons incidents.

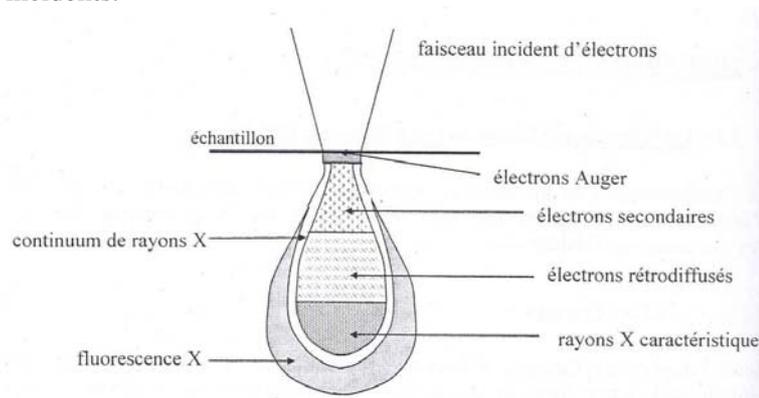


Figure 101 Poire d'interaction formée par le faisceau d'électrons incidents

La Figure 102 illustre l'ensemble des radiations l'interaction générées lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'analyse de ces rayonnements permet d'apporter des informations diverses concernant les propriétés du matériau étudié (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale).

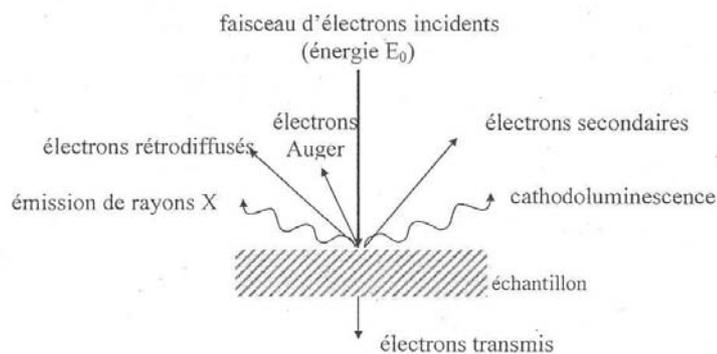


Figure 102 Émissions détectées après interaction entre les électrons incidents et le matériau étudié

Les électrons secondaires, créés par le passage d'un électron incident près d'un atome, permettent une analyse topographique de l'échantillon. De part leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface ( $< 10$  nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va ainsi modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés, causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon, ont une énergie proche de celle du faisceau incident. Du fait de leur forte énergie, ils peuvent provenir de zones plus profondes que celle des électrons secondaires (entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  sous la surface de l'échantillon), et permettent de visualiser les contrastes chimiques. La quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les rayons X ont une énergie caractéristique des atomes composant le matériau et permettent une analyse chimique de l'échantillon ainsi que l'obtention du profil de répartition des éléments dans le matériau étudié. Ce rayonnement provient de zones situées entre 1 à quelques nanomètres sous la surface.

Cette technique a permis d'observer la répartition, les diamètres, ainsi que l'état initial des microsphères de verre creuses au sein des mousses syntactiques industrielles. Les observations ont été réalisées sur un microscope JEOL JSM 6300 F. L'énergie du rayonnement incident de ce type de microscope peut varier de 5 à 20 kV. Les échantillons de mousses syntactiques, très peu conducteurs, ont nécessité une préparation de surface par métallisation sous vide d'une fine couche de carbone d'épaisseur 5 nm afin d'éviter les effets de charge en surface. Les photos ont été réalisées sous une tension moyenne de 15 kV pour une distance de travail de 15 mm.

## **A2- Analyse thermogravimétrique (ATG)**

### **1. Principe et programme d'essai**

L'analyse thermo-gravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. Ces essais ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance TG 209 Netzsch (précision : 0,1  $\mu\text{g}$ ) à une vitesse de montée en température programmée sous air. Les analyses sont réalisées dans un creuset en alumine sur des échantillons de 20-25 mg.

Le programme de température choisi est le suivant:

- montée de 20 à 120  $^{\circ}\text{C}$  ( $v = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et stabilisation à 120  $^{\circ}\text{C}$  pendant 1h
- montée de 120 à 600  $^{\circ}\text{C}$  ( $v = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et stabilisation à 600  $^{\circ}\text{C}$  pendant 1h

La première étape de ce programme permet de déterminer la perte de masse associée à l'eau résiduelle présente au sein des matériaux. La deuxième étape permet de dégrader l'ensemble de la matrice polymère et ainsi de déterminer les quantités massiques de matrice et de microsphères de verre pour chaque type de mousse syntactique.

### **2. Analyse des résultats**

Un exemple de thermogramme obtenu par ATG est donné Figure 103 pour la mousse syntactique MS1. Les courbes présentent le programme en température ainsi que l'évolution de la masse (en % de la masse initiale) de l'échantillon.

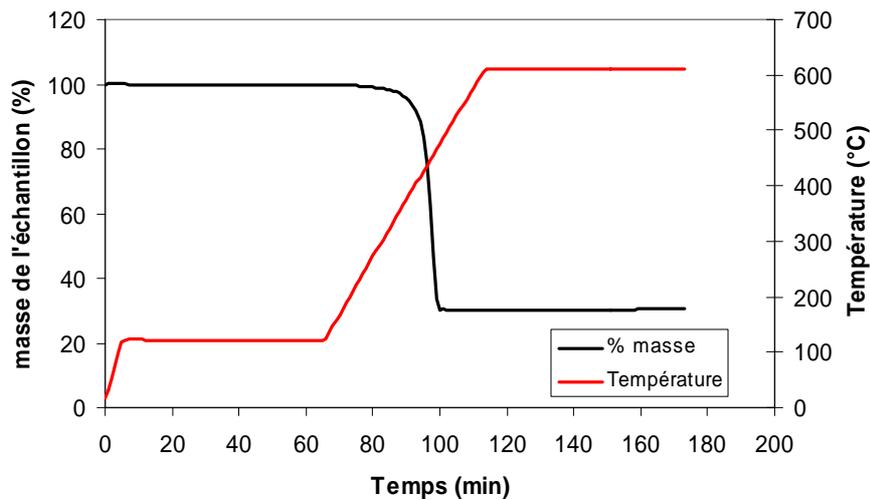


Figure 103 *Programme d'essai et évolution de la masse d'un échantillon de MS1 (mousse syntactique à l'état initial)*

Le premier palier obtenu à la fin de l'isotherme à 120 °C permet de calculer le pourcentage massique d'eau contenue dans le matériau. Dans le cas de figure présenté, l'échantillon testé est dans son état initial non vieilli, c'est pourquoi cette quantité d'eau est ici infime.

Le deuxième palier massique obtenu à la fin de l'isotherme à 600 °C permet de déterminer la quantité massique de verre contenue dans la mousse syntactique. En effet, au cours de la rampe en température, l'échantillon se dégrade et sa masse tend à diminuer jusqu'à atteindre un palier de stabilisation, qui correspond à la dégradation totale de la matrice. On peut ainsi déterminer les fractions massiques respectives de la phase matricielle et des microsphères en verre de la mousse syntactique étudiée.

### A3- Essais de vieillissement

#### 1. Conditions de vieillissement

Les conditions de vieillissement étudiées sont les suivantes :

- eau déionisée (eau pure qualité laboratoire type 3 - utilisation du système "rio16" Millipore)
- eau de mer naturelle
- humidité relative

Pour les essais en milieu liquide, nous disposons à l'IFREMER de nombreux caissons (à différentes températures et différentes pressions) à eau renouvelée, en eau déionisée ou en eau de mer. Les conditions en humidité relative sont assurées grâce à une étuve à hygrométrie contrôlée. Pour une température de 80°C, le taux maximum d'humidité au sein de l'enceinte est de 90%.



Figure 104 Caissons à eau renouvelée : eau de mer et eau déionisée (1bar)

Pour les vieillissements en milieu liquide, les échantillons sont placés dans des boîtes plastiques percées et résistant à une température maximale de 120 °C. Dans l'étuve à hygrométrie contrôlée, les échantillons sont placés sur une grille métallique.

## 2. Préparatifs avant le vieillissement

Avant chaque vieillissement, on mesure tout d'abord les dimensions des échantillons. Pour chaque dimension, la valeur considérée dans la suite des calculs est la moyenne de trois mesures effectuées en trois points différents.

Les échantillons sont également gravés, soit au moyen d'un poinçon électrique pour les matériaux plutôt rigides, soit au fer à souder pour les matériaux à matrice polyuréthane (polymère massif et mousse syntactique).

Pour supprimer l'humidité résiduelle contenue dans les échantillons, ces derniers sont placés à 20°C sous vide. Cette température est relativement faible et ne risque pas d'endommager le matériau au préalable. Leur masse est relevée avant puis pendant leur séchage sous vide jusqu'à obtention d'une masse stabilisée. C'est cette valeur de masse stabilisée qui sert ensuite de référence, donc de masse initiale pour l'essai de vieillissement suivant.

## 3. Protocole des pesées

Au temps initial et pendant le vieillissement, on relève les masses des échantillons de matériau au cours du temps (suivi gravimétrique). En se référant à la masse initiale de chaque échantillon, on calcule la valeur de la prise en masse (en % par rapport à la masse initiale) au cours du vieillissement.

Pour chaque pesée en milieu liquide on effectue le protocole suivant :

- préparer un bac d'eau permutée ou d'eau de mer à 20 °C (dépend de la condition de vieillissement étudiée) ;
- sortir les échantillons des caissons ;

- plonger les échantillons dans le bac (l'eau à 20°C bloque la diffusion d'eau au sein du matériau) ;
- noter la date et l'heure de la sortie du caisson de vieillissement ;
- sécher chaque échantillon par pressions successives avec un papier ;
- peser l'échantillon une minute après la sortie de l'eau ;
- noter la date et l'heure lorsque les échantillons sont remis en caisson de vieillissement.

**Remarque :**

La masse d'un échantillon diminue progressivement en fonction du temps d'exposition à l'air. C'est pourquoi on choisit de prendre par convention la valeur de la masse de l'échantillon une minute après la sortie du bac.

Pour chaque pesée suite au vieillissement en humidité relative, on effectue le protocole suivant :

- sortir les échantillons sur une feuille de papier ;
- sécher chaque échantillon par pressions successives avec un papier (les échantillons peuvent être un peu humides si l'on travaille à 90% HR) ;
- peser l'échantillon une minute après le séchage au papier ;
- noter la date et l'heure de la pesée.

**ANNEXE B : Propriétés des matériaux massifs et syntactiques (données bibliographiques)**

Type de matériau	Nom	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Capacité calorifique ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Référence
<i>Polymère massif</i>	PP	0,22	2 à 40°C	Bredero Shaw
	PP homo/copolymère	0,15-0,22		[46]
	PP copolymère	0,241 à 44°C	≈ 2,35 à 44°C	[93]
	PP homopolymère	0,248 à 40°C	≈ 1,91 à 40°C	[93]
	PP copolymère	0,248 à 37°C	≈ 1,81 à 37°C	[93]
	PP	0,22		Balmoral
	PP	0,22		Thermotite
	PP copolymère	0,22		SOCO-RIL Socotherm Group
	PP	0,1-0,22 à 23°C	1,70-1,90	Goodfellow
	PP	0,15-0,21	1,92	[107]
	PP	0,22		[108]
	PP		1,75 à 20°C	[109]
	PP		2,14 à 20°C	[109]
	PP homo/copolymère	0,15-0,22		[46]
	PP non modifié	0,117	1,92	[110]
	PP copolymer	0,08-0,167	2,09	[110]
	PP modifié	0,125-0,167	2,09	[110]
	PP	0,20		Cuming Corporation
	PP	0,22		Balmoral
	PP-DWST	0,22		Bellion Templeu Cappe
	PP-DWU	0,22		Bellion Templeu Cappe
	PP-C	0,22		Bellion Templeu Cappe
<i>Mousse syntactique</i>	PP syntactique	0,13-0,22		Bredero Shaw
	PP syntactique	0,16-0,18		SOCO-RIL Socotherm Group
	PP syntactique	0,16-0,18	1,5-2	Balmoral
	PP syntactique	0,17		Cuming Corporation

Tableau 33 Propriétés thermiques de polypropylènes massifs et syntactiques

Type de matériau	Nom	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité calorifique (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
<i>Polymère massif</i>	PU	0,151-0,174	1,7-1,72 à 40°C	Bredero Shaw
	PU	0,19		3M
	PU élastomère	0,195		SOCO-RIL Socotherm Group
	caouthoucs de PU	0,29	1,88	Catalogue produits DSM
	PU	0,29		[108]
	PU	0,20		Cuming Corporation
<i>Mousse syntactique</i>	PU syntactique	0,08	1,45	Bredero Shaw
	PU syntactique	0,15-0,17		Balmoral
	PU syntactique (40% billes verre ; d <sub>bille</sub> =0,32g/ml)	0,15		3M
	PU syntactique (40% billes verre ; d <sub>bille</sub> =0,35g/ml)	0,155		3M
	PU syntactique (40% billes verre ; d <sub>bille</sub> =0,38g/ml)	0,16		3M
	PU syntactique (40% billes verre ; d <sub>bille</sub> =0,46g/ml)	0,17		3M
	PU syntactique	0,12-0,165		SOCO-RIL Socotherm Group
	PU syntactique	0,165	1,7	Thermotite
	PU syntactique	0,17	1,7	Thermotite
	Hyperlast <sup>®</sup> Syntactic DW-512	0,13-0,17		Hyperlast

Tableau 34 *Propriétés thermiques de polyuréthanes massifs et syntactiques*

Type de matériau	Nom	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité calorifique (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
<i>Polymère massif</i>	Fusion Bonded Epoxy	0,3		Thermotite
	Epoxyde Hautes T	0,3		Thermotite
	Epoxyde	0,15		[108]
	Epoxyde	0,3		SOCO-RIL Socotherm Group
<i>Mousse syntactique</i>	C-Therm (R-Series)	0,08 à 0,12		Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 1200 m	0,09-0,12	1,2	Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 2300 m	0,12-0,14	1,2	Cuming Corporation

Tableau 35 Propriétés thermiques d'époxydes massifs et syntactiques

Type de matériau	Nom	Température de transition vitreuse (°C)	Structure (cristalline/ amorphe)	Densité (g/cm3)	Température maximale d'utilisation (°C)	Module d'élasticité (Gpa)	Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	Élongation à la rupture (%)	Référence
<i>Polymère massif</i>	PPHD			0,9			23	7400	Bredero Shaw
	PP			0,9		>0,6-1,4	>18	>400	Bredero Shaw
	PP	0							[111]
	PP			0,9		>0,6-1,4	>18		Bredero Shaw
	PP stabilisé				100				[46]
	PP homo/ copolymère	-10 à 10	60-70% taux de C			0,11-1,6	30-40/15-30	150-600	[46]
	PP					1,1-1,55	29,65-37,92	200-700	IRC Canada
	PP					1,3	40	400	[112]
	PP	-224							ATHAS Databank
	PP	-3	C						ATHAS Databank
	PP	-3	A						ATHAS Databank
	PP				100				Balmoral
	PP				115	≥1		≥400	SOCO-RIL Socotherm Group
	PP			0,900		0,6-1,4	27	>500	Thermotite
	PP			0,907					[54]
	PP			0,907					[54]
	PP			0,9	90-120	0,9-1,5	25-40	150-300	Goodfellow
	PP					1,38			[113]
	PP	-10		0,90- 0,91		1,1-1,6	20-40	>150	[107]

	PP			0,91-0,93		1.2	31 à 23°C	>650 à 23°C	Catalogue DSM
	PP-DWST			0,90	80 100 (dans l'air)	1.4	30 (au seuil de fluage)	70	Bellion Templeu Cappe
	PP-DWU			0,91	80 100 (dans l'air)	1.4	32 (au seuil de fluage)	70	Bellion Templeu Cappe
	PP-C			0,91		1	26 (au seuil de fluage)	250	Bellion Templeu Cappe
	PP	-10				1-1,6	20-40	150-600	[114]
	PP homo/copolymère	-10/+10	60-70°C	0,90-0,91		0,10-1.6	30-40/15-30 (20-40/6-16)	(150-600)	[46]
	PP extrudé			0,885-0,9			≈31-69	550-1000	[110]
	PP non modifié			0,902-0,910		1,10-1,55	29,6-38	200-700	[110]
	PP copolymer			0,890-0,905		0,69-1.17	20-31	200-700	[110]
	PP modifié			0,890-0,910		0.69-1.17	19.3-30.3	350-500	[110]
	PP				100				Cuming Corporation
	PP			0.9	90-120	0.9-1.5	25-40	50-1000	Goodfellow
<i>Mousse syntactique</i>	PP syntactique			0,6-0,8		<0,7-2,4	<10		Bredero Shaw
	PP syntactique				100				SOCO-RIL Socotherm Group
	PP syntactique				115	≥0,35		≥40	Thermotite

	PP syntactique				100	<0,7-2,4	>10	>10	Balmoral
	PP syntactique				100				Cuming Corporation

Tableau 36 *Propriétés mécaniques de polypropylènes massifs*

Type de matériau	Nom	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température maximale d'utilisation (°C)	Module d'élasticité (Gpa)	Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	Élongation à la rupture (%)	Référence
<i>Mousse syntactique</i>	PP syntactique	0,6-0,8		<0,7-2,4	<10		Bredero Shaw
	PP syntactique		100				SOCO-RIL Socotherm Group
	PP syntactique		115	≥0,35		≥40	Thermotite
	PP syntactique		100	<0,7-2,4	>10	>10	Balmoral
	PP syntactique		100				Cuming Corporation

Tableau 37 *Propriétés mécaniques de polypropylènes syntactiques*

Type de matériau	Nom	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température maximale d'utilisation (°C)	Module d'élasticité (Gpa)	Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	Élongation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture en compression (Mpa)	Référence
<i>Polymère massif</i>	PU	1,06-1,12			1,2			[90]
	PU	0,78-0,83		0,183-0,234	9,3-12	20		Bredero Shaw
	PU		113	≥0,038		≥200		SOCO-RIL Socotherm Group
	caouthoucs de PU	1,24	-20→80 (120°C en pointe)		40	500		Catalogue produits DSM
	PU		100					Cuming Corporation
<i>Mousse syntactique</i>	PU syntactique	0,45					>14	Bredero Shaw
	PU syntactique		100 (sec) 70 (chaud+humide)					Balmoral
	PU syntactique		112	≥0,09	9	≥20-60		SOCO-RIL Socotherm Group
	PU syntactique	0,78		0,234	9,3	61		Thermotite
	PU syntactique	0,83		0,183	12	86		Thermotite

Tableau 38 Propriétés mécaniques de polyuréthanes massifs et syntactiques

Type de matériau	Nom	Température de transition vitreuse (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module d'élasticité (Gpa)	Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	Élongation à la rupture (%)	Référence
<i>Polymère massif</i>	Epoxyde		1,2-1,3		30-90		[90]
	Epoxyde		1,10-1,5	2,5-3,5	15-80	3-10	[46]
	Epoxyde			0,068-0,20		4	IRC Canada
	Epoxyde	100					[68]
	Epoxyde	113-131	0,759				[115]
	Epoxyde	158-165	0,706				[115]
	Epoxyde	156-165	0,647				[115]
	Epoxyde Hautes T	>140					Thermotite
	DGEBA/DDS	135-195	1,2334-1,2370				[116]
	DGEBA/TETA	95-109	1,107-1,174				[117]

Tableau 39 *Propriétés mécaniques d'époxydes massifs*

Type de matériau	Nom	Température de transition vitreuse (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Contrainte à la rupture en compression (Mpa)	Référence
<i>Mousse syntactique</i>	C-Therm (F-Series) Pour 1200 m		0,5-0,6		Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 2300 m		0,6-0,72		Cuming Corporation
	CF 230	120-125 (145-155)	0,550	42	BMTI
	CF 232	120-125 (145-155)	0,575	47	BMTI
	CF 234	120-125 (145-155)	0,640	86	BMTI
	CF 241	110-115	0,510	40	BMTI
	CF 242	110-115	0,540	41	BMTI
	CF 251	110-115	0,515	40	BMTI
	CF 254	105-110	0,640	86	BMTI
	CF 256	90-95	0,530	36	BMTI
	CF 258	110-115	0,600	62	BMTI
	CF 340	175-185	0,540	55,8	BMTI
	SF 128A	160-170	0,530	40	BMTI
	XF 901	120-130	0,760	57,4	BMTI
	XF 905	215	0,665	104	BMTI
	XF 906	160	0,520	50	BMTI
	XF 907	150	0,610	65	BMTI
	XF 908	90	0,505		BMTI

Tableau 40 Propriétés mécaniques d'époxydes syntactiques

Type de matériau	Nom	Absorption d'eau (%)	Référence
<i>Polymère massif</i>	PP	<0,05	[90]
	PP	<5	Bredero Shaw
	PP	<0,01 (24h)	IRC Canada
	PP	<5	Thermotite
	PP	0,01-0,013	[47]
	PP (d=0,907)		[54]
	PP (d=0,907)		[54]
	PP	0,03 à l'équilibre	Goodfellow
	PP	<0,2 en 24h	[107]
	PP	0,2 à saturation dans l'eau à 23°C	Catalogue DSM
	PP extrudé	<0,005 (24h)	[110]
	PP non modifié	<0,01-0,03	[110]
	PP copolymère	<0,01-0,03	[110]
	PP modifié	<0,01-0,03	[110]
	<i>Mousse syntactique</i>	PP syntactique	<5
PP syntactique		<0,5	Bredero Shaw

Tableau 41 Absorption d'eau de polypropylènes massifs et syntactiques

Type de matériau	Nom	Absorption d'eau (%)	Référence
<i>Polymère massif</i>	PU	<2,2 à 80°C, 140bar	Bredero Shaw
	PUR (Polyuréthane élastomère)	0,7-0,9	[47]
<i>Mousse syntactique</i>	PU syntactique	<2,2 à 80°C, 140bar	Thermotite

Tableau 42 Absorption d'eau de polyuréthanes massifs et syntactiques

Type de matériau	Nom	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Absorption d'eau (%)	Référence
<i>Polymère massif</i>	Epoxyde		0,05-0,20	IRC Canada
	Epoxyde	1,5×10 <sup>-13</sup> / eau distillée; 20°C	3 (à 20°C)	[68]
	Epoxyde	2,2×10 <sup>-13</sup> / sol saline NaCl à 1g/l; 20°C	2,5 (à 20°C)	[68]
	Epoxyde		0.1-0.5	[47]
	TGDDM/DDS	1,53×10 <sup>-13</sup> à T=22°C		[118]
	TGDDM/DDS	3,05×10 <sup>-13</sup> à T=36°C		[118]
	TGDDM/DDS	4,49×10 <sup>-13</sup> à T=45°C		[118]
	TGDDM/DDS	9,97×10 <sup>-13</sup> à T=60°C		[118]
	DGEBA/DDS	1,2×10 <sup>-13</sup> à T=25°C 79% HR	1,6-2,4 79% HR	[116]
	DGEBA/DDS	1,2×10 <sup>-13</sup> à T=25°C 93% HR	1,9-2,9 93% HR	[116]
	DGEBA/TETA	1,9×10 <sup>-13</sup> à T=20°C 100% HR	1,5-10,8	[117]
	DGEBA/TETA	44,3×10 <sup>-13</sup> à T=70°C 100% HR	1,9-8,7	[117]
	DGEBA/MCDEA	4×10 <sup>-13</sup> à T=22°C 6×10 <sup>-12</sup> à T=60°C 2×10 <sup>-11</sup> à T=100°C 4,3×10 <sup>-11</sup> à T=120°C dans l'eau permutée	1,20 à 22°C 1,40 à 60°C 1,80 à 100°C 2 à 120°C dans l'eau permutée	[119]
	DGEBA/MCDEA	6×10 <sup>-13</sup> à T=22°C 6×10 <sup>-12</sup> à T=60°C 2×10 <sup>-11</sup> à T=100°C 4,3×10 <sup>-11</sup> à T=120°C dans l'eau de mer	1,15 à 22°C 1,45 à 60°C 1,70 à 100°C 1,90 à 120°C dans l'eau de mer	[119]
<i>Mousse syntactique</i>	C-Therm (F-Series) Pour 1200 m : FPC et FPP		<5% (après 168 heures)	Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 1200 m : FPG		<10% (après 168 heures)	Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 2300 m : FPC et FPP		<5% (après 168 heures)	Cuming Corporation
	C-Therm (F-Series) Pour 2300 m : FPG		<10% (après 168 heures)	Cuming Corporation

Tableau 43 Absorption d'eau d'époxydes massifs et syntactiques

## ANNEXE C : Développements analytiques

### C1- Diffusion d'eau dans une plaque plane semi-infinie

#### 1. Modèle de Fick

##### a) Diffusion unidirectionnelle

On considère la diffusion d'une espèce « diffusante » dans une plaque isotrope plane d'épaisseur  $h$  et de grandes dimensions (considérées comme infinies) devant cette épaisseur (Figure 105). La diffusion dans ce cas peut être considérée comme unidirectionnelle suivant l'axe  $x$ . De plus, le coefficient de diffusion  $D$  est supposé constant, indépendant de la concentration et du temps. Dans ce cas de figure, la seconde loi de Fick s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (77)$$

Avec :  $c$  : concentration de l'espèce diffusante dans le matériau ( $\text{g.m}^{-3}$ )  
 $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

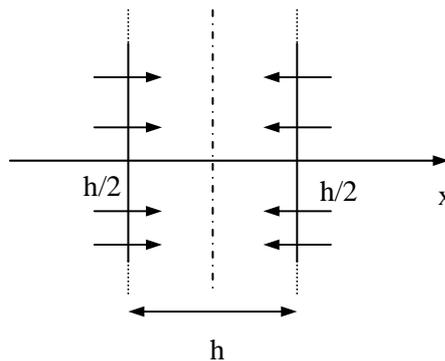


Figure 105 Schéma d'une plaque semi-infinie

##### b) Conditions initiales

La concentration initiale et homogène à l'intérieur de la plaque vaut  $c=c_0$  pour  $t=0$  et  $-\frac{h}{2} < x < \frac{h}{2}$ .

Cette concentration  $c_0$  est égale à 0 lorsque l'espèce diffusante est absente du matériau au départ.

##### c) Conditions aux limites

La concentration à la surface de la plaque vaut  $c=c_1$  pour  $t \geq 0$  et  $x = \pm \frac{h}{2}$ .

On supposera que la concentration  $c_1$  est atteinte instantanément après immersion et qu'elle reste constante au cours du temps.

##### d) Expression de la concentration de soluté

Par résolution de l'équation différentielle (77) grâce aux transformées de Laplace, on peut alors exprimer l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté dans le matériau :

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) \right) \quad (78)$$

Avec :  $c_0$  : concentration initiale et homogène à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sec au départ,  $c_0$  est nulle  
 $c_1$  : concentration au niveau de la surface de la plaque  
 $c$  : concentration à l'intérieur de la plaque

Le profil de concentration à travers la plaque évolue donc de manière continue en fonction du temps jusqu'à obtention de l'état d'équilibre (Figure 106).

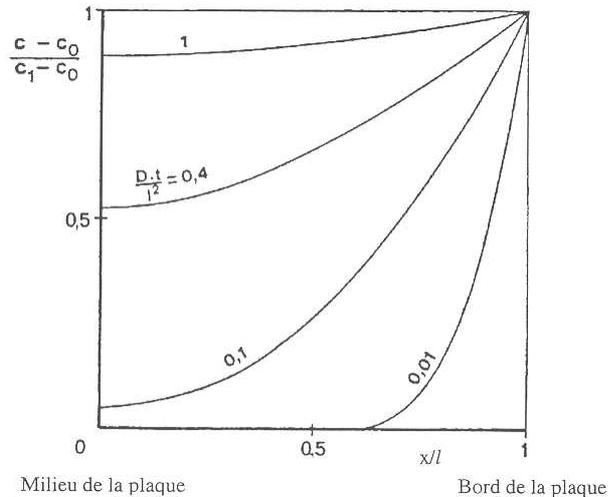


Figure 106 *Profils de concentration en eau dans une plaque d'épaisseur 2l en fonction de la distance au centre de la plaque (courbes données à différents temps via le paramètre :  $\frac{Dt}{l^2}$ ) [79]*

#### e) Suivi gravimétrique

Dans la pratique, on procède souvent à un suivi gravimétrique de la prise en eau de l'échantillon pour pouvoir caractériser la diffusion de l'espèce dans le matériau. Ainsi, on notera  $m_t$  la masse de diffusant absorbée (ou désorbée) au temps  $t$  et  $m_\infty$  la masse absorbée (ou désorbée) après un temps infini encore appelée masse à saturation.

La quantité de matière absorbée au temps  $t$  (= masse absorbée au temps  $t$  par unité de surface) s'écrit :

$$m_t = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} c dx \quad (79)$$

L'intégration du profil de concentration (78) donne finalement l'expression :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \right) \quad (80)$$

Il est parfois utile de travailler avec des expressions simplifiées, notamment aux temps courts de vieillissement, ou au contraire, aux temps plus longs. Crank a ainsi montré [Crank-1975] les deux cas de figure suivants :

- Pour la partie linéaire en début d'absorption, et donc pour les temps courts, soit  $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} < 0.2$ ,

l'équation (80) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad (81)$$

- Pour la partie proche de la saturation, soit  $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} > 0.2$ , l'équation (80) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \exp\left(-\frac{D.t.\pi^2}{h^2}\right) \quad (82)$$

Pour représenter graphiquement les données gravimétriques dans le cas d'échantillons type "plaque" d'épaisseur  $h$ , on utilise fréquemment les coordonnées réduites :  $\frac{m_t}{m_0}$  et  $\frac{\sqrt{t}}{h}$  ( $m_0$  étant la masse de l'échantillon au début du suivi gravimétrique). Une courbe type de diffusion est représentée Figure 107.

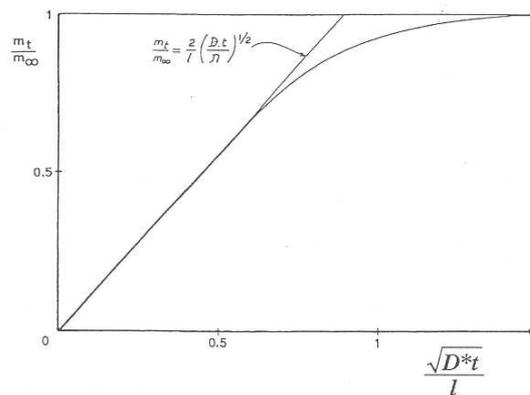


Figure 107 Cinétique d'absorption prévue par les lois de Fick (épaisseur :  $2l$ ) [79]

#### f) Calcul du coefficient de diffusion D

- Utilisation de la courbe obtenue par gravimétrie

La courbe de diffusion obtenue par gravimétrie (Figure 107) permet d'atteindre le coefficient de diffusion D. En effet, la partie initiale de la courbe donnée par le modèle de Fick est linéaire (tant que la concentration en soluté reste nulle au centre de la plaque) et l'équation de cette droite est alors donnée par la relation :

$$\frac{m_t}{m_0} = \frac{m_\infty}{m_0} \times \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad (83)$$

Où  $m_0$  représente la masse initiale du matériau (au temps  $t=0$ ).

En connaissant la valeur de la masse absorbée à saturation et la pente de la droite, on peut donc calculer D :

$$D = \frac{\pi}{16} \left( \text{pente} \times \frac{m_0}{m_\infty} \right)^2 \quad (84)$$

- Autre méthode

On peut déterminer la valeur du coefficient de diffusion D avec une erreur de 0.001% par la relation [53, 54] :

$$D = \frac{0.049 \cdot h^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (85)$$

Avec :  $t_{\frac{1}{2}}$  : la valeur de t pour laquelle  $\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{1}{2}$

## 2. Modèle de Langmuir

a) Diffusion unidirectionnelle

On considère la diffusion d'une espèce « diffusante » dans une plaque isotrope plane d'épaisseur h. On suppose également que les effets de bords sont négligeables.

Dans le cas d'un problème unidirectionnel, les équations reliant les densités de matière à la position x et au temps t sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \end{array} \right. \quad (86)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \end{array} \right. \quad (87)$$

Avec :

- n : quantité de molécules « libres » (par unité de volume) diffusant dans la matrice
- D : coefficient de diffusion des espèces « libres »
- N : quantité de molécules « piégées » (par unité de volume) immobiles
- $\gamma$  : probabilité pour les molécules « libres » d'être piégées sur un site particulier
- $\beta$  : probabilité pour les molécules « piégées » d'être libérées et de redevenir mobiles.

Comme dans la théorie de Langmuir sur l'adsorption, les densités à l'équilibre (ou à saturation) des molécules liées ( $n_\infty$ ) et des molécules libres ( $N_\infty$ ) dépendent de l'humidité relative H, et vérifient la relation suivante :

$$\gamma n_\infty(H) = \beta N_\infty(H) \quad (88)$$

b) Conditions initiales

La concentration initiale et homogène à l'intérieur de la plaque vaut  $c=c_0$  pour  $t<0$  et  $-l<x<l$ . Cette concentration  $c_0$  est égale à 0 lorsque l'espèce diffusante est absente du matériau au départ.

c) Conditions aux limites

La concentration à la surface de la plaque vaut  $c=c_1$  pour  $t \geq 0$  et  $x=\pm l$ . On supposera que la concentration  $c_1$  est atteinte instantanément après immersion est qu'elle reste constante au cours du temps.

d) Expression des concentrations des phases libres et liées

Les solutions des équations différentielles (86) et (87) sont données par les équations suivantes :

$$N(x, t) = \frac{\gamma}{\beta} n_{\infty} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) \right] \quad (89)$$

$$n(x, t) = n_{\infty} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) + \frac{4}{\pi \beta} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(p-1)/2}}{p(r^+ - r^-)} (r^+ \cdot r^-) (e^{-t \cdot r^-} - e^{-t \cdot r^+}) \cos\left(\frac{\pi p x}{h}\right) \right] \quad (90)$$

Où :

$$r^{\pm} = \frac{1}{2} [(kp^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(kp^2 + \gamma + \beta)^2 - 4k\beta k\beta}] \quad (91)$$

et

$$k = \frac{\pi^2 D}{h^2} \quad (92)$$

Notation : Le paramètre d'incrémention  $p$  est un entier impair.

e) Suivi gravimétrique

L'intégration de « n » et de « N » permet d'obtenir la cinétique d'absorption :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{r^+ e^{-t \cdot r^-} - r^- e^{-t \cdot r^+}}{p^2 (r^+ - r^-)} + \frac{8}{\pi^2} \frac{\beta k}{\beta + \gamma} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-t \cdot r^-} - e^{-t \cdot r^+}}{r^+ - r^-} \quad (93)$$

La cinétique d'absorption prévue par le modèle de Langmuir est donnée Figure 108.

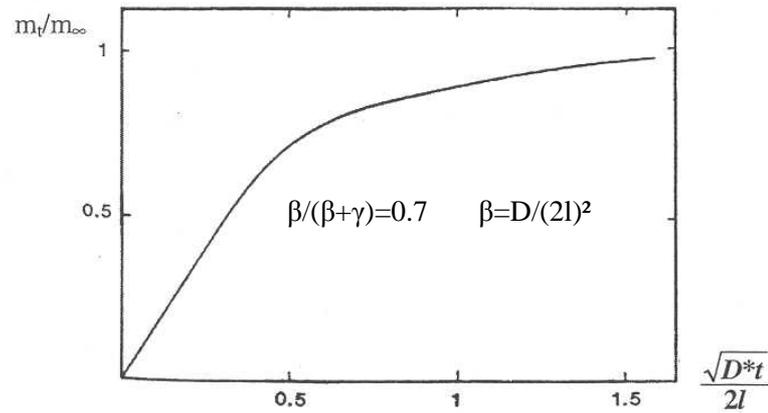


Figure 108 Cinétique d'absorption prévue par le modèle de Langmuir (épaisseur  $h=2l$ ) [7]

L'équation (93) peut se simplifier dans les cas de figure suivants :

- si  $2\gamma$  et  $2\beta$  sont très petits devant  $k$ , elle devient alors :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} e^{-\gamma t} \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-kp^2 t}}{p^2} \right] + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \quad (94)$$

Notons que pour  $\gamma=0$  et  $\beta=1$ , on retrouve la solution de la loi de Fick.

- Pour la partie initiale de l'absorption, donc pour les **temps de vieillissement courts** ( $kt \leq 0,7$ ), l'équation (93) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{\beta}{\beta + \gamma} \sqrt{kt} \quad (95)$$

- Pour la partie finale de la courbe d'absorption, donc pour des **temps de vieillissement relativement longs** ( $kt \gg 1$ ), l'équation (93) devient approximativement :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \quad (96)$$

## C2- "Choc thermique" en flux dans une structure cylindrique

Pour traduire les conditions d'essai réalisées sur les structures prototypes, nous nous sommes focalisés sur le cas d'un "choc thermique en flux" imposé sur la surface intérieure d'une géométrie cylindrique multicouches. De nombreux ouvrages traitent de ce problème dans le cas général d'une plaque plane, c'est-à-dire pour une géométrie unidirectionnelle [21, 101, 120]. Pour notre type de géométrie, l'intégration des équations de la chaleur et la résolution du problème apparaissent rapidement plus complexes à appréhender, en particulier pour une structure multicouches.

Pour faciliter l'écriture des équations thermiques d'un problème cylindrique, nous choisirons d'utiliser la notation quadripolaire, développée dans l'ouvrage de Maillat et al. [120] qui traite de problèmes thermiques linéaires et présente des solutions analytiques associées à différentes géométries.

Nous présenterons ici le développement des équations thermiques dans le cas d'une structure cylindrique composée d'une seule couche et limitée par son rayon intérieur ( $r_{\text{int}}$ ) et son rayon extérieur ( $r_{\text{ext}}$ ). Nous supposons également que le transfert thermique est radial (structure cylindrique semi-infinie).

L'équation de la chaleur dans le cas d'un transfert thermique radial s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (97)$$

pour  $r_{\text{int}} < r < r_{\text{ext}}$  ;

$$T = T_0 \quad (98)$$

pour  $t=0$  ;

Avec :  $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$  : diffusivité thermique du matériau étudié ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\lambda$  : conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$\rho$  : masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_p$  : capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

La transformée de Laplace de l'équation (97) est :

$$\frac{d^2 \theta}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta}{dr} - \frac{p}{a} \theta = 0 \quad (99)$$

En imposant le changement de variable :  $u = \alpha r$  avec  $\alpha = \sqrt{\frac{p}{a}}$ , il vient :

$$\frac{d^2 \theta}{du^2} + \frac{1}{u} \frac{d\theta}{du} - \left( 1 + \frac{v^2}{u^2} \right) \theta = 0 \quad (100)$$

Avec :  $v=0$

Cette relation est une équation de Bessel modifiée d'ordre zéro, dont la solution générale est :

$$\theta = a_1 I_0(\alpha r) + a_2 K_0(\alpha r) \quad (101)$$

Où  $a_1$  et  $a_2$  sont deux constantes,  $I_v$  est la fonction de Bessel modifiée du premier type d'ordre  $v$ , et  $K_v$  est la fonction de Bessel modifiée du second type d'ordre  $v$  (plus de détails dans les annexes de [120]).

De la même manière on peut introduire le flux thermique  $\Phi$  traversant une surface cylindrique  $S$ , de rayon  $r$  et de longueur  $l$ , tout comme sa transformée de Laplace  $\phi$  :

$$\Phi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial r} \quad (102)$$

$$\phi = -\lambda S \frac{d\theta}{dr} \quad (103)$$

Avec :  $S=2\pi r l$

Les équations (100) et (103) peuvent être écrites pour les surfaces intérieure  $S_{int}$  ( $r=r_{int}$ ) et extérieure  $S_{ext}$  ( $r=r_{ext}$ ) de la structure cylindrique. Il en découle quatre équations permettant d'éliminer les constantes d'intégration  $a_1$  et  $a_2$  pour aboutir au système de résolution de la forme :

$$\begin{bmatrix} \theta_{int} \\ \phi_{int} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{ext} \\ \phi_{ext} \end{bmatrix} \quad (104)$$

Les températures  $\theta_{int}$  et  $\theta_{ext}$  de l'équation (104) correspondant aux températures des surfaces intérieure et extérieure de la structure cylindrique.

Avec :

$$A = \alpha_{r_{ext}} [K_1(\alpha_{r_{ext}})I_0(\alpha_{r_{int}}) + K_0(\alpha_{r_{int}})I_1(\alpha_{r_{ext}})] \quad (105)$$

$$B = \frac{1}{2\pi\lambda l} [K_0(\alpha_{r_{int}})I_0(\alpha_{r_{ext}}) - K_0(\alpha_{r_{ext}})I_0(\alpha_{r_{int}})] \quad (106)$$

$$C = 2\pi l p C_{pr_{int} r_{ext}} [K_1(\alpha_{r_{int}})I_1(\alpha_{r_{ext}}) - K_1(\alpha_{r_{ext}})I_1(\alpha_{r_{int}})] \quad (107)$$

$$D = \alpha_{r_{int}} [K_0(\alpha_{r_{ext}})I_1(\alpha_{r_{int}}) + K_1(\alpha_{r_{int}})I_0(\alpha_{r_{ext}})] \quad (108)$$

Ces équations étant déterminées en tenant compte des propriétés des fonctions modifiées de Bessel suivantes :

$$\frac{dI_0}{du}(u) = I_1(u) \quad (109)$$

$$\frac{dK_0}{du}(u) = -K_1(u) \quad (110)$$

$$K_1(\alpha r)I_0(\alpha r) + K_0(\alpha r)I_1(\alpha r) = \frac{1}{\alpha r} \quad (111)$$

Rappelons que ce développement est présenté ici dans le cas général d'une structure cylindrique monocouche. Dans notre cas de figure, la structure cylindrique industrielle étudiée est multicouches (composée d'une couche métallique et de cinq couches d'isolants). Nous avons ainsi développé les expressions  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  correspondant à chaque couche de matériau (rayons intérieur et extérieur, propriétés thermiques des polymères massifs fixés, etc.), puis introduit l'expression (104) dans la routine Matlab<sup>®</sup> sous la forme d'un produit de quadripôles de la forme :

$$\begin{bmatrix} \theta_{int} \\ \phi_{int} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^6 \begin{bmatrix} A_i & B_i \\ C_i & D_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{h_{ext} S_{ext}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{eau} \\ \phi_{convectif} \end{bmatrix} \quad (112)$$

En posant :  $\theta_{eau}$  la température de l'eau,  $\phi_{convectif}$  le flux convectif extérieur et  $h_{ext}$  le coefficient d'échange thermique convectif à l'interface surface extérieure/fluide.

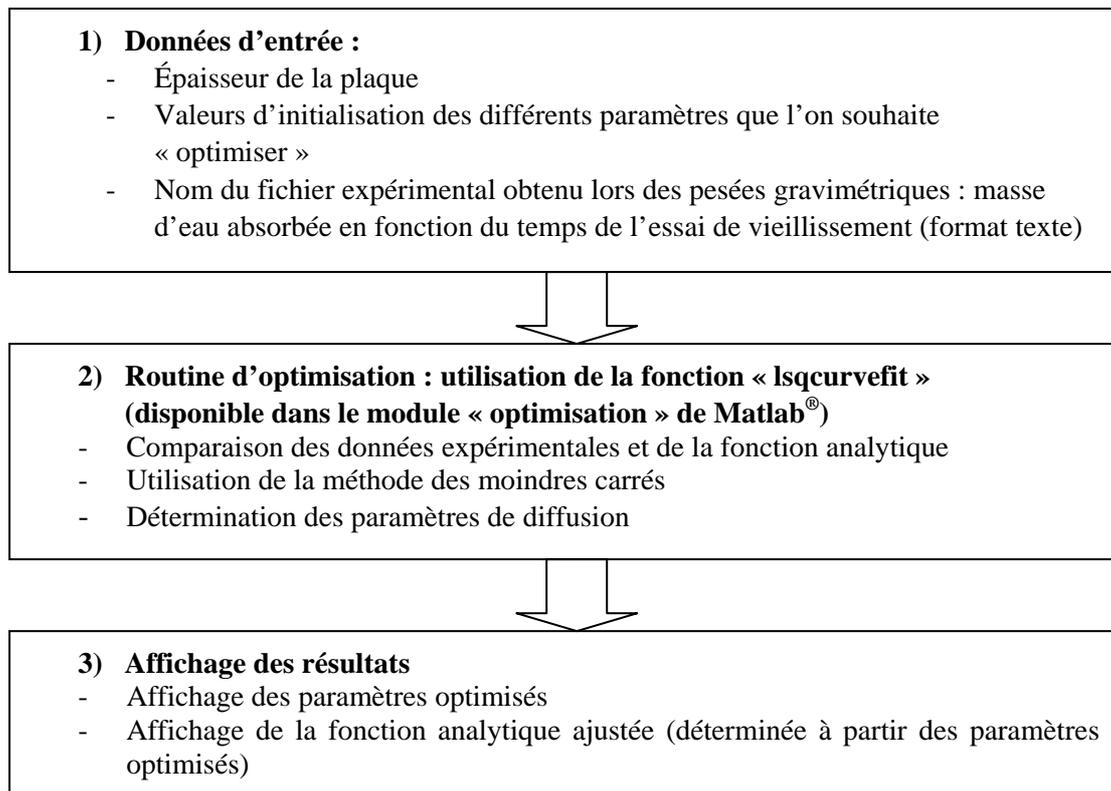
## ANNEXE D : Routines d'optimisation développées sous Matlab®

### D1. Optimisation des paramètres de diffusion d'eau dans une plaque plane semi-infinie

Afin de déterminer les paramètres de diffusion de l'eau au sein des différents matériaux étudiés, deux routines d'optimisation ont été développées dans Matlab®. Les routines présentées ici ont été développées dans le cadre de l'étude d'échantillons pouvant être assimilés à des plaques planes semi-infinies (dimensions :  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$  ou  $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$ ). En parallèle, ces programmes ont également été adaptés à des géométries diverses : plaque de dimensions finies et cylindre « infini », ce qui ne sera pas présenté plus en détail.

#### 1. Schéma général de l'optimisation des paramètres de diffusion

Le schéma suivant décrit les différentes étapes des routines d'optimisation.



## 2. Modèle de Fick

Les paramètres de diffusion déterminés par cette première routine sont : le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau ( $D$  supposé constant) et la masse d'eau absorbée à saturation ( $m_\infty$ ). Cette routine permet également de fixer le palier de saturation s'il est connu et de déterminer uniquement le coefficient de diffusion  $D$ . La fonction analytique servant de référence à l'optimisation de ces paramètres est la relation (80) décrite dans l'annexe précédente.

## 3. Modèle de Langmuir

Les paramètres de diffusion déterminés par cette première routine sont : le coefficient de diffusion de l'eau des espèces « libres » ( $D$  supposé constant), la probabilité  $\gamma$  pour les molécules « libres » d'être piégées sur un site particulier, la probabilité  $\beta$  pour les molécules « piégées » d'être libérées et de redevenir mobiles et la masse d'eau absorbée à saturation ( $m_\infty$ ). Cette routine permet également de fixer le palier de saturation s'il est connu et de déterminer les paramètres  $D$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La fonction analytique servant de référence à l'optimisation de ces paramètres est la relation (93) décrite dans l'annexe précédente.

### D2. Optimisation des propriétés thermiques dans une structure cylindrique

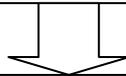
Afin de déterminer les propriétés thermiques (conductivité thermique et capacité calorifique) de la mousse syntactique constitutive du revêtement multicouche, nous avons développé un programme d'optimisation permettant d'étudier le régime transitoire du comportement thermique de la structure multicouches et d'ajuster des relations thermiques analytiques aux valeurs expérimentales obtenues au cours des séquences de tests.

La relation analytique programmée dans la routine d'optimisation est basée sur le système d'équations (104) adapté à notre système multicouches.

Le schéma suivant décrit les étapes générales de la routine d'optimisation.

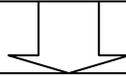
**1) Données d'entrée :**

- Rayons intérieur et extérieur des différentes couches de matériau
- Caractéristiques thermiques des matériaux autres que la mousse syntactique
- Température de l'eau
- Coefficient de convection thermique extérieure (revêtement/eau)
- Flux thermique en régime stationnaire (W)
- Valeurs d'initialisation des différents paramètres que l'on souhaite « optimiser »
- Nom du fichier expérimental obtenu lors des essais sur structure : température intérieure au centre de la conduite métallique en fonction du temps (format texte)



**2) Routine d'optimisation : utilisation de la fonction « lsqcurvefit » (disponible dans le module « optimisation » de Matlab®)**

- Comparaison des données expérimentales et de la fonction analytique
- Utilisation de la méthode des moindres carrés
- Détermination des propriétés thermiques ( $\lambda$  et  $C_p$ ) de la mousse syntactique



**3) Affichage des résultats**

- Affichage des paramètres optimisés
- Affichage de la fonction analytique ajustée (déterminée à partir des paramètres optimisés)

**Remarque :**

Le flux thermique introduit dans la routine d'optimisation correspond au flux thermique traversant la structure cylindrique en régime stationnaire. C'est pourquoi nous avons considéré pour chaque condition d'essai la valeur du flux thermique mesuré en régime permanent à l'extérieur du revêtement isolant.

ANNEXE E : Plans d'usinage des prototypes, des bouchons métalliques et des bouchons isolants

E1. Usinage des structures prototypes industrielles

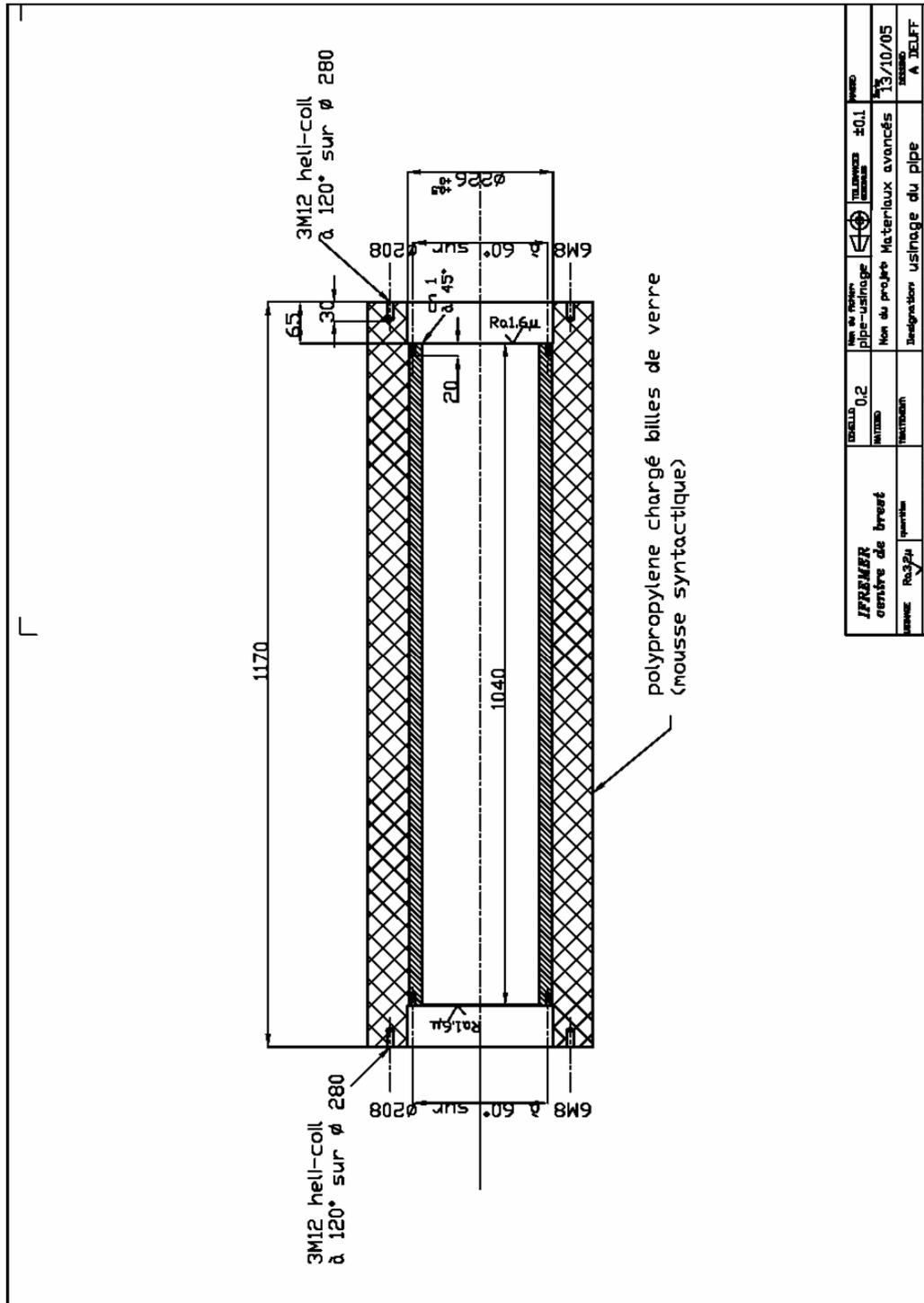


Figure 109 Dimensions du prototype industriel après usinage

## E2. Usinage des bouchons métalliques (APX4)

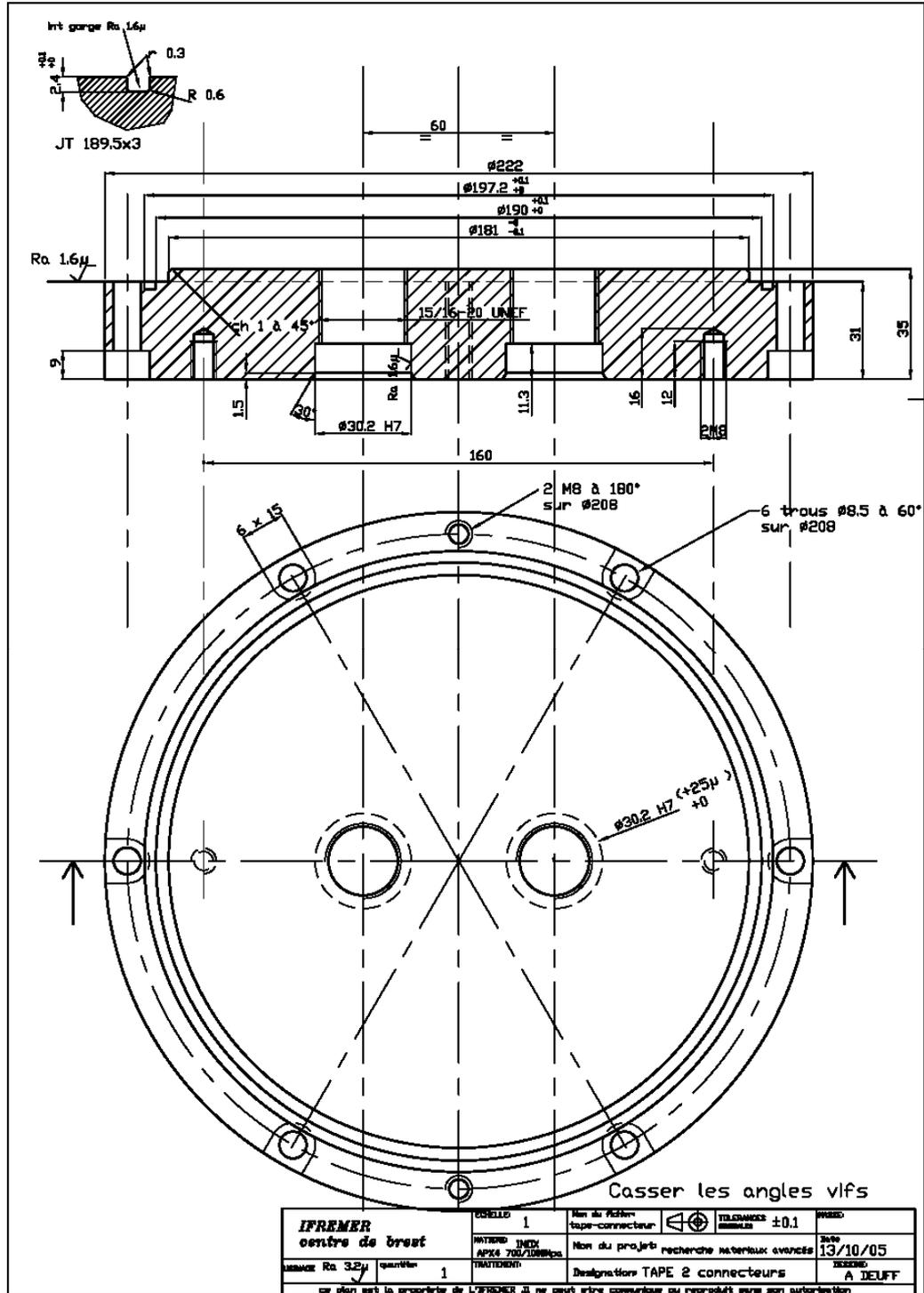


Figure 110 Dimensions du bouchon métallique à deux connecteurs

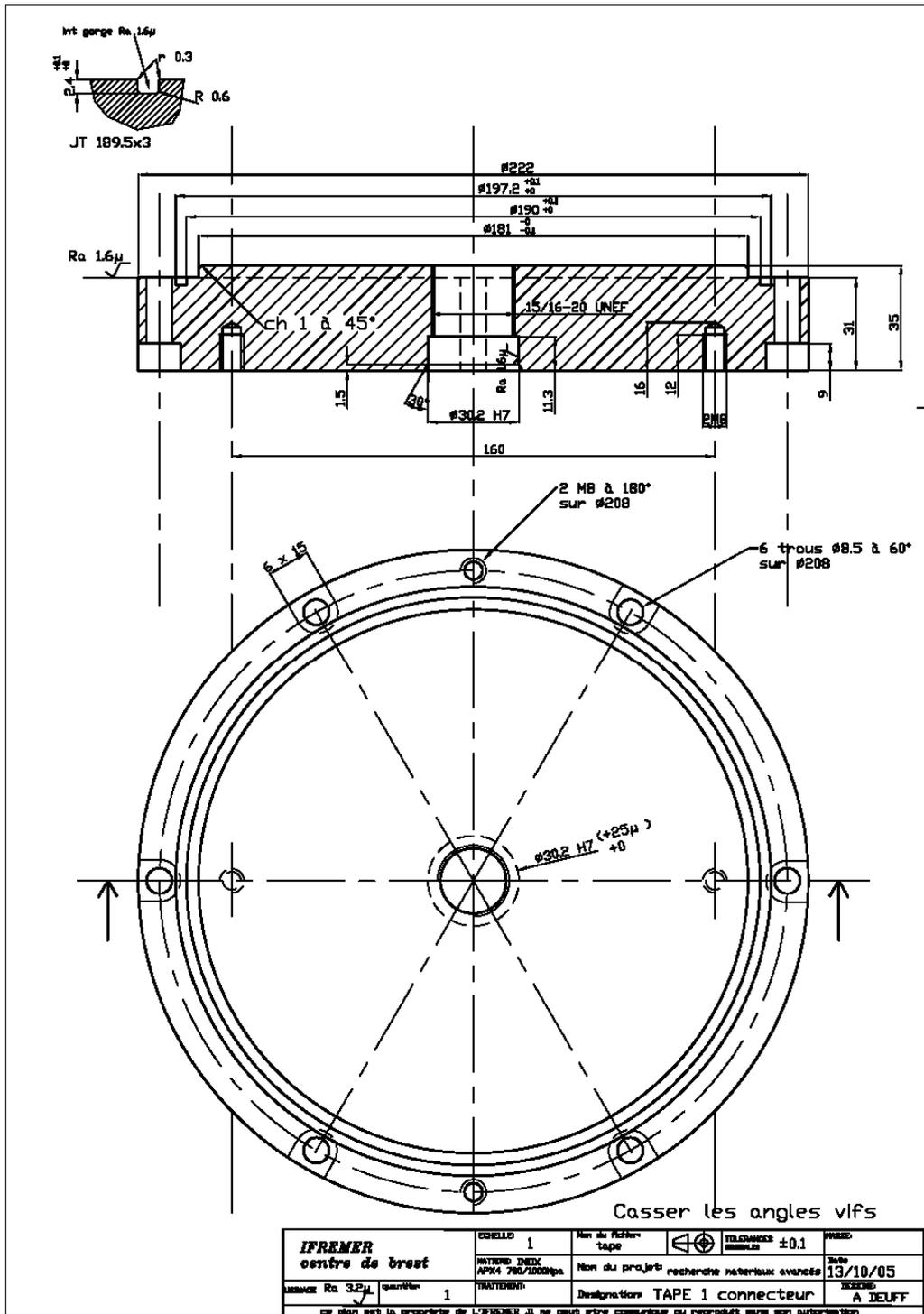


Figure 111 Dimensions du bouchon métallique à un connecteur

## E1. Usinage des bouchons isolants (PTFE)

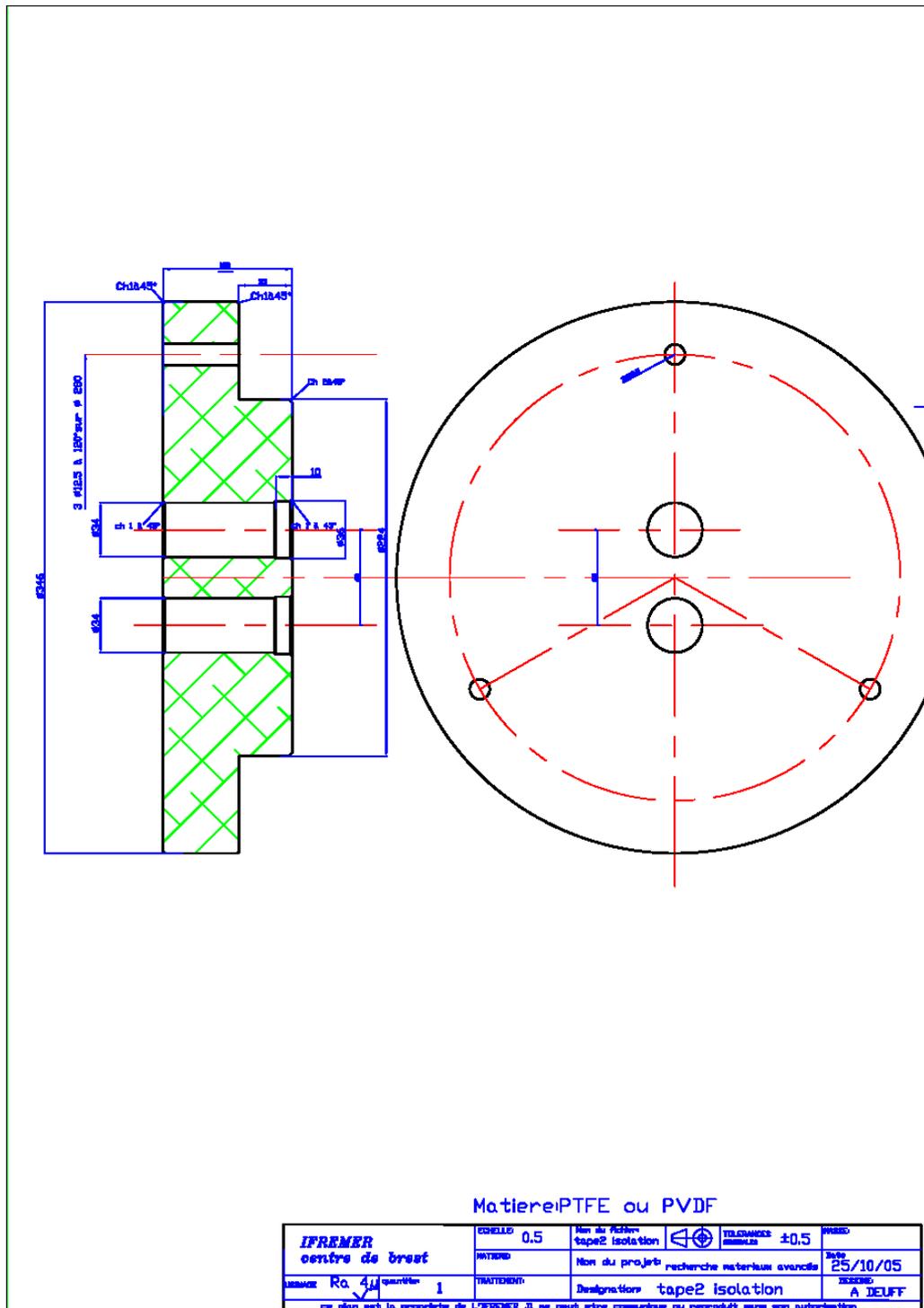


Figure 112 Dimensions du bouchon isolant à deux connecteurs  
(points de mesures)

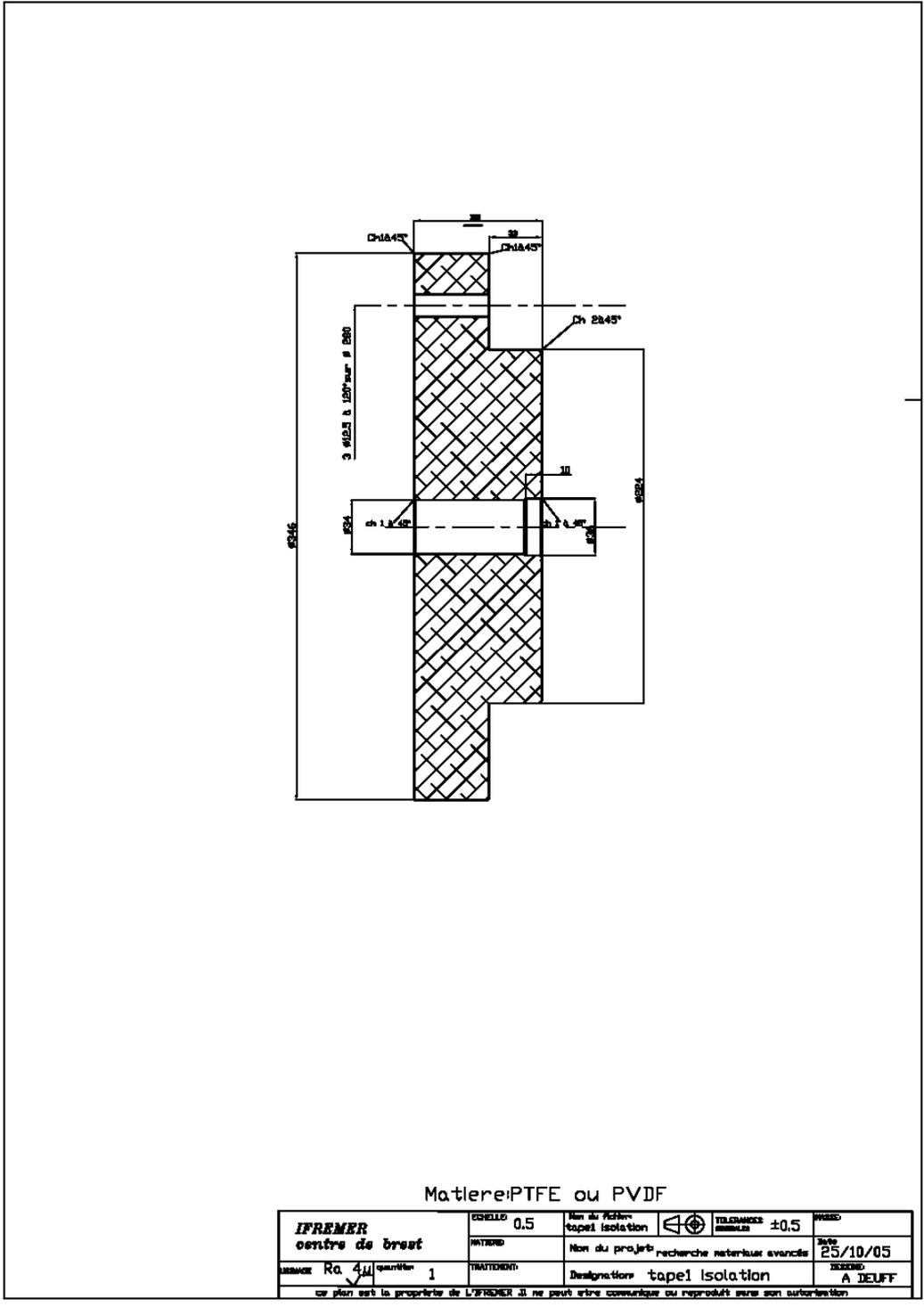


Figure 113 Dimensions du bouchon isolant à un connecteur  
(alimentation du tapis chauffant)

## ANNEXE F : Détermination du coefficient de transfert convectif

Cette annexe présente le calcul du coefficient de transfert convectif  $h$  en fonction des conditions d'écoulement du fluide. On prendra de plus comme hypothèse que les échanges de chaleur par convection ne s'accompagnent d'aucun changement de phase. L'ouvrage [21] a servi de référence pour la suite des développements présentés.

### F1. Hypothèses du problème

Nous considérerons ici le cas particulier de la convection naturelle qui se rencontre en pratique lorsque le mouvement du fluide est dû aux variations de sa masse volumique provenant des échanges de chaleur entre le fluide et la paroi. Pour décrire ce phénomène, on considère une plaque plane verticale « chaude » (température de paroi :  $T_p$ ) au contact d'un fluide « froid » (température de mélange :  $T_f$ ). Au voisinage de cette plaque, il existe une zone perturbée : la couche limite de convection naturelle (Figure 114).

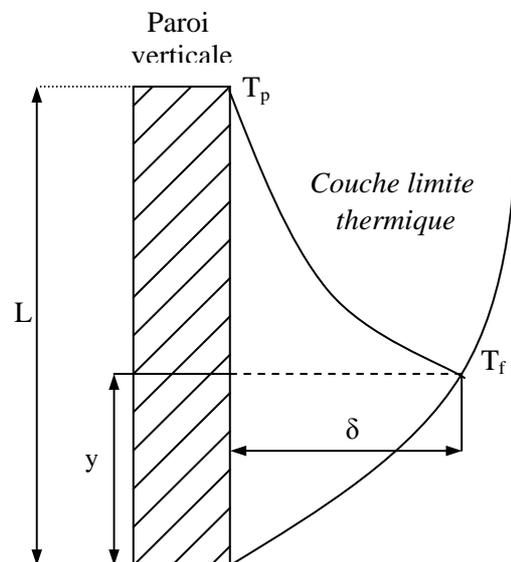


Figure 114 Convection naturelle à la surface d'une plaque plane verticale

Avec :  $\delta$  : épaisseur de la couche limite  
 $y$  : distance du fluide au bord inférieur de la plaque (cette distance augmente et se stabilise après un certain temps)

La densité du flux thermique varie avec  $y$  et on définit un coefficient moyen de convection naturelle  $h$ , tel que le flux de chaleur échangé sur toute la plaque ( $\Phi$ ) soit égal à :

$$\Phi = hS(T_p - T_f) \quad (113)$$

$S$  étant la surface de la plaque.

### F2. Définitions des paramètres adimensionnels

Posons au préalable les grandeurs suivantes :

$\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\mu$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

$C_p$ :	chaleur massique à pression constante du fluide ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
$\lambda$ :	conductivité thermique du fluide ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$d_i$ :	diamètre intérieur du tube (m)
$x$ :	abscisse de la section considérée, par rapport à l'entrée du tube (m)
$l$ :	une dimension linéaire permettant de calculer la surface d'échange (dépend de la géométrie du problème : hauteur de la plaque verticale, côté d'un carré, largeur d'un rectangle, diamètre d'un cylindre, etc.).
$\beta$ :	coefficient de dilatation volumique du fluide à pression constante
$T_p$	température de la paroi
$T_f$ :	température du fluide
$g$ :	accélération de la pesanteur ( $=9,81 m^2.s^{-1}$ )

À partir de ces variables, on définit un certain nombre de paramètres adimensionnels qui permettent de d'établir des relations entre les différentes données du fluide et les paramètres géométriques.

- Le **nombre de Prandtl** qui caractérise les propriétés thermiques du fluide.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (114)$$

- Le **nombre de Grashof** qui joue le même rôle en convection naturelle que le nombre de Reynolds en convection forcée.

Sa valeur conditionne ainsi la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement dans la zone perturbée.

$$Gr = \frac{l^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu^2} \quad (115)$$

Pour  $Gr < 10^9$ , la convection est laminaire et lorsque  $Gr > 10^9$ , la convection est turbulente.

Les valeur de  $\beta$  dépendent du fluide extérieur :

- pour l'air (et les gaz assimilés aux gaz parfaits) :  $\beta = 1/T$ , T représentant la température du gaz en Kelvin ;
- pour l'eau, des tableaux donnent la valeur de  $\beta$  en fonction de la température de l'eau.

- Le **nombre de Nusselt** qui caractérise l'échange thermique entre le fluide et la paroi.

Ce nombre traduit le rapport entre la quantité de chaleur échangée par convection à une quantité de chaleur échangée par conduction.

$$Nu = \frac{hl}{\lambda} \quad (116)$$

En convection naturelle, le nombre de Nusselt s'exprime par une fonction du nombre de Grashof et du nombre de Prandtl. Les relations empiriques sont alors en général de la forme :

$$Nu = C.(Gr.Pr)^n \quad (117)$$

Les grandeurs physiques étant calculées à la température du film laminaire :

$$T_m = \frac{T_f + T_p}{2} \quad (118)$$

Avec :  $n = 1/4$  lorsque la convection est laminaire

$n = 1/3$  lorsque la convection est turbulente

Le coefficient  $C$  dépend du régime de convection ainsi que de la géométrie et de l'orientation de la paroi. On trouve les valeurs de ce coefficient dans des tables [21].

Une fois le nombre de Nusselt déterminé, la relation (116) permet alors d'évaluer la valeur du coefficient d'échange par convection  $h$ .

**Remarque :**

Dans le calcul du coefficient d'échange par convection  $h$ , les paramètres de rugosité ou d'état de surface de la structure ne sont pas pris en compte. Seuls les paramètres du fluide (vitesse, masse volumique, chaleur massique, viscosité dynamique, conductivité thermique) ou encore la géométrie du système (diamètre intérieur du tube, longueur...) sont intégrés au calcul du coefficient  $h$ . On peut cependant supposer que l'état de surface extérieur du matériau, notamment la rugosité, peut avoir une influence sur la convection. Cette dernière peut modifier l'épaisseur de la couche laminaire limite au contact de la couche externe du système. L'évolution de la rugosité (au cours du temps, du vieillissement du matériau) pourrait entraîner une variation dans les échanges convectifs.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] MATHIEU, Y., Note interne IFP, octobre 2006.
- [2] ROBERTSON, S., MACFARLAN, G. et SMITH, M., *Deep water expenditures to reach \$20 billion/year by 2010*, Offshore Magazine, 2005.
- [3] BONISSEL, M., ABRAND, S. et BACAT, F., *Longer subsea tiebacks : the challenges ahead*, Offshore Magazine, octobre 2005.
- [4] COPIN-MONTÉGUT G., *Chimie de l'eau de mer*; Collection "Synthèses" de l'Institut Océanographique, 2002.
- [5] SHUTOV F.A., Chapter 16: Syntactic Polymer Foams, *Handbook of polymeric foams and foam technology*; 1991, p. 355-374.
- [6] RUCKEBUSH J.-M., Microsphères creuses de verre pour mousses syntactiques, *Techniques de l'Ingénieur-Traité Matériaux non métalliques*; 1994, p. 1-8.
- [7] AVENA A., Comportement à long terme de matériaux composites en immersion à grande profondeur. Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.
- [8] CHOQUEUSE D., CHOMARD A. et BUCHERIE C., Insulation materials for ultra deep sea flow assurance: Evaluation of the material properties, *Offshore Technology Conference (OTC 14115)*, Houston, Texas (U.S.A.), 2002.
- [9] CHOQUEUSE D., *Matériaux pour isolation thermique de pipes métalliques en très grande profondeur*, Rapport interne IFREMER, 2003.
- [10] CHOQUEUSE D., CHOMARD A. et CHAUCHOT P., How to provide relevant data for the prediction of long term behavior of insulation materials under hot/wet conditions?, *Offshore Technology Conference (OTC 16503)*, Houston, Texas (U.S.A.), 2004.
- [11] CHOQUEUSE D., CHAUCHOT P., SAUVANT-MOYNOT V. et LEFÈBVRE X., Recent progress in analysis and testing of insulation and buoyancy materials, *4th International Conference On Composite Materials for Offshore Operations (CMOO-4)*, Houston, Texas (U.S.A.), 2005.
- [12] GIMENEZ N., SAUVANT-MOYNOT V. et SAUTEREAU H., Wet ageing of syntactic foams under high pressure/high temperature in deionized water, *24th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE)*, Halkidiki, Grèce, 12-17 juin 2005.
- [13] CHALUMEAU A. et FELIX-HENRY A., Water absorption effect on syntactic foam thermal insulation of a flexible pipe, *25th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE)*, Hamburg, Allemagne, 2006.
- [14] MELVE B., RYDIN C. et BOYE HANSEN A., Long term testing of high temperature thermal insulation for subsea flowlines at simulated seabed conditions, *15th International Conference on Pipeline Protection*, Aix-la-Chapelle, Allemagne, 29-31 octobre 2003.

- [15] HALDANE D., GRAAF F.v.d. et LANKHORST A.M., A direct measurement system to obtain the thermal conductivity of pipeline insulation coating systems under simulated service conditions, *Offshore Technology Conference - OTC 11040*, Houston, Texas U. S. A., 3 Mai 1999.
- [16] HALDANE D. et SCRIMSHAW K.H., Development of an alternative approach to the testing of thermal insulation materials for subsea applications, *14th International Conference on Pipeline Protection*, Barcelone, Espagne, 29-31 octobre 2001.
- [17] BRINI A., Modélisation multi-échelles du comportement et du vieillissement des mousses syntactiques immergées. Thèse Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [18] BEN HAMIDA A., BRINI A., DUMONTET H. et PRADEL F., Durabilité et vieillissement des mousses syntactiques par une approche multi-échelles, *16ème Congrès Français de Mécanique*, Nice, France, 1-5 Septembre 2003.
- [19] LEFÈVRE X., SAUVANT-MOYNOT V., CHOQUEUSE D. et CHAUCHOT P., Durabilité des matériaux syntactiques d'isolation thermique et de flottabilité: des mécanismes de dégradation à la modélisation des propriétés long terme, *Matériaux 2006*, Dijon, France, 13-17 novembre 2006.
- [20] UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE, Rayonnement et convection - Support de cours.
- [21] EYGLUNENT B., *Manuel de thermique - Théorie et pratique*; HERMES Science Publications, Paris, 1997.
- [22] BIANCHI A.-M., FAUTRELLE Y. et ETAY J., *Transferts thermiques*; Première Edition, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004.
- [23] ADAMS W.H.M., *Transmission de la chaleur*; Dunod, 1961.
- [24] ZHANG X., HENDRO W., FUJII M., TOMIMURA T. et IMAISHI N., Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymer melts with the short-hot-wire method. *International Journal of Thermophysics*, 2002, **23** (4), p. 1077-1090.
- [25] VOLZ S. et CHANTRENNE P., Thermique à l'échelle submicronique, conduction thermique aux nanoéchelles, *Techniques de l'Ingénieur*; 2004, BE 8291, p. 1-10.
- [26] BIGG D.M., Thermal conductivity of heterophase polymer compositions, *Advances in Polymer Science, Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials*; Berlin, 1995, p. 1-30.
- [27] CERNUSCHI F., AHMANIEMI S., VUORISTO P. et MÄNTYLÄ T., Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24** (9), p. 2657-2667.
- [28] BRUGGEMAN D.A.G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann.Physik*, 1935, **24**, p. 636-679.
- [29] HASHIN Z. et SHTRIKMAN S., A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**, p. 3125-3131.

- [30] GARCIA COFINO S, *Comportements thermique et mécanique de mousses syntactiques*, Rapport IFREMER, 2000.
- [31] FINE T., SAUTEREAU H. et SAUVANT-MOYNOT V., Innovative processing and mechanical properties of high temperature syntactic foams based on a thermoplastic/thermoset matrix. *Journal of Materials Science*, 2003, **38** (12), p. 2709-2716.
- [32] BARDELLA L. et GENNA F., On the elastic behavior of syntactic foams. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, **38** (40-41), p. 7235-7260.
- [33] HERVÉ E. et PELLEGRINI O., The elastic constants of a material containing spherical coated holes. *Archives of Mechanics*, 1995, **47** (2), p. 223-246.
- [34] RIZZI E., PAPA E. et CORIGLIANO A., Mechanical behavior of a syntactic foam: experiments and modeling. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, **37** (40), p. 5773-5794.
- [35] L'HOSTIS G. et DEVRIES F., Characterization of the thermoelastic behavior of syntactic foams. *Composites Part B: Engineering*, 1998, **29** (4), p. 351-361.
- [36] D'ALMEIDA J.R.M., An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 1999, **59** (14), p. 2087-2091.
- [37] GUPTA N., WOLDESENBET E. et MENSAH P., Compression properties of syntactic foams: effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, **35** (1), p. 103-111.
- [38] GLADYSZ G.M., PERRY B., MCEACHEN G. et LULA J., Three-phase syntactic foams : structure-property relationships. *Journal of Materials Science*, 2006, **41** (13), p. 4085-4092.
- [39] CARLISLE K.B., CHAWLA K.K., GLADYSZ G.M. et KOOPMAN M., Structure and mechanical properties of micro and macro balloons: An overview of test techniques. *Journal of Materials Science*, 2006, **41** (13), p. 3961-3972.
- [40] CARLISLE K.B., KOOPMAN M., CHAWLA K.K., KULKARNI R., GLADYSZ G.M. et LEWIS M., Microstructure and compressive properties of carbon microballons. *Journal of Materials Science*, 2006, **41** (13), p.3987-3997.
- [41] MAIRE E., GIMENEZ N., SAUVANT-MOYNOT V. et SAUTEREAU H., X-ray tomography and three-dimensional image analysis of epoxy-glass syntactic foams. *Royal Society of London Transactions Series A*, 2006, **364** (1838), p. 69-88.
- [42] SAUVANT-MOYNOT V., GIMENEZ N., ADRIEN, J. et MAIRE E., X-ray microtomography for a better understanding of syntactic foam performance and limits in ultra deep water, *Oilfield Engineering with Polymers*, Londres, GB, 29-30 mars 2006.
- [43] GUPTA N., WOLDESENBET E. et KISHORE, Compressive fracture features of syntactic foams-microscopic examination. *Journal of Materials Science*, 2002, **37** (15), p. 3199-3209.
- [44] GUPTA N. et WOLDESENBET E., Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination. *Composite Structures*, 2003, **61** (4), p. 311-320.

- [45] VERDU J., Vieillissement physique des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur - A3150*; 1990, p. 1-17.
- [46] TROTIGNON J.P., VERDU J., DOBRACZYNSKI A. et PIPERAUD M., *Précis - Matières Plastiques. Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation* ; AFNOR, Nathan, 1996.
- [47] VERDU J., *Vieillissement des plastiques*; AFNOR, 1984.
- [48] VERDU J., Action de l'eau sur les plastiques, *Techniques de l'Ingénieur - AM 3165*; 2000, p. 1-8.
- [49] VERDU J., Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur - AM 3152*; 2002, p. 1-14.
- [50] VERDU J., Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux, *Techniques de l'Ingénieur - AM 3151*; 2002, p. 1-14.
- [51] VERDU J., Vieillissement chimique: modélisation cinétique, *Techniques de l'Ingénieur - AM 3153*; 2002, p. 1-6.
- [52] FAYOLLE B. et VERDU J., Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères. *Matériaux et Techniques*, 2000,
- [53] CRANK J., *The mathematics of diffusion*; First Edition, Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [54] CRANK J. et PARK G.S., *Diffusion in polymers*; Academic Press Inc. Ltd, London, 1968.
- [55] WHITNEY J.M. et BROWNING C.E., *Some anomalies associated with moisture diffusion in epoxy matrix composite materials*, Norme ASTM-STP 658, 1978.
- [56] CARTER H.G. et KIBLER K.G., Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, 1978, **12**, p. 118-131.
- [57] GURTIN M.E. et YATOMI C., On a model for two phase diffusion in composite materials. *Journal of Composite Materials*, 1979, **13**, p. 126-130.
- [58] JACOBS P.M. et JONES F.R., Diffusion of Moisture in two phase Polymer, Part 2. *Journal of Materials Science*, 1989, **24** (7), p. 2343-2347.
- [59] JACOBS P.M. et JONES F.R., Diffusion of Moisture in two phase Polymer, Part 1. *Journal of Materials Science*, 1989, **24** (7), p. 2331-2336.
- [60] WEL G.K.V.d. et ADAN O.C.G., Moisture in organic coatings - a review. *Progress in Organic Coatings*, 1999, **37** (1-2), p. 1-14.
- [61] BERENS A.R. et HOPFENBERG H.B., Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Séparation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 1978, **19**, p. 489-496.
- [62] LONG F.A. et RICHMAN D.J., Concentration gradients for diffusion of vapors in glassy polymers and their relation to time dependent diffusion phenomena, 1960, p. 513-519.
- [63] NEVE B.D. et SHANAHAN M.E.R., Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapour. *Journal of Adhesion*, 1995, **49**, p. 165-176.

- [64] XIAO G.Z. et SHANAHAN M.E.R., Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. *Journal of Polymer Science: Part B: polymer Physics*, 1997, **35**, p. 2659-2670.
- [65] DAMIAN C., ESPUCHE E. et ESCOUBES M., Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, **72** (3), p. 447-458.
- [66] TCHARKHTCHI A., BRONNEC P.Y. et VERDU J., Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 2000, **41** (15), p. 5777-5785.
- [67] IVANOVA K.I., PETHRICK R.A. et AFFROSSMAN S., Hygrothermal aging of rubber modified and mineral filled dicyandiamide cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin. Diffusion behaviour. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82** (14), p. 3468-3476.
- [68] COEUILLE F., Revêtements polymères de canalisation de fluide: caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. Thèse Ecole des Mines de Paris, 2002.
- [69] SOULIER J.P., BERRUET R., CHATEAUMINOIS A., CHABERT B. et GAUTHIER R., Interactions of fibre-reinforced epoxy composites with different salt water solutions including isotonic liquid. *Polymer Communications*, 1988, **29** (8), p. 243-246.
- [70] SHEN C.-H. et SPRINGER G.S., Moisture absorption and desorption of composite materials, *Environmental effects on composite materials*; G. Springer, 1981, p. 15-33.
- [71] CHANG W.J. et WENG C.I., Heat and mass transfer in porous material, *Transport phenomena in porous media II*; D.B. Ingham, I Pop, 2002, p. 257-275.
- [72] SURI C., Etude du couplage des phénomènes d'absorption et d'endommagement dans un composite verre-époxyde. Thèse Université de Franche-Comté, 1995.
- [73] PERREUX D. et SURI C., A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes. *Composite Science and Technology*, 1997, **57**, p. 1403-1413.
- [74] WEITSMAN Y.J., Effects of fluids on polymeric composites-a review, *Comprehensive composite materials, Vol.2 Elsevier*; Z.C.e. Kelly A., 2006, p. 369-401.
- [75] HENSON M.C. et WEITSMAN Y.J., Stress effects on moisture transport in an epoxy resin and its composite, *Kawata, Ukema, Kobayashi, editors*, p.775-784, Proceedings of the 3rd Japan-US Conference on Composite Materials, 1987.
- [76] WEITSMAN Y.J. et GUO Y.-J., A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites. *Composite Science and Technology*, 2002, **62** (p. 889-908).
- [77] NACERI A. et VAUTRIN A., Caractérisation du comportement mécanique d'un composite (tissu de verre/résine époxyde) à différentes périodes de vieillissement hygrothermiques. *Afrique Science*, 2006, **2** (2), p. 131-141.
- [78] MARSH L.L., LASKY R., SERAPHIM D.P. et SPRINGER G.S., Moisture solubility and diffusion in epoxy and epoxy-glass composites. *J.Res.Develop.*, 1984, **28** (6), p. 655-661.

- [79] DEWIMILLE B., Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre - résine époxyde. Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1981.
- [80] KOCHETKOV V.A. et MAKSIMOV R.D., Water absorption and swelling of glass/epoxy syntactic foams. *Mechanics of Composite Materials*, 1996, **32** (1), p. 61-70.
- [81] GIMENEZ N., Vieillissement hydrolytique de mousses syntactiques époxyde-amine/verre pour l'isolation thermique sous hautes pressions: mécanismes de dégradation et simulation de la prise en eau - Thèse de l'Institut Français du Pétrole et de l'INSA Lyon, 2006.
- [82] SAUVANT-MOYNOT V., GIMENEZ N. et SAUTEREAU H., Hydrolytic ageing of syntactic foams for thermal insulation in deep water: degradation mechanisms and water uptake model. *Journal of Materials Science*, 2006, **41** (13), p. 4047-4054.
- [83] PAUCHARD V., Etude des mécanismes de rupture dans les composites UD verre/époxy sous sollicitation de fatigue longitudinale en milieu humide: application d'un modèle de corrosion sous contrainte - Thèse de l'Ecole Centrale Lyon, 2001.
- [84] WIEDERHORN S.M., Mechanisms of subcritical crack growth in glass, *Fracture mechanics of ceramics*; B.R. C., 1978, p. 549-580.
- [85] METCALFE A.G. et SCHMITZ G.K., Mechanism of stress corrosion in E-glass filaments. *Glass Technology*, 1972, **13**, p. 5-16.
- [86] LEDIEU A., Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations de Monte Carlo. Thèse Ecole Polytechnique de Paris, 2004.
- [87] ARAGAO E.E.A., Etude de l'endommagement par eau de composites par des essais de choc en flexion. Thèse Université Bordeaux I, 1986.
- [88] BERTI, E., *Syntactic polypropylene coating solution provides thermal insulation for Bonga risers*, Offshore Magazine, 2004.
- [89] OKONKWO U., URALIL F., BERTI E. et JUDD S., Bonga Production Steel Catenary Risers Thermal Insulation: Pushing the Boundaries of Syntactic Polypropylene System Performance, *Deep Offshore Technology*, Vitoria, Espirito Santo, Brésil.
- [90] CHOMARD A, *Isolation thermique*, Rapport bibliographique IFP, 1999.
- [91] CHOMARD A, DEWIMILLE B, CASTAGNA F, ROBERT V, et TIGANE S, *Matériaux pour l'isolation thermique de pipes métalliques en ultra grande profondeur (3000 mètres) - Vieillissement des matériaux isolants*, Rapport interne IFP/IFREMER, 2002.
- [92] MELOT D., PICAUD T. et ROCHE R., Revêtement et protection cathodique des pipelines : Expériences malheureuses et voies de progrès, *4èmes Journées d'AIX*, Aix-en-Provence, 19-22 juin 2006.
- [93] ZHANG X., HENDRO W., FUJII M., TOMIMURA T. et IMAISHI N., Measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of polymer melts with the short-hot-wire method. *International Journal of Thermophysics*, 2002, **23** (4), p. 1077-1090.
- [94] PASCAULT J.P., SAUTEREAU H., VERDU J. et WILLIAMS R.J.J., *Thermosetting Polymers*; New York, 2002.

- [95] MOONGKHAMKLANG P. et TAYLOR S.R., The delineation of ionic pathways in organic coatings using a molecular probe technique. *Progress in Organic Coatings*, 2003, **46**, p. 259-265.
- [96] STRATMANN M., Corrosion stability of polymer-coated metals - New concepts based on fundamental understanding. *Corrosion*, 2005, **61** (12), p. 1115-1126.
- [97] BOUCHONNEAU N., CHOQUEUSE D., SAUVANT-MOYNOT V., GROSJEAN F., PERREUX D. et PONCET E., Multilayer insulation systems : study of thermo-mechanical behaviour of industrial prototypes for deep sea application, *Oilfield Engineering with Polymers*, Londres, GB, 29-30 mars 2006.
- [98] BIANCHI A.-M., FAUTRELLE Y. et ETAY J., *Transferts thermiques - Première Edition*; Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004.
- [99] COLEMAN T.F. et LI Y., On the convergence of reflective Newton methods for large-scale nonlinear minimization subject to bounds. *Mathematical Programming*, 1994, **67** (2), p. 189-224.
- [100] MARUR P.R., Effective elastic moduli of syntactic foams. *Materials Letters*, 2005, p. 1954-1957.
- [101] SEGURADO J. et LLORCA J., A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, **50**, p. 2107-2121.
- [102] PERREUX D, *Modèle de comportement thermomécanique adapté aux conditions de chargement vues par le matériau d'isolation dans un tube offshore grande profondeur*, Rapport FEMTO-ST, UFC, 2006.
- [103] ADRIEN J., MAIRE E., GIMENEZ N. et SAUVANT-MOYNOT V., Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by in-situ X ray tomography. *Acta Materialia*, 2007, **55**, p. 1667-1679.
- [104] GODIN N., HUGUET S. et GAERTNER R., Influence of hydrolytic ageing on the acoustic emission signatures of damage mechanisms occurring during tensile tests on a polyester composite: Application of a Kohonen's map. *Composite Structures*, 2006, **72** (1), p. 79-85.
- [105] ABOURA Z., SCIDA Z. et BENZEGGAGH M., Effet du vieillissement artificiel sur les paramètres d'un critère de rupture interlaminaire en mode mixte (I+II) d'un matériau composite à armure tissée hybride. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2002, **12**, p. 71-94.
- [106] MERAGHNI F. et BENZEGGAGH M., Identification expérimentale des mécanismes d'endommagement contribuant à la modélisation micromécanique du comportement élastique-endommageable des composites à fibres discontinues orientées aléatoirement (C.F.D.O.A), *Travaux universitaires - UTC*, 1994.
- [107] BIRON M., Les thermoplastiques - Eléments de technologie pour l'utilisateur de pièces plastiques, 2000, p. 1-34.
- [108] OUDET C., *Polymères. Structure et propriétés. Introduction*; 1993.

- [109] VAN KREVELEN D.W., Properties of polymers, Elsevier Science, third edition, Amsterdam, 1990.
- [110] HARPER C.A., *Handbook of Plastics and Elastomers*; McGraw-Hill, Inc., 1975.
- [111] CHATAIN M., Propriétés des plastiques. Comportements physique et thermomécanique en relation avec la structure, *Techniques de l'Ingénieur*; 1990, p. 5-13.
- [112] FONTANILLE M. et GNANOU Y., Viscoélasticité des polymères, *Chimie et physico-chimie des polymères*; Dunod, 2002, p. 408-424.
- [113] PATTON W.J., *Plastics Technology. Theory, design and manufacture*; Reston Publishing Company, Inc., 1976.
- [114] TCHARKHTCHI, A., Note de cours.
- [115] MONNET E., *Comportement à long terme de mousses syntactiques en immersion*, Rapport de stage DESS - IFREMER, 2000.
- [116] ENNS J.B. et GILLHAM J.K., Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption and density of an amine-cured epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**, p. 2831-2840.
- [117] CARFAGNA C. et APICELLA A., Physical degradation by water clustering in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28** (9), p. 2881-2885.
- [118] MUSTO P., MASCIA L., RAGOSTA G., SCARINZI G. et VILLANO P., The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy. *Polymer*, 2000, **41** (2), p. 565-574.
- [119] SAUVANT-MOYNOT V. et GRENIER J., *Formulation de mousses syntactiques HT: Mise au point de méthodes et résultats préliminaires*, Rapport IFP, 2003.
- [120] MAILLET D., ANDRÉ S., BATSALE J.-C., DEGIOVANNI A. et MOYNE C., *Thermal quadrupoles : solving the heat equation through integral transforms*; John Wiley & Sons, Inc., 2000.

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le contexte de l'exploitation offshore par grande profondeur (jusqu'à 3000 mètres) et porte sur l'étude du comportement thermomécanique des systèmes multicouches d'isolation thermique protégeant les pipelines immergés. La première phase de ce travail a consisté à acquérir des données expérimentales sur le comportement thermique, mécanique et de diffusion d'eau des matériaux d'isolation, en particulier des mousses syntactiques (matrice polymère renforcée par des microsphères de verre creuses) largement utilisées dans l'isolation thermique de pipelines. La mise en place et la réalisation d'essais sur des structures industrielles isolées dans les conditions d'exploitation en grande profondeur (jusqu'à 300 bar de pression externe), ont constitué un des enjeux majeurs de ce travail. Le coefficient de transfert thermique global de la structure

traduisant les performances d'isolation du système multicouches a été déterminé pour différents gradients thermiques, avec et sans pression hydrostatique. Par ailleurs, l'étude des régimes thermiques stationnaires et transitoires a permis de déterminer les propriétés thermiques apparentes de la mousse syntactique sans pression additionnelle puis sous pression hydrostatique. En parallèle, un modèle numérique du comportement thermomécanique de la structure industrielle multicouches, alimenté par la base de données «coupons» a été développé sous Comsol Multiphysics®. Ce travail a souligné l'importance des contraintes mécaniques sur l'évolution de l'endommagement du matériau d'isolation. Les résultats expérimentaux obtenus sur les structures industrielles ont permis de discuter la validité du modèle numérique.

### Mots clés

Isolation thermique, systèmes multicouches, mousse syntactique, modélisation thermomécanique

---

## Abstract

This work deals with the study of the thermomechanical behaviour of multilayered thermal insulation systems protecting subsea pipelines, used in the context of deep sea offshore exploitation (down to 3000 m water depth). The first step of this work consisted in obtaining experimental data on the thermal, mechanical and water diffusion behaviour of insulation materials, particularly of syntactic foams (polymer matrix reinforced with hollow glass microspheres), which are widely used in the thermal insulation of pipelines. The development of experimental tests on industrial multilayered coated structures under representative deep sea conditions (until 300 bar external hydrostatic pressure) represented one of the major aims of this work. The global heat transfer coefficient of the structure which is representative of the thermal performances of the multilayered structure has been

determined for several thermal gradients, without and under hydrostatic pressure. Moreover, the study of the stationary and transient thermal states allowed the apparent thermal properties of the syntactic foam to be determined, first without additional pressure then under hydrostatic pressure. In parallel, numerical modelling of the thermomechanical behaviour of the industrial multilayered structure, based on the experimental data obtained at a "laboratory scale" on small samples, has been developed with the software Comsol Multiphysics®. This work underlined the importance of the mechanical stress on the damage evolution of the insulation material. The correlation between model prediction and experimental data obtained on structures has contributed to establishing the validity of the models.

### Key words

Thermal insulation, multilayered systems, syntactic foam, thermomechanical modelling