



Ageing of a carbon/epoxy composite for aeronautic applications

Walid Trabelsi

► To cite this version:

Walid Trabelsi. Ageing of a carbon/epoxy composite for aeronautic applications. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. English. NNT : 2006ENAM0064 . pastel-00002194

HAL Id: pastel-00002194

<https://pastel.hal.science/pastel-00002194>

Submitted on 20 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

*présentée et soutenue publiquement
par*

Walid TRABELSI

le 19 décembre 2006

VIEILLISSEMENT DE MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/EPOXY POUR APPLICATIONS AERONAUTIQUES
--

Jury :

Mme Patricia KRAWCZAK , Professeur, Ecole des Mines, Douai.	Rapporteur
Mr Dominique PERREUX , Professeur, Université de France Comté, Besançon...	Président
Mme Lan TIGHZERT , Professeur, CERME, ESIEC, Reims.....	Rapporteur
Mr Jacques CINQUIN , Ingénieur de recherche, CCR EADS, Suresnes.....	Examineur
Mme Elhem GHORBEL , Professeur, IUT de Cergy Pontoise, Neuville.....	Examineur
Mme Véronique BELLENGER , Maître de conférence, ENSAM Paris.....	Examineur

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux
ENSAM, CER de Paris

A MES PARENTS

Remerciements

Remerciements



ette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Ingénieur des Matériaux (LIM) à l'Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers à Paris. Elle est intitulée "*Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques*".

Je tiens à remercier Madame Patricia KRAWCZAK de l'Ecole des Mines de Douai et Madame Lan TIGHZERT de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement à Reims, qui ont bien voulu participer au jury et être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Dominique PERREUX de l'Université de France Comté à Besançon pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et Monsieur Jacques CINQUIN de EADS à Suresnes pour avoir participé au jury.

Je remercie Madame Elhem GHORBEL, Professeur à l'Université de Cergy Pontoise pour son soutien, notamment dans le domaine de la mécanique des matériaux ainsi que la simulation numérique. Son aide m'a été très précieuse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Véronique BELLENGER, Maître de conférence à l'ENSAM Paris pour m'avoir guidé, encouragé et soutenu dans mon travail. Je la remercie également pour sa grande disponibilité et son humanisme mais également pour m'avoir fait profiter de ses connaissances dans le domaine des polymères et la science des matériaux.

Je remercie ceux qui m'ont permis de mener à bien mes travaux de thèse spécialement Odile ANGELE, Paulo FERREIRA et Albert LUCAS. Ils étaient, pour moi, plus que des collègues. Je leur exprime toute mon amitié, ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.

Toute mon amitié à Nadjat KHELIDJ avec qui j'ai partagé mon bureau pendant trois ans et eu tant de discussions fructueuses. Je remercie aussi à mon ami Fahmi BEDOUI pour ses conseils et sa disponibilité. Je lui souhaite bonne continuation et bonne chance.

Merci aussi à tous les thésards et collègues du laboratoire qui se reconnaîtront ici.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenus spécialement ma mère, ma sœur, mes frères et tous mes amis. Quelles soient remerciée de tout mon cœur.

Sommaire

I.	Introduction Générale	1
II.	Etude Bibliographique	7
1.	Mise en évidence de la thermo-oxydation	8
1.1.	Etude de l'oxydation au travers d'essais isothermes	10
1.1.1.	Etude de l'oxydation de la matrice pure	10
1.1.2.	Etude de l'oxydation des composites	13
1.2.	Etude de l'oxydation au travers d'essais de cyclage thermique	17
2.	Endommagement des matériaux soumis à la thermo-oxydation	19
2.1.	Fissuration matricielle d'origine mécanique	20
2.2.	Fissuration matricielle d'origine thermique	22
2.3.	Contraintes résiduelles d'origine thermique, délaminage entre couches	23
2.4.	Déformation résiduelle de la matrice ou retrait de la matrice	23
2.5.	Décohésions fibre-matrice	25
3.	Modélisation de la thermo-oxydation	25
3.1.	Modèles empiriques de la thermo-oxydation	26
3.1.1.	Modèles empiriques globaux	26
3.1.2.	Modèles adaptés aux structures composites	29
3.1.2.1.	Modèles type "Loi de puissance"	29
3.1.2.2.	Modèles à trois phases	32
3.2.	Modèles cinétiques de la thermo-oxydation	36
3.2.1.	Approche semi-empirique	36
3.2.2.	Approche cinétique	37
3.2.2.1.	Mécanisme standard de l'oxydation	37
3.2.2.2.	Modèles Diffusion-Réaction	39
3.2.2.3.	Application au composite UD	40
4.	Conséquences sur les propriétés fonctionnelles	42
4.1.	Propriétés à la rupture des polymères oxydés	42
4.2.	Effet de l'oxydation sur le module d'élasticité	44
4.3.	Cas des stratifiés composites	47
4.4.	Effet de l'oxydation sur la ténacité	48
5.	Conclusions	50
III.	Matériaux et techniques expérimentales	53
1.	Structure des matrices	54
1.1.	Matrice DGEBA-DDS	54
1.2.	Matrice DGEBF-TGAP-DDS	55
2.	Elaboration	56
2.1.	Matrice DGEBA-DDS	56
2.2.	Stratifiés composites	56
3.	Caractérisation initiale	58
3.1.	Température de transition vitreuse (Tg) initiale	58
3.1.1.	Analyse Calorimétrique différentielle	58
3.1.2.	Viscoélasticimétrie	59
3.1.3.	Résultats	60
3.2.	Analyse spectrophotométrie infrarouge (IR)	60
3.3.	Propriétés mécaniques instantanées de la matrice	61
3.4.	Caractérisation des propriétés élastiques du composite	63
3.5.	Ténacité initiale de la matrice	63
3.5.1.	Essais de flexion 3 points	65
3.5.2.	Essais de traction	67
4.	Vieillessement	70
4.1.	Vieillessement isotherme des stratifiés composite	71
4.2.	Cyclage thermique du composite UD	71
5.	Caractérisation du matériau vieilli	73
5.1.	Gravimétrie	73

SOMMAIRE

5.2.	Observations par microscopie optique	73
5.3.	Température de transition vitreuse (Tg) du matériau vieilli	75
5.4.	Propriétés mécaniques instantanées	76
5.5.	Ténacité de la matrice vieillie	76
6.	Perméabilité à l'oxygène	76
IV. Modélisation numérique de la thermo-oxydation d'un stratifié composite Carbone/Epoxy		
1.	Modèle diffusion/réaction	82
1.1.	Diffusion – Loi de Fick	82
1.2.	Cinétique d'oxydation de la matrice	83
1.3.	Cinétique d'oxydation du composite unidirectionnel	84
2.	Résolution numérique	86
2.1.	Changement de variables	86
2.2.	Détermination des extremums	87
2.3.	Systèmes d'équations différentielles	91
3.	Cyclage thermique	94
4.	Perte de masse	96
5.	Algorithme du programme de simulation	98
6.	Conclusion	99
V. Etude de la thermo-oxydation		
1.	Propriétés de diffusion de l'oxygène	102
1.1.	Essais sur Polystyrène cristal	102
1.2.	Matrice DGEBA-DDS	102
1.3.	Matrice DGEBF-TGAP-DDS	103
1.4.	Composite UD	104
2.	Vieillissement isotherme	105
2.1.	Vieillissement isotherme de la matrice non renforcée	105
2.1.1.	Perte de masse	105
2.1.2.	Epaisseurs de couche oxydée : observations microscopiques	107
2.2.	Vieillissement isotherme des stratifiés	109
2.2.1.	Epaisseurs de couche oxydée par observations microscopiques	110
2.2.2.	Fissuration matricielle	114
2.2.3.	Perte de masse	116
2.2.3.1.	Cas du composite unidirectionnel	116
2.2.3.2.	Cas des stratifiés $[45_3/-45_3]_s$ et $[0_3/90_3]_s$:	118
3.	Cyclage thermique du composite unidirectionnel	120
3.1.	Epaisseurs de couches oxydées	121
3.2.	Pertes de masse	123
4.	Température de transition vitreuse	125
5.	Discussion & Conclusions	126
VI. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de la matrice		
1.	Vieillissement de la matrice Epoxy-Amine DGEBA-DDS	131
1.1.	Modélisation de l'oxydation de la matrice	131
1.2.	Caractérisation physico-chimique de la matrice au cours du vieillissement	132
1.3.	Propriétés mécaniques de la matrice	133
1.3.1.	Caractérisation mécanique de matrice au cours du vieillissement	133
1.3.2.	Modélisation des caractéristiques mécaniques de la matrice vieille	134
1.4.	Cinétique de dégradation du réseau tridimensionnel	137
2.	Evolution des propriétés mécaniques instantanées de la matrice DGEBF- TGAP-DDS	140
2.1.	Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vierge	140
2.2.	Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vieillie	142
3.	Etude de la ténacité de la matrice	146
3.1.	Vieillissement	146

SOMMAIRE

3.2. Résultats	147
3.3. Discussion	150
4. Conclusion	151
VII. Conclusion Générale	155
Références bibliographiques	161

Chapitre I

Introduction Générale



partir des années 1950, les industries aéronautique et aérospatiale développent des solutions alternatives à l'emploi des métaux par des composites à matrice organique. Ceux-ci ont l'avantage de présenter des propriétés mécaniques égales et parfois même supérieures à celles des alliages pour une masse volumique largement inférieure, le tout à un coût compétitif.

Actuellement, les champs d'utilisation des matériaux organiques s'étendent à des domaines où sont requises de hautes propriétés thermo-mécaniques.

Dans un souci permanent d'améliorer les performances et d'accroître la longévité de certaines applications aéronautiques, les constructeurs envisagent de plus en plus d'utiliser les composites à matrice organique (CMO) et à renfort de carbone pour des applications à long terme dans des conditions environnementales sévères.

Cette étude fait partie du projet de recherche sur un nouveau supersonique civil susceptible de remplacer éventuellement le Concorde. L'objectif est la prévision du comportement et l'évolution des propriétés d'une pièce en composite travaillant sur une longue durée d'utilisation à des températures pouvant atteindre 100°C à 120°C.

Les matériaux utilisés devront satisfaire le cahier de charges, exprimé à la fois en terme de sollicitations, de température et autres conditions environnementales (pression d'oxygène, taux d'humidité,...). Ces matériaux devront remplir les critères de durabilité imposés par la durée de mise en service de la structure. Dans le cas du futur avion supersonique européen, le matériau choisi est un composite matrice époxy renforcé par des fibres de carbone. La durée de vie souhaitée est estimée à 20 000 cycles thermiques entre - 50°C et 120°C et correspond à 80 000 heures (10 ans) de vol à 120°C sous atmosphère oxydante (air).

L'utilisation à long terme des CMO met en jeu des phénomènes complexes, à l'échelle moléculaire, pouvant modifier leurs propriétés mécaniques. A haute température, l'oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des matériaux composites à fibres de carbone, elle se traduit par la création d'une couche oxydée superficielle de faible épaisseur et elle est favorisée dans le sens des fibres. Ce phénomène superficiel se traduit par une greffe d'atomes d'oxygène sur la chaîne et par des réactions de coupures de chaînes qui produisent des produits volatils. Les deux phénomènes combinés provoquent un retrait de la matrice par rapport aux fibres, à partir duquel on peut déterminer un champ de déformations locales dans la couche oxydée.

Le vieillissement thermique est dû aussi à la dilatation thermique différentielle, entre les fibres et la matrice, et entre les couches d'orientation différente de l'empilement soumises à des variations de température. Des contraintes locales apparaissent et participent à la dégradation du stratifié. A ces phénomènes, s'ajoute aussi la fatigue mécanique. De plus, la fragilisation de la matrice induite par le vieillissement peut conduire à diminuer fortement le seuil d'apparition des fissures et entraîner la rupture prématurée du matériau.

Il apparaît évident que pour satisfaire le critère de la durée de vie envisagée, l'aspect vieillissement du matériau ne peut plus être négligé et doit être traité à part entière dans l'analyse de la durabilité des matériaux et structures composites.

L'établissement de modèles prédictifs et fiables permettant d'évaluer la durée de vie ou les performances résiduelles du matériau, implique plusieurs étapes :

- ◆ Etablir une méthodologie au niveau expérimental permettant de déterminer le comportement à long terme de matériaux composites à partir d'essais de durée réduite. Les effets à long terme doivent donc pouvoir être reproduits, de manière accélérée de façon à ramener les durées d'expérimentation à des grandeurs compatibles avec les exigences des programmes.
- ◆ Etablir des critères de dégradation adaptés aux composites qui permettent de suivre l'état du matériau en cours du vieillissement. Ils doivent être faciles à déterminer. D'autres paramètres plus compliqués à suivre seront pris en compte, ils intègrent les propriétés mécaniques à la rupture et la propagation des fissures.
- ◆ Intégrer les effets de l'environnement dans le modèle de simulation. La diffusion de l'oxygène dans le composite doit être prise en compte selon l'empilement des plis et les directions des fibres.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la thermo-oxydation d'un composite carbone/époxy. Elle consiste, en premier lieu, à analyser l'évolution des propriétés des échantillons de faible épaisseur subissant un vieillissement à haute température sous un milieu oxydant (air et oxygène) en utilisant la perte de masse et l'épaisseur de couche oxydée comme indicateurs de dégradation.

En second lieu, un modèle de simulation sera mis en place pour prédire la concentration des produits d'oxydation et la perte de masse. Cette démarche se décomposera en deux étapes. Comme le thermo-oxydation de la matrice est la cause principale de dégradation des matériaux composite, le modèle a été élaboré pour la matrice seule puis

adapté au cas des stratifiés. Pour ces derniers, la direction des fibres par rapport à la surface exposée à l'oxydation doit être prise en compte. Les valeurs prédites seront comparées aux valeurs issues de la simulation.

La troisième partie est l'étude du comportement mécanique et la fragilisation de la couche oxydée. Elle consiste à déterminer l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques instantanées du matériau : la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, le module d'Young et l'énergie de propagation des fissures ($K_{I,c}$ et $G_{I,c}$).

Ce mémoire se décompose en cinq parties :

Dans une première partie, sont exposés les différents travaux rapportés dans la littérature, le phénomène de la thermo-oxydation de la matrice et des stratifiés composite. L'endommagement engendré sur le matériau par le vieillissement isotherme et cyclique sera exposé. Divers types d'endommagements et de fissurations apparaissent quand ces matériaux composites sont soumis à des sollicitations thermiques. Ensuite, les approches avancées pour modéliser la thermo-oxydation des CMO seront présentées et critiquées. Il sera montré notamment que la grande majorité des modèles sont purement empiriques et peuvent induire des erreurs par rapport aux valeurs expérimentales. D'autres modèles semi-empiriques seront aussi présentés. Nous nous tournerons vers une approche physique plus rigoureuse, basée sur une équation couplant la vitesse d'oxydation des chaînes de polymère et la cinétique de diffusion d'oxygène dans le matériau. Cette démarche permet une prédiction non empirique de la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau. Néanmoins, elle nécessite la détermination expérimentale d'un certain nombre de paramètres. Ce modèle validé pour le vieillissement des polymères dans des études antérieures sera adapté aux matériaux composites. Nous montrerons par la suite que la présence de la couche oxydée peut affecter les propriétés mécaniques et la ténacité de la matrice et des stratifiés composite.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les différents matériaux à examiner (matrice non renforcée et stratifiés composite), les conditions de vieillissement accéléré qu'ils vont devoir endurer et les techniques expérimentales nécessaires à la conduite de cette étude.

Dans une troisième partie, le modèle cinétique de diffusion/ réaction qui sera utilisé pour prédire la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur de la matrice et du composite sera développé. Ensuite les différents coefficients du modèle seront identifiés pour le composite unidirectionnel.

La quatrième partie de ce manuscrit sera dédiée à la présentation des résultats expérimentaux des épaisseurs de couche oxydées et de pertes de masse. Les prédictions

théoriques seront comparées aux données expérimentales pour être validées. Une partie sera consacrée à la fissuration observée sur les échantillons de matrice et composite vieillis. Pour chaque condition de vieillissement examinée, la validité de l'approche sera analysée.

La cinquième partie concernera la présentation des propriétés mécaniques (le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture) de la matrice en fonction de l'avancement de l'oxydation (concentration des produits d'oxydation) à trois températures différentes (23°C, 80°C et 150°C). Ensuite l'évolution du facteur d'intensité de contrainte critique " $K_{I,c}$ " ($\text{MPa m}^{1/2}$) et de taux de restitution d'énergie élastique critique en mode I " $G_{I,c}$ " (J/m^2) sera abordée en fonction de la concentration des produits d'oxydation à différentes températures d'essai (23°C, 60°C, 80°C, 100°C et 120°C).

Les résultats expérimentaux des propriétés mécaniques instantanées et la ténacité de la matrice vierge et vieillie seront présentés, analysés, comparés aux résultats issus de la littérature et critiqués.

Chapitre II

Etude Bibliographique

1. Mise en évidence de la thermo-oxydation	8
1.1. Etude de l'oxydation au travers d'essais isothermes	10
1.1.1. Etude de l'oxydation de la matrice pure	10
1.1.2. Etude de l'oxydation des composites	13
1.2. Etude de l'oxydation au travers d'essais de cyclage thermique	17
2. Endommagement des matériaux soumis à la thermo-oxydation	19
2.1. Fissuration matricielle d'origine mécanique	20
2.2. Fissuration matricielle d'origine thermique	22
2.3. Contraintes résiduelles d'origine thermique, délaminage entre couches	23
2.4. Déformation résiduelle de la matrice ou retrait de la matrice	23
2.5. Décohésions fibre-matrice	25
3. Modélisation de la thermo-oxydation	25
3.1. Modèles empiriques de la thermo-oxydation	26
3.1.1. Modèles empiriques globaux	26
3.1.2. Modèles adaptés aux structures composites	29
3.2. Modèles cinétiques de la thermo-oxydation	36
3.2.1. Approche semi-empirique	36
3.2.2. Approche cinétique	37
4. Conséquences sur les propriétés fonctionnelles	42
4.1. Propriétés à la rupture des polymères oxydés	42
4.2. Effet de l'oxydation sur le module d'élasticité	44
4.3. Cas des stratifiés composites	47
4.4. Effet de l'oxydation sur la ténacité	48
5. Conclusions	50

L'utilisation des composites à matrice organiques (CMO) a été, pour longtemps, limitée à des domaines de températures assez faibles en raison de la stabilité thermique médiocre des matrices organiques. De nouvelles matrices, dont la température de transition vitreuse (T_g) est plus élevée, ont été développées en vue de leur utilisation pour la fabrication de pièces structurales pour des applications aéronautiques. Cette étude fait partie du projet de recherche sur un nouveau supersonique civil destiné à remplacer le Concorde. L'objectif est la prévision du comportement et l'évolution des propriétés d'une pièce en composite travaillant sur une longue durée d'utilisation à des températures pouvant atteindre 100°C à 120°C.

En réalité, le vieillissement thermique subi par le matériau est plus compliqué. Lors des vols, les pièces de structure sont soumises à des cycles thermiques dus aux différentes phases, décollage, vol subsonique, vol supersonique,... Le cahier des charges de ces pièces prévoit environ 20000 cycles entre -55°C et 120°C dont un palier de 80000 heures à 120°C.

L'oxydation est un phénomène superficiel, il se traduit par la formation de couches oxydées minces sur les bords des échantillons. Elle résulte de la greffe d'atomes d'oxygène sur la chaîne macromoléculaire et provoque des réactions de coupures de chaînes et un retrait de la matrice par rapport aux fibres.

Le critère de dégradation choisi par de nombreux chercheurs est la perte de masse qui accompagne le vieillissement des CMO. C'est une mesure indirecte de la thermo-oxydation mais facile à mettre en place. Plusieurs études ont tenté en premier lieu d'apporter une explication au phénomène et, ensuite, de modéliser la perte de masse sur des durées courtes de vieillissement. Un autre critère a été choisi à partir de la concentration des produits d'oxydation en déterminant les épaisseurs des couches oxydées.

La première étape de cette étude bibliographique concernera la mise en évidence de la thermo-oxydation et l'endommagement engendré par un vieillissement isotherme ou cyclique. Ensuite, diverses approches de modélisation de la perte de masse seront présentées.

1. Mise en évidence de la thermo-oxydation

Dans l'application supersonique, les matériaux composites sont soumis à un échauffement à la vitesse supersonique. A ces températures (110-130°C), les fibres sont

stables alors que les matrices organiques subissent une dégradation. La thermo-oxydation en est la première cause. Les études qui traitent du phénomène s'intéressent plus à la matrice ce qui est indispensable pour apprécier son rôle dans le processus d'oxydation des composites.

L'étude de l'oxydation peut se faire par le biais de vieillissement isotherme ou de sollicitations thermiques cycliques, celles-ci sont peu étudiées dans la littérature. Certains ont essayé de caractériser la couche oxydée par micro indentation [1, 2].

Deux approches sont associées : l'approche globale consistant à déterminer l'évolution des pertes de masse et l'approche locale permettant de définir et de décrire la zone oxydée par des observations microscopiques ou les rayons X. L'association de méthodes d'observation conventionnelles, comme la microscopie optique, la microscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), avec des modèles chimiques d'oxydation permet de bien caractériser le vieillissement isotherme ou cyclique du matériau.

Au cours du vieillissement, il se constitue une couche mince et continue sur les bords des matériaux étudiés. Ainsi le cœur du matériau n'est pas affecté par l'oxydation dans le cas des échantillons épais.

Gillen et al. [3] et Audouin et al. [4] citent plusieurs techniques expérimentales pour mettre en évidence l'influence de l'oxydation sur les polymères et les composites et observer les couches oxydées. Dans le cas des résines thermodurcissables notamment les époxydes, les méthodes les plus utilisées sont la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et l'analyse RX [5, 6, 7].

La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de l'apparition de quelques fissures superficielles [8] qui déportent alors le processus de dégradation vers l'intérieur de l'échantillon.

Facile à mesurer et fournissant une information « continue », la variation de la masse qui accompagne l'exposition du matériau sous un milieu oxydant est depuis longtemps prise comme indicateur de la dégradation. Des relations empiriques ont été avancées pour relier la perte de masse et certaines caractéristiques intrinsèques, par exemple le module d'élasticité. Cependant pour des études de la thermo-oxydation de très longue durée, il est malheureusement impossible de suivre l'évolution de la masse en temps réel. Il est donc nécessaire de mener des essais de vieillissement accéléré à des températures nettement supérieures à celle de la mise en service. La perte de masse est suivie de façon « discontinue » à des temps de vieillissement bien déterminés. Les données expérimentales mesurées au cours du vieillissement sont interprétées et interpolées aux températures recherchées. L'objectif de cette démarche est de prédire la perte de masse dans les conditions réelles de mise en service.

1.1. Etude de l'oxydation au travers d'essais isothermes

Contrôlée par la diffusion d'oxygène, l'oxydation n'affecte que le bord des pièces où elle se manifeste par des modifications de la structure de la matrice à l'échelle macromoléculaire (ruptures de chaînes, fixations d'oxygène, réticulations ...) et un départ permanent de divers produits volatils de faibles masse moléculaire (H_2O , CO_2 ,...). La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de l'apparition de quelques fissures superficielles ou intérieures selon le type de sollicitation thermique sur le composite, ce qui engendre une dégradation du matériau.

1.1.1. Etude de l'oxydation de la matrice pure

Buch et al. [5] présentent les phénomènes de dégradation d'une matrice époxyde par le biais d'études sous différentes atmosphères (air et vide primaire). Le mécanisme d'amorçage, lié à des températures élevées ($180^\circ C$, 215° , $230^\circ C$ et $250^\circ C$) du vieillissement isotherme, est le même quel que soit l'environnement. L'amorçage se produit par thermolyse, réactions de coupures de chaînes. Durant cette étape (essais sous vide ou à haute température), il y a formation de composés plus stables thermiquement par réarrangement moléculaire. Les segments de chaînes créés migrent vers la surface et quittent ensuite l'échantillon immédiatement s'ils sont assez volatils. En présence d'oxygène, ils sont thermo oxydés.

Bowles et al. [6] ont montré qu'au cours du vieillissement isotherme d'une matrice polyimide (PMR 15) dans l'air, il se constitue une croûte sur les bords des échantillons, dont l'épaisseur croît avec le temps vers une valeur asymptotique (Figure II-1). La position de cette asymptote varie relativement peu avec la température de vieillissement.

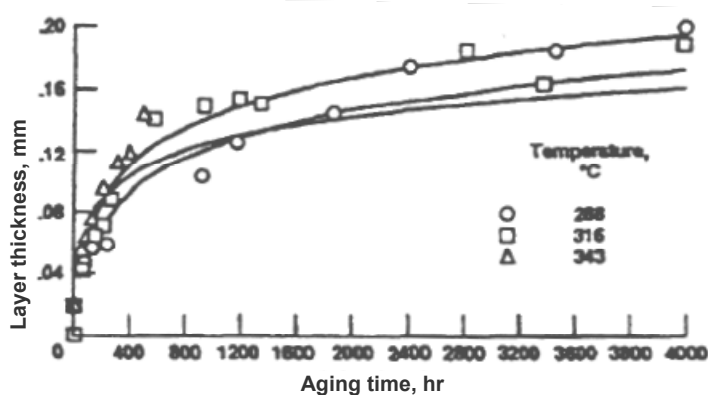


Figure II-1 : Epaisseur de la couche oxydée de PMR-15 sous air et à différentes températures [6]

Dans cette couche, la concentration des produits d'oxydation est maximale à la surface et diminue progressivement vers l'intérieur des échantillons. Ainsi, le cœur n'est pas affecté par l'oxydation dès lors que l'épaisseur est supérieure à 1 mm : les auteurs y retrouvent une composition chimique identique à celle des matériaux avant vieillissement.

L'épaisseur de la couche oxydée autour des fissures est limitée et le matériau éloigné de la fissure reste intact (Figure II-2) [6, 7].

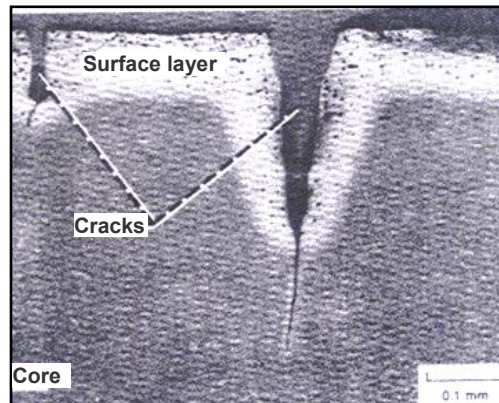


Figure II-2 : Endommagement en surface de la matrice PMR 15 après vieillissement sous air à 316°C durant 362 heures [6]

L'apparition de fissures dans ces échantillons de matrice pure crée une surface supplémentaire susceptible d'être oxydée. Ce phénomène se traduit par des cinétiques de pertes de masse soudainement plus rapides dans l'échantillon fissuré (Figure II-3).

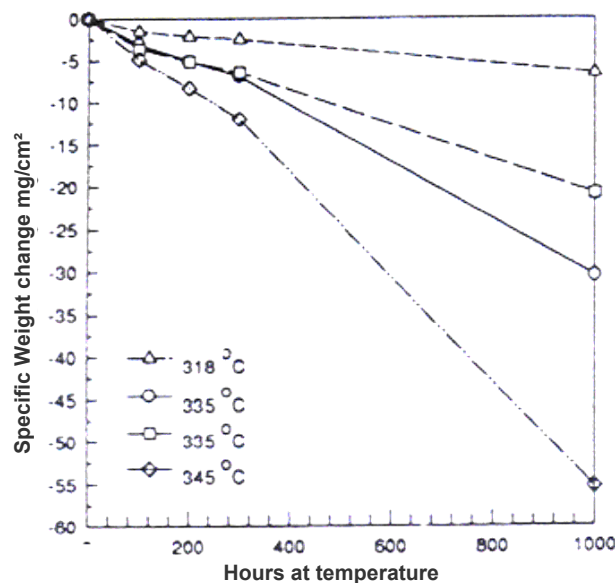


Figure II-3 : Pertes de masse à différentes températures de vieillissement isotherme d'une matrice PMR-15 [7]

Cette cinétique est également influencée par l'épaisseur des échantillons (Figure II-4). Decelle [9] a fait varier l'épaisseur d'échantillons époxy de 70 μm à 4 mm et constaté une croissance de la perte de masse quand l'épaisseur décroît. Au dessus d'une valeur critique de cette épaisseur, le phénomène d'oxydation est contrôlé par la diffusion l'oxygène, cette valeur déterminée à 150°C correspond à 93 μm donc à un facteur de forme $F=218\text{ cm}^{-1}$ (le facteur de forme est égal au rapport de la surface oxydée sur le volume de l'échantillon). Cette perte de masse s'accompagne d'une augmentation de la densité, l'association de deux se traduit donc par une diminution de volume. Ceci aurait pour conséquences, dans le cas d'un composite, un retrait de la matrice par rapport aux fibres. Ces auteurs ont mis en évidence et mesuré ce retrait à l'aide d'observations microscopiques de films minces de 70 μm , marqués par des lignes régulièrement espacées, au cours d'essais de vieillissement isotherme à 150°C et à 180°C. La variation d'espacement entre ces lignes est associée à l'effet de l'oxydation.

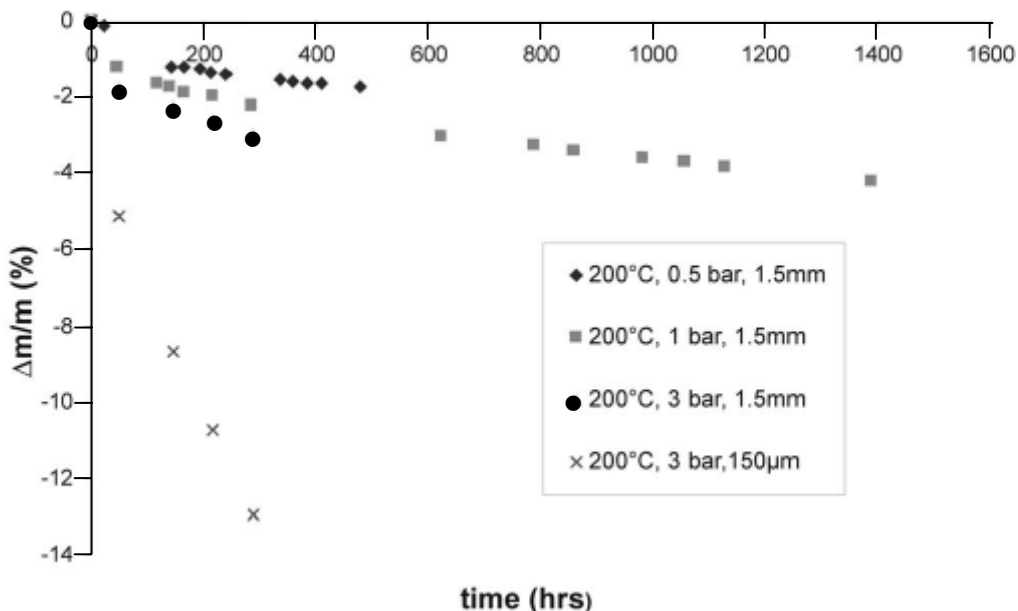


Figure II-4 : Effet de la pression de l'oxygène et de l'épaisseur des échantillons de matrice sur la perte de masse au cours du vieillissement isotherme à 200°C [9]

Teston et al. [10] ainsi que Colin et al. [11] ont également montré que les vitesses de pertes de masse sont liées à l'atmosphère plus ou moins oxydante de l'étude car les pertes de masse sous vide sont très faibles comparées à celle sous air ou sous oxygène (figure II-5). Ces pertes de masse, ne sont pas nulles sous vide primaire, elles proviendraient du processus de thermolyse, consistant en des ruptures de chaînes et/ou réticulations, mais demeurent néanmoins très faibles devant celles résultant de l'oxydation. Le calcul des vitesses de pertes de masses dues au phénomène d'oxydation est défini comme la différence entre les vitesse de pertes de masse sous atmosphère oxydante (thermo oxydation et thermolyse) et celles sous

atmosphère neutre (thermolyse). La variation de la température et la pression d'oxygène sont des facteurs aggravants pour la dégradation de la matrice.

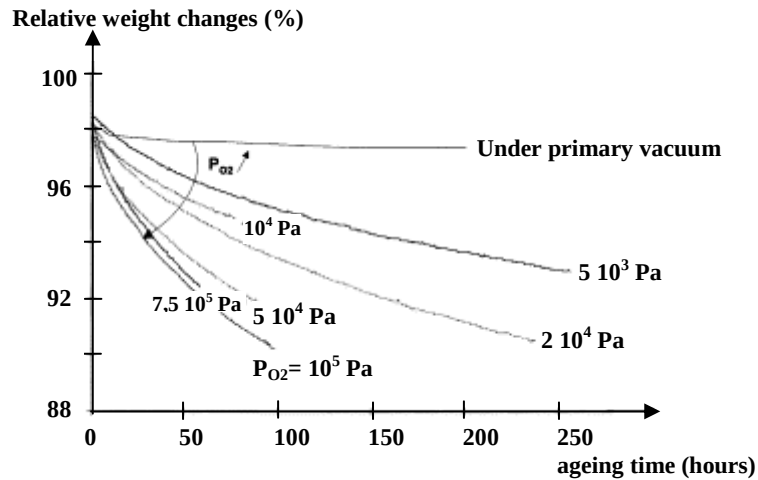


Figure II-5 : Evolution des pertes de masse d'un film de 50 µm sous différentes pressions d'oxygène à 200°C [11]

1.1.2. Etude de l'oxydation des composites

Durant le vieillissement à haute température, les surfaces des stratifiés composites s'oxydent, et une couche endommagée se crée tandis que le matériau perd de la masse. Cette couche joue un rôle important dans la dégradation des propriétés mécaniques, par exemple les propriétés à la rupture. Cette couche change de composition et de caractéristiques avec la température de vieillissement. Des relations entre épaisseur de couche oxydée, temps de vieillissement et température ont été évaluées et formulées empiriquement.

Plusieurs approches ont été évoquées dans la littérature parmi lesquelles on a choisi de développer l'approche globale et l'approche locale. L'approche globale effectuée sur des composites soumis à un vieillissement isotherme montre que les pertes de masse dépendent beaucoup de l'épaisseur des échantillons. Pour les échantillons épais, la diffusion de l'oxygène contrôle les cinétiques d'oxydation et ralentit la vitesse de perte de masse. Tandis que pour les échantillons fins, la diffusion d'oxygène n'a pas d'effet sur la vitesse de processus d'oxydation et les pertes de masse ont une valeur maximale [12]. La variation de masse est un paramètre qui permet de quantifier les modifications au cours du vieillissement des matériaux [13].

Une approche généralisée de la dégradation a été développée par Seferis pour un système composite anisotrope 3D. La corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux montre que la dégradation dans l'épaisseur du stratifié suit le mode

diffusionnel, que celle qui se produit transversalement aux fibres suit le mode réactionnel et enfin la majeure partie des pertes de masse se fait le long des fibres en combinant les deux modes et la fissuration (Figure II-6) [14, 15].

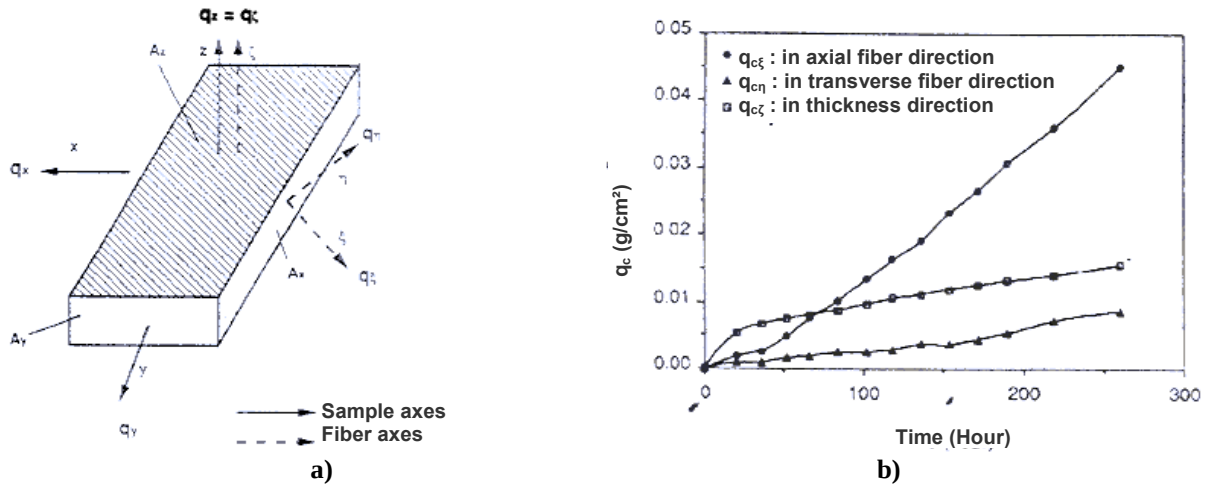


Figure II-6 : (a) Représentation schématique des repères utilisés

(b) Evolution des pertes de masse par unité de surface dans les trois directions principales [14, 15]

L'approche locale permet quand à elle d'observer l'endommagement des échantillons. En effet, les pertes de masse durant le vieillissement à haute température de matériaux composites s'accompagnent de la formation d'une couche oxydée qui se propage vers le cœur du matériau provoquant des fissures en surface et à cœur [16] (Figure II-7).

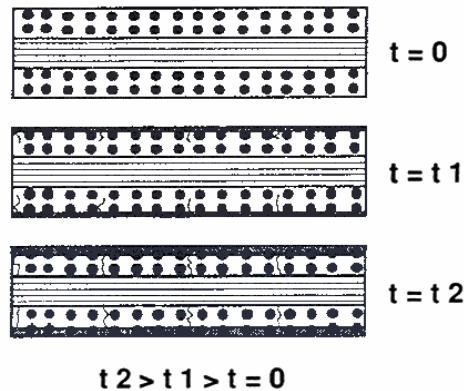


Figure II-7 : Evolution schématique des endommagements sous vieillissement isotherme [16]

Cette oxydation se traduit par un chargement de couleur de l'échantillon. Suivant la pression et la température, les dégradations apparaissent au cours du vieillissement et peuvent laisser les fibres dénudées [17]. L'épaisseur de la couche oxydée est mesurée par microscopie optique et par micro indentation et devient constante. De plus, sur les composites cette oxydation est accompagnée d'une fissuration majoritairement dans le sens des fibres (Figure II-8). Ces fissures se propagent le long des interfaces fibres/matrices, les zones riches en matrice comportant relativement moins d'endommagement. Chacune de ces fissures

s'entoure d'une couche oxydée progressive qui entretient elle-même la propagation par sauts successifs. Les observations montrent bien l'avancée de la zone dégradée à cœur par l'intermédiaire des fissures [13].

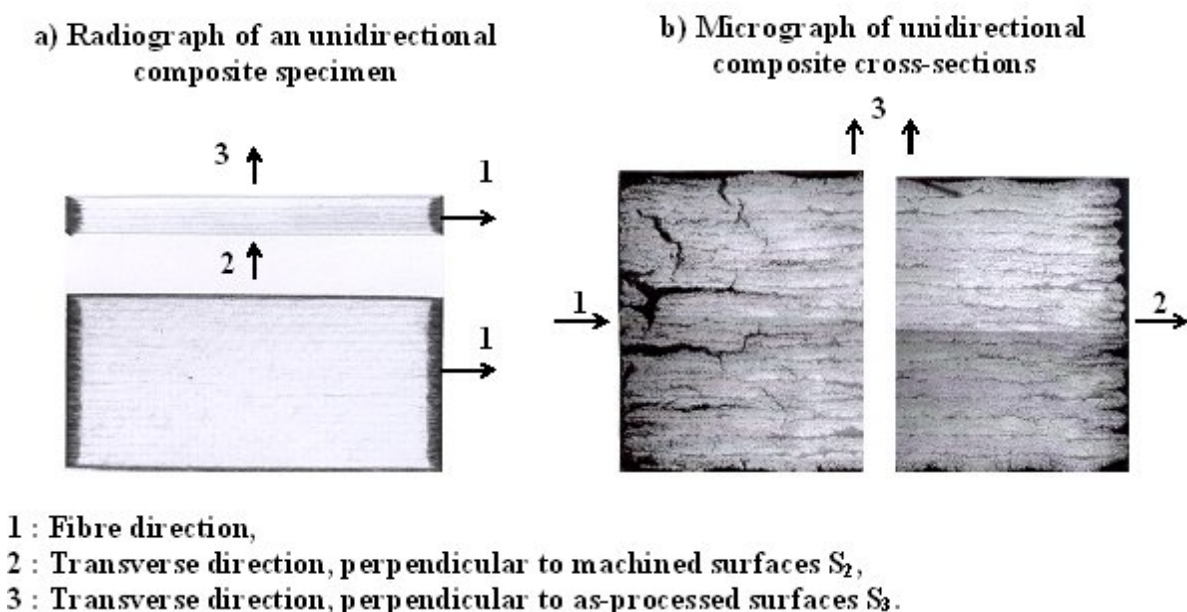


Figure II-8 : Vue des bords libres sur les échantillons de composite unidirectionnel IM7/977-2 sous les conditions de vieillissement de 4000 heures à 180°C en air

La majorité des études de vieillissement thermique s'intéresse à la perte de masse par thermogravimétrie comme critère d'endommagement. Toutefois, il existe un doute sur l'extrapolation de données à court terme à des durées de vie très longues.

Tsotsis et al. [18, 19] ont travaillé, dans différentes études, sur le vieillissement isotherme de matériaux composites carbone/époxyde avec différentes stratifications sous différentes pressions d'oxygène. L'intérêt de ces matériaux réside dans leur faible stabilité à l'oxydation, ce qui a permis de mettre au point une méthodologie d'essais d'oxydation accélérée. Les auteurs ont montré que le pourcentage de perte de masse ne pouvait pas être pris comme critère pour juger les qualités d'un matériau sans faire d'essais mécaniques. Car de faibles pertes de masse de l'ordre de 1% ou 2 % peuvent être associées à une chute de propriétés mécaniques allant jusqu'à 50% à 5000 heures en vieillissement isotherme à 177°C (Figure II-9) [18].

Tsotsis et al. [19] proposent une accélération des essais par augmentation de la pression d'oxygène mais en conservant une température réaliste ($\sim 121^\circ\text{C}$). En effet, une température élevée, trop proche de la température de transition vitreuse (T_g) peut induire des phénomènes non linéaires faussant les mécanismes réellement mis en jeu lors des essais en temps réel.

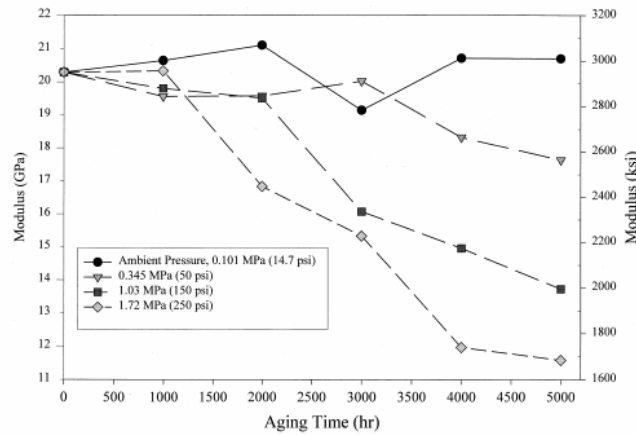


Figure II-9 : Module en fonction du temps d'exposition à 121°C sous air ($\pm[45]_{2s}$) [18]

L'effet de la concentration d'oxygène sur l'accélération de la réaction a été observé par Parvatareddy et al. [20] à partir d'essais de vieillissement à 150°C et pendant 9 mois sur deux matrices époxy amine 945-2 et ITX et leurs composites 945-2/IM8 et ITX/IM8, sous azote et sous air à deux pressions différentes (Figure II-10).

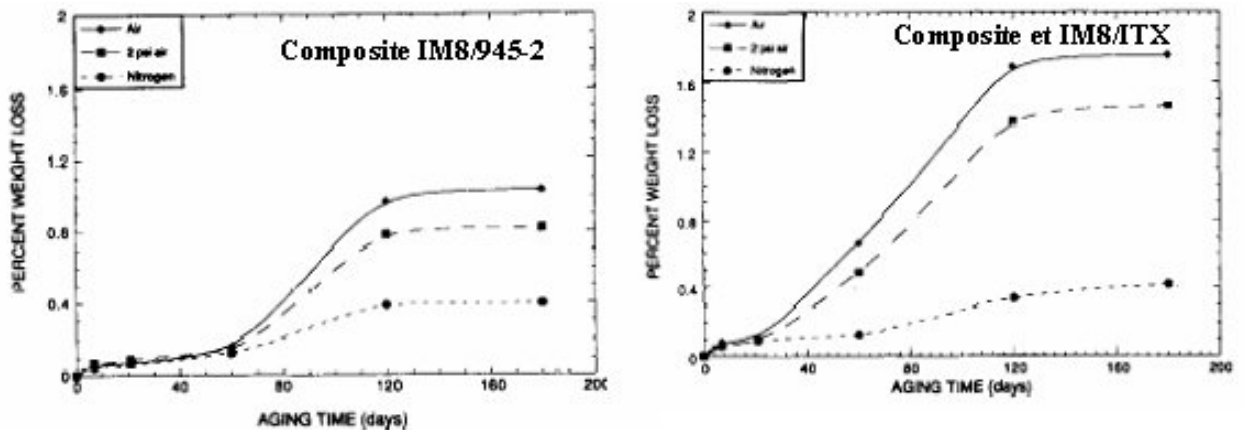


Figure II-10 : Pertes de masse en fonction de temps de vieillissement et de l'environnement à 150°C [20]

Salin et Serefis [21] ont étudié l'effet de la géométrie des échantillons sur le vieillissement isotherme de petits échantillons de stratifiés unidirectionnels carbone/BMI à 310°C durant 92 heures sous air et pour certains d'entre eux sous azote. Ces échantillons sont de même taille mais ils sont découpés différemment afin de privilégier la dégradation d'un type de surface, soit parallèle aux fibres, soit perpendiculaire à celles-ci. L'orientation des fibres a un effet très important sur les pertes de masse sous air, mais pas sous azote où les variations de masse sont quasi-identiques quelle que soit l'orientation. Ces observations valident ainsi l'hypothèse que l'effet de géométrie peut être attribué à la différence de concentration d'oxygène dans l'échantillon et donc à l'influence de la direction des fibres de la surface exposée sur la diffusion d'oxygène à travers l'échantillon.

Rouquié [22] a réalisé des essais de vieillissement isotherme à 150°C sous air et sous vide sur des éprouvettes de dimensions 15X30 mm² et de stratification croisée [0₃/90₃]_s d'un carbone/époxy IM7/977-2 utilisé pour des applications supersoniques. L'analyse des endommagements et des pertes de masse des échantillons ayant subi un vieillissement isotherme sous air, a permis d'avoir des informations sur le phénomène d'oxydation seul. En effet, les seules contraintes présentes dans ce matériau sont de très faibles contraintes résiduelles de cuisson (~7 MPa) et provenant de la différence de température entre celle du vieillissement à 150°C et celle de la polymérisation à 180°C. L'auteur en déduit que plus la température est élevée, plus le phénomène est accéléré. Ces résultats sont en harmonie avec ceux de Salin. Ce dernier a observé au microscope optique la présence de fissures sur des échantillons vieillis sous air mais aucune fissuration sur les échantillons vieillis sous azote.

Y a-t-il un seuil critique de concentration d'oxygène, de température et de durée en dessous duquel on n'observe pas de fissuration ?

1.2. Etude de l'oxydation au travers d'essais de cyclage thermique

Plusieurs études de cyclage thermique ont été menées sur le mécanisme d'endommagement des composites qui se compose d'un phénomène d'oxydation à haute température (le même que le vieillissement isotherme) qui engendre un retrait de matrice et de phénomènes d'endommagement mécanique : fissurations, décohésions fibre/matrice ou délaminage entre les couches aux basses températures (Figure II-11) [22].

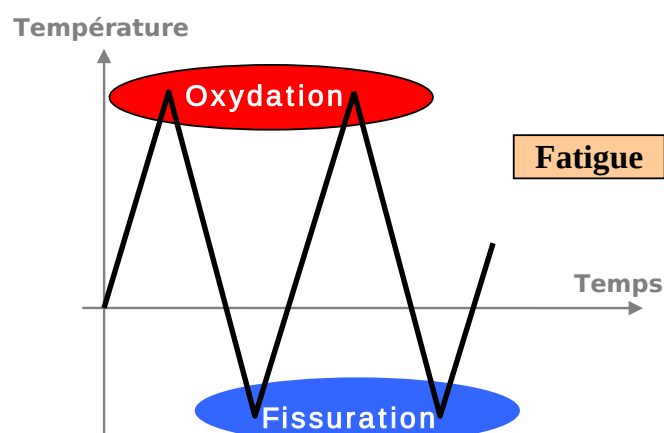


Figure II-11 : Cyclage thermique et phénomènes mis en jeu [22]

Favre et al. [23] ont étudié des composites à renfort carbone et matrice organique susceptibles d'être utilisés pour des applications supersoniques. Les traitements retenus comprenaient le maintien de cycles thermiques de durée cumulée avec un vieillissement

isotherme. Deux principaux endommagements sont observés, une dégradation continue qui progresse à partir des bords libres à laquelle se superpose en cyclage thermique la fissuration des couches. Ces auteurs notent que la connaissance des mécanismes d'accumulation de fissures sous chargements thermomécaniques répétés et celle des lois d'oxydation peuvent permettre d'approfondir les connaissances sur l'évolution des composites en cyclage thermique. En particulier le rôle de l'oxygène sur le vieillissement des polymères devrait être étudié avec l'introduction d'hétérogénéités et d'anisotropies.

Rouquié [22] a étudié l'oxydation des composites carbone/époxy pour des applications aéronautiques à travers des cycles thermiques ($-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$). Les mesures de masse des échantillons durant les cycles thermiques, montrent que les pertes de masse qui en découlent sont plus importantes sous oxygène que sous air, les pertes de masse sous azote étant très faibles mais non nulles. Dans le cas de stratifiés soumis à des cycles thermiques sous environnements oxydants (air ou oxygène), un effet couplé des phénomènes de fissuration matricielle et d'oxydation en surface a été observé par Rouquié, conduisant à une accélération des processus. Les stratifiés qui sont soumis à un cyclage thermique (500 cycles) sous azote présentent des contraintes thermomécaniques qui sont donc à l'origine de l'endommagement observé. Dans ce cas, seules quelques fissures transversales, peu nombreuses et courtes sont comptabilisées sur les stratifiés et aucun retrait de matrice n'a été observé. L'auteur a conclu alors que dans un environnement non oxydant, 500 cycles thermiques de forte amplitude ne conduisent qu'à un état d'endommagement de « fatigue » très faible, en stade d'amorçage. Par contre, lorsque cette « fatigue » est associée au phénomène d'oxydation superficielle de la matrice, sous air et sous oxygène, il s'en suit une fissuration matricielle beaucoup plus développée (Figure II-12).

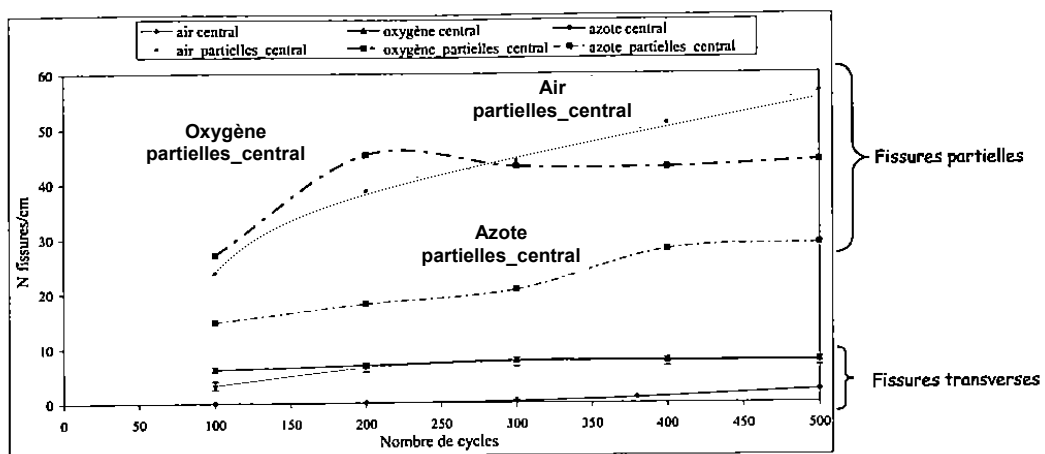


Figure II-12 : Fissuration des plis à 90° du stratifié carbone/époxy $[0_3/90_3]_s$ sous air sec, oxygène et azote durant des essais de cycles thermiques ($-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$) [22]

Très peu d'études ont abordé les problèmes de couplage entre l'oxydation et la fissuration matricielle. Les études concernant l'oxydation utilisent essentiellement des mesures globales de pertes de masse et les études de cyclage thermique sous air ne prennent pas en compte le caractère oxydant de l'environnement. Peu d'études ont porté sur les propriétés mécaniques du matériau au cours du vieillissement notamment au niveau de la caractérisation de la couche oxydée par micro indentation et aussi la formation des fissures sous différents milieux (oxydants ou non).

2. Endommagement des matériaux soumis à la thermo-oxydation

Le matériau subit différentes sollicitations durant les vols à grande vitesse. Lorsque l'avion décolle et prend l'altitude en vitesse subsonique, la température diminue jusqu'à atteindre -50°C. A cette température, des contraintes d'origine thermique apparaissent. Elles sont dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice et à un niveau plus global entre les couches de différentes orientations. Lorsque l'avion passe en vol supersonique, la température s'élève jusqu'à 120 - 130 °C et les contraintes dues au vol peuvent entraîner du fluage et de l'oxydation. Ces deux phases s'alternent des milliers de fois créant des variations d'environnement qui dépend de l'altitude [22].

Les composites résultent de l'association de deux constituants, fibres et matrice, dont les propriétés très diverses, créent une hétérogénéité de comportement. Quand ces matériaux composites sont soumis à du cyclage thermique, divers types d'endommagements apparaissent. Ces modes d'endommagement, caractéristiques des composites stratifiés, peuvent se classer en quatre catégories (Figure II-13):

- ◆ Des fissures matricielles, transversales et partielles,
- ◆ Des délaminages entre couches d'orientations différentes,
- ◆ Un endommagement lié à la déformation résiduelle de la matrice, ou "retrait",
- ◆ Des décohésions fibre/matrice.

Pour un stratifié composite à fibres continues et à matrice organique soumis à des sollicitations statiques ou cycliques, mécaniques ou thermiques, la fissuration matricielle est en général le premier endommagement observé. Celle-ci ne mène pas à une rupture catastrophique mais sa présence réduit la rigidité du stratifié, affecte sa résistance mécanique. Son développement est caractérisé par une phase d'amorçage (apparition de la première

fissure) puis par la multiplication et enfin la stabilisation ou saturation du nombre de fissures. Ces trois stades apparaissent plus au moins tôt dans la vie de l'échantillon, à des niveaux de contraintes ou de températures dépendant de la stratification. Dans certains cas, les fissures ne se propagent pas, elles restent très courtes et dans d'autres cas, la saturation n'est jamais atteinte. L'amorçage s'effectue sur les bords libres de la structure, il est dû aux contraintes élevées de traction et de cisaillement dans ces zones, puis les fissures se propagent vers le cœur du matériau parallèlement aux fibres.

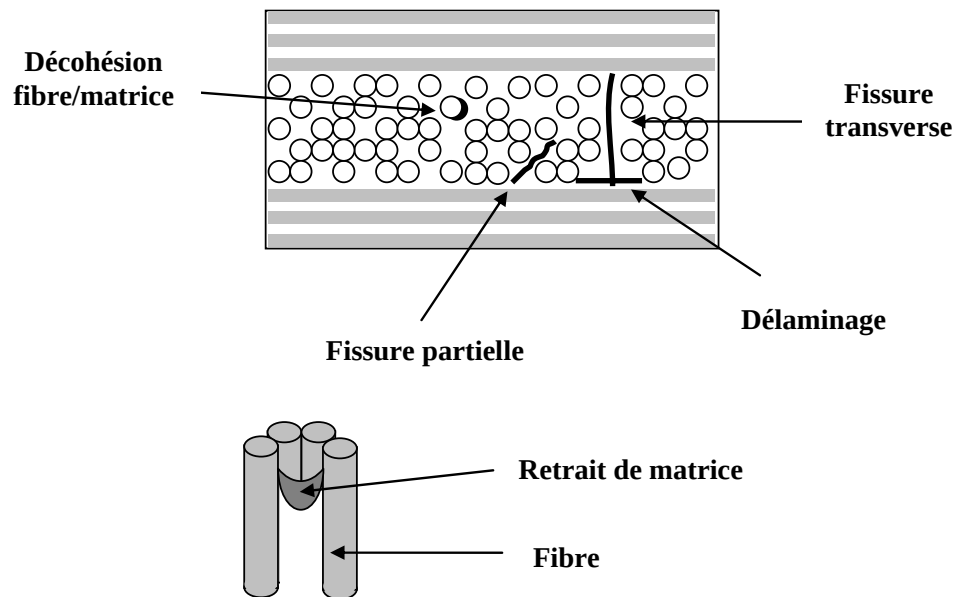


Figure II-13 : Types d'endommagements observés sur chants polis d'un stratifié composite à fibres longues soumises à des cyclage thermique

2.1. Fissuration matricielle d'origine mécanique

La fissuration matricielle apparaît dans un premier temps dans les couches les plus désorientées par rapport à la charge (couches à 90°). Dans ces plis, la matrice moins résistante que les fibres est plus sollicitée. Des criques dans la matrice ou des décohésions fibres/matrices peuvent être à l'origine de ces fissures par une augmentation des contraintes locales. La qualité de l'interface fibre/matrice est également très importante dans le développement des fissures. Ces fissures dites « transversales » sont droites et généralement perpendiculaires aux interfaces avec les couches adjacentes. Dans le stratifié constitué de couches à 90° et $\pm 45^\circ$, des fissures dans les couches à $\pm 45^\circ$ ont été observées par exemple en fatigue par Tong [24] et Ogihara et al. [25]. Les fissures peuvent être inclinées, rectilignes et traversent la totalité de la couche orientée à $\pm 45^\circ$. Par la suite, apparaissent des délaminages, éventuellement des fissures longitudinales et des ruptures de fibres (Figure II-14) [26].

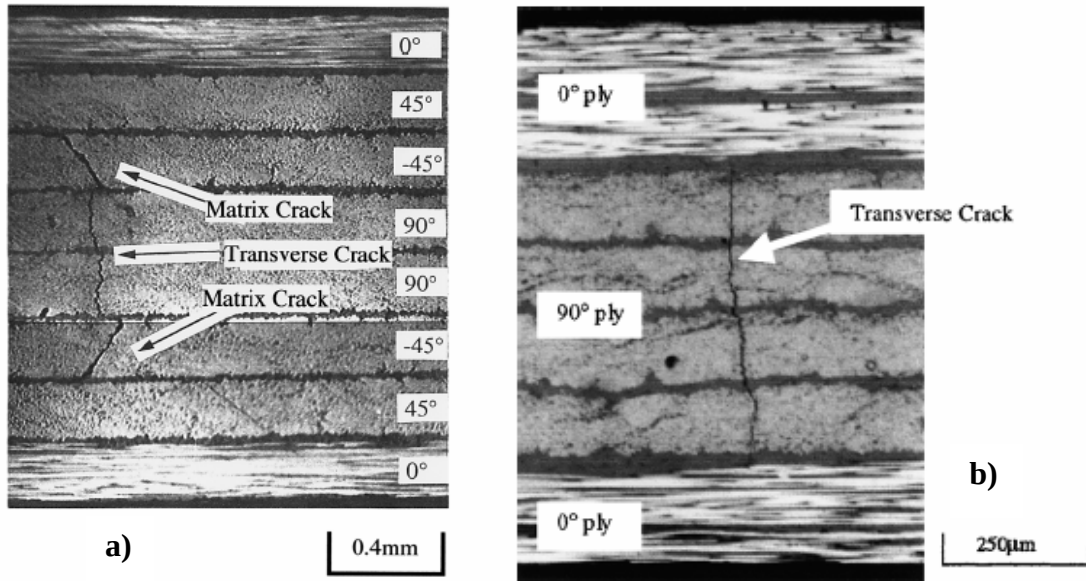


Figure II-14 : Fissure matricielle transversale dans un stratifié croisé soumis à des sollicitations de fatigue

(a) Kobayashi et Takeda [26]

(b) Ogihara et al. [25]

Des informations sur la longueur des fissures viennent compléter l'étude de la densité fissures comme le montre Yokozeki et al. [27] (Figure II-15). La longueur des fissures croît avec le nombre de cycles de fatigue tout comme le nombre de fissures. Mais on voit également que pour un nombre de cycles donné, plus l'échantillon est épais (0,42 mm pour le cas du stratifié [0/90/0] et 0,56 mm dans le cas du stratifié [0/90]_s) et plus les fissures sont longues. Ces mêmes auteurs ont également fait des essais sur des stratifiés quasi-isotropes [45/0/-45/90]_s et [45/0/-45/90/-45/0/45].

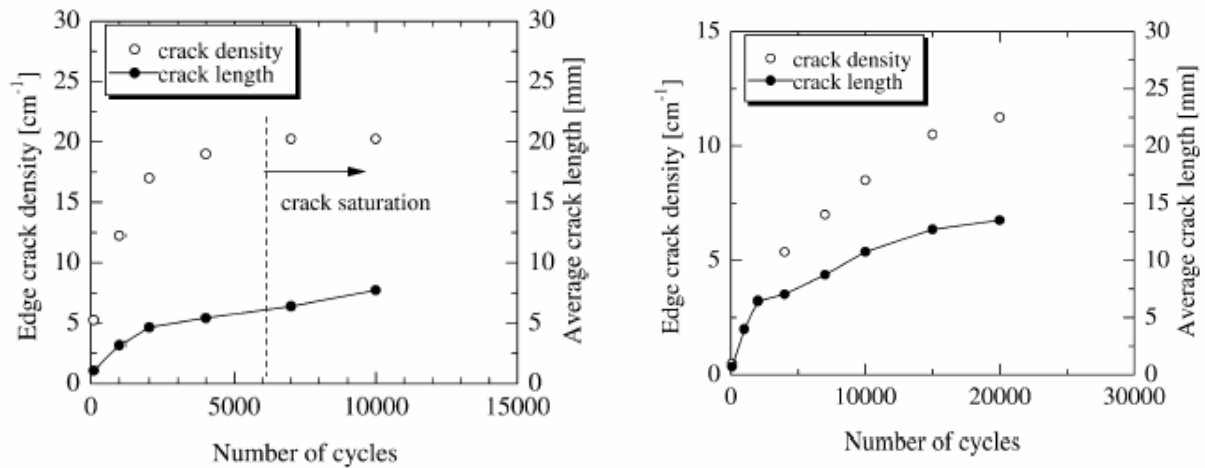


Figure II-15 : Evolution de la densité de fissures et de la longueur de fissures [27]

(a) [0/90]_s, $\sigma_{max} = 561\text{MPa}$, $R=0,1$

(b) [0/90/0], $\sigma_{max} = 1075\text{MPa}$, $R=0,1$

Dans ces échantillons, la propagation des fissures est retardée par une forte augmentation du nombre de fissures de bord, courtes, tandis que pour les stratifiés

orthogonaux, $[0/90]_s$ et $[0/90/0]_s$, la multiplication et la propagation sont simultanées. Plus l'essai est avancé et plus la vitesse de propagation des fissures est faible.

Outre les fissures transversales « droites », des fissures matricielles incurvées sont observées dans des matériaux composites notamment carbone/époxyde soumis à des sollicitations de traction. Seuls les stratifiés ayant la couche centrale à 90° présentent ces fissures incurvées. Celles-ci s'amorcent aux interfaces $0/90^\circ$ et font un angle de 40° à 60° avec cette interface. Ces fissures se propagent lentement et ne traversent pas instantanément la couche centrale comme les fissures droites transversales. A ce stade, elles sont appelées fissures obliques et ont déjà été observées par d'autres auteurs tel que Parvizi et al. [28]. Ces fissures obliques sont toujours associées et localisées près de fissures droites existantes (Figure II-16). Elles se développent préférentiellement dans les zones riches en matrice à l'interface des couches $0^\circ/90^\circ$, indiquant l'existence de contraintes importantes de cisaillement dans la couche inter laminaire [28, 29].



Figure II-16 : Schéma de fissuration

(a) fissures droites

(b) fissures droite et incurvées

En statique ou en fatigue, plus le pli à 90° est fin, plus tardif est l'amorçage mais plus rapide est la multiplication des fissures ; le nombre de fissures à saturation est alors plus élevé mais les fissures sont plus courtes. Ogihara montre qu'une plus grande rigidité des plis adjacents a un effet similaire à un pli à 90° plus fin [29].

2.2. Fissuration matricielle d'origine thermique

Les composites sont soumis à des variations de température pouvant être très élevées dans des applications aéronautiques et spatiales. L'endommagement qui peut découler de ces sollicitations thermiques peut altérer les fonctions principales que ce matériau doit remplir. Une des grandes différences de la fissuration d'origine thermique par rapport à celle d'origine

mécanique est son caractère biaxial. En effet, dans le cas où la température est homogène dans tout le stratifié, les contraintes induites sont symétriques, les couches à « 0° » et à « 90° » par exemple devenant équivalentes.

2.3. Contraintes résiduelles d'origine thermique, délaminage entre couches

Lorsque les stratifiés à fibres continues sont soumis à des variations de température, les différences de coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice et entre les couches d'orientations différentes de l'empilement sont telles que des contraintes résiduelles sont générées dans le matériau. En effet, l'apparition des contraintes internes se produit dès l'élaboration car avant le cycle de polymérisation, la matrice très fluide ne supporte pas d'effort et par conséquent, le composite est initialement dans un état libre de contraintes. Plus le phénomène de réticulation est avancé, plus la viscosité de la matrice augmente. Il se produit un retrait chimique susceptible de générer des contraintes lorsque la température décroît de T_g à la température ambiante [30].

Les fissures créées sur les bords se propagent au coeur de l'échantillon. A un niveau micromécanique, la présence de concentration de contraintes, dans la région des interfaces fibres/matrice est favorable à l'amorçage des fissures. L'avancée de certaines fissures est bloquée par les zones riches en matrice. Notons que les fibres de carbone ont généralement un coefficient de dilatation thermique quasi nul alors que les matrices polymères se montrent beaucoup plus sensibles aux variations de température.

En sollicitation thermique alternée, le processus s'approche de celui de la fatigue. En effet, les variations thermiques cycliques induisent, à l'échelle du pli des variations cycliques de contraintes pouvant être assimilées à un phénomène de « fatigue thermique ». Timmerman et al. [31] ont étudié le cyclage thermique, entre la température ambiante et des températures cryogéniques, des stratifiés orthogonaux $[0_3/90_3]_s$ de différents matériaux. Plus la température de l'essai s'éloigne de la température d'annulation des contraintes thermiques (TACT) plus les contraintes résiduelles sont élevées, et conduisent à la création de défauts comme des cavités, des délaminages ou des fissures.

2.4. Déformation résiduelle de la matrice ou retrait de la matrice

La déformation de la matrice sous forme de cuvettes ou coupoles [22], en retrait par rapport aux fibres, n'est observée que sur des échantillons testés sous atmosphère oxydante

(air et oxygène). Ces déformations exercent une contrainte en traction sur les interfaces fibre/matrice voisines et induisent des sur-contraintes pouvant engendrer d'autres endommagements tels que des décohésions fibre/matrice ou des amorces de fissures matricielles.

Ces retraits sont observés au microscope optique ou électronique à balayage (MEB) dans la couche centrale du stratifié croisé [22]. En microscopie optique, il est difficile de se faire une représentation de ces zones de retrait en raison de leurs faibles amplitudes. En modifiant la mise au point, il est possible de vérifier l'existence de ces retraits, décelables par ailleurs par une couleur plus lumineuse de la matrice située au même niveau que les fibres. Ces observations sont complétées par des observations au MEB. Lorsque l'échantillon n'est pas tilté, le retrait apparaît sous forme de zones lumineuses tandis que lorsqu'il est incliné de 45° par rapport au faisceau du MEB, ces différences de niveau sont plus visibles car elles sont vues en creux sombres.

Rouquié [22] a fait une comparaison des chants initialement polis d'échantillons du stratifié $[0_3/90_3]_s$ ayant subi des cycles thermiques sous différents environnements : air, azote et oxygène (500 cycles) et à vide (300 cycles). Elle constate que sous atmosphère neutre, azote et vide, ces retraits sont quasiment inexistantes. Les très faibles différences de niveaux observées au MEB entre les fibres et la matrice sont identiques à celles observées à l'instant initial et sont attribuées au polissage. Sous air et sous oxygène, par contre, elle observe d'importants retraits de matrice. Ces retraits sont des déformations résiduelles en dénivelé par rapport au plat initial du chant et apparaissent d'autant plus profonds que la zone de matrice concernée est étendue. Sous environnement oxydant, ces retraits sont déjà présents dès le premier arrêt de l'essai (75 cycles pour l'air et 25 cycles pour l'oxygène), mais ils semblent s'accroître au cours du cyclage.

L'observation par Rouquié des chants polis des échantillons montre donc des différences très importantes selon que l'essai a été réalisé sous atmosphère neutre (azote ou vide) ou oxydante (air ou oxygène). Les chants polis des échantillons cyclés sous azote ou sous vide restent parfaitement plans, même à la fin des essais, et ce quelque soit le stratifié.

La profondeur moyenne des retraits augmente au fil des cycles jusqu'à atteindre une valeur commune à 500 cycles sous air et sous oxygène, de $2,2 \mu\text{m}$ sur le stratifié $[0_3/90_3]_s$. De plus les cinétiques de formation de cet endommagement superficiel sont plus rapides sous oxygène que sous air.

Ces retraits sont en moyenne moitié moins profonds à 500 cycles sous oxygène pour le stratifié $[45_3/45_3]_s$, que pour l'autre stratifié orthogonal $[0_3/90_3]_s$ qui est de même nature mais usiné différemment. Ces retraits pouvant être assimilés à des formes simples pyramidales sont d'autant plus profonds que leur aire est étendue [22].

On conclut que les effets de bords sont importants et que l'orientation des fibres sur les bords affecte la diffusion de l'oxygène et des produits volatils.

2.5. Décohésions fibre-matrice

Le processus de décohésion fibre/matrice peut être observé à une échelle fine au microscope électronique au balayage muni d'un canon à effet de champ (FEG). Ces photos permettent de bien visualiser des ruptures d'interfaces fibre/matrice que ce soit sous air ou sous oxygène.

Sous air et sous oxygène, de nombreuses décohésions ont été observées dans tous les plis et à l'interface entre plis par Rouquié. Dans le pli central du $[0_3/90_3]_s$, à 100 cycles sous oxygène, le retrait est présent sous forme de grandes zones de matrice déformées, et les décohésions entre les fibres sont nettement visibles.

Quand cette zone est située entre les plis à 0° et 90° , le retrait est homogène, moins profond mais l'auteur remarque des longueurs de décohésion très importantes et des amorces de fissures matricielles. Quand ce retrait est en creux, comme à l'interface des plis $90^\circ/45^\circ$, les décohésions sont moins longues et sont vues comme des ellipses noires autour des fibres.

3. Modélisation de la thermo-oxydation

La durée de vie des polymères est déterminée à partir du processus de la thermo-oxydation. Plusieurs approches ont été utilisées pour tenter de prédire la dégradation subie par le matériau tout au long du vieillissement. Comme nous l'avons présenté au cours de cette étude, la perte de masse est le critère le plus fréquemment choisi pour suivre le vieillissement du matériau.

Les premières approches utilisées datent d'un demi siècle mais jusqu'à aujourd'hui, ces modèles n'arrivent pas à représenter la totalité des phénomènes de dégradation de la matrice ou du composite subissant un vieillissement thermique.

Les modèles présentés dans cette étude bibliographique concernent uniquement le vieillissement isotherme. En dépit des recherches que nous avons menées, aucun des modèles ne permet de prendre en compte un cyclage thermique.

Plusieurs méthodologies sont développées, au cours de ces dernières années, elles sont basées sur des modèles empiriques, c'est-à-dire une approche totalement mathématique déduite d'études expérimentales ou sur des modèles cinétiques basés sur un schéma mécanistique de la thermo-oxydation couplé avec l'équation de la diffusion de l'oxygène.

3.1. Modèles empiriques de la thermo-oxydation

3.1.1. Modèles empiriques globaux

L'approche empirique utilisée pour modéliser des cinétiques de vieillissement des polymères et des matériaux composites consiste, le plus souvent, à ignorer le mécanisme de dégradation et à faire l'hypothèse que le vieillissement thermique du matériau obéit à une loi simple, par exemple d'ordre zéro ou du premier ordre. Une deuxième hypothèse consiste à supposer qu'une grandeur mesurée, tel que la perte de masse [32, 33] est directement liée à la thermo-oxydation.

Cette grandeur mesurée (notée y) est la conséquence soit d'un mécanisme apparent unique soit de plusieurs mécanismes successifs. Il obéit à une loi cinétique simple d'ordre n de la forme [34, 35] :

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k (1 - y)^n \quad (\text{II.1})$$

k est une constante de vitesse apparente du mécanisme réactionnel, elle est fonction de la température. Elle obéit à la loi d'Arrhenius (Eq. (II.2)) qui dépend d'un facteur pré-exponentiel (k_0), la constante des gaz parfaits (R) et l'énergie d'activation (E).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{R T}\right) \quad (\text{II.2})$$

La loi d'Arrhenius est la plus utilisée et permet de déterminer la durée de vie par extrapolation des données aux domaines de températures élevées ou basses. Il permet une résolution assez simple de l'équation de la variation de la masse en fonction du temps.

La détermination de l'énergie d'activation est très importante car elle permet de calculer la constante de vitesse. L'hypothèse la plus simple, et utilisée par la plupart des

auteurs, est de considérer une valeur constante de E dans l'intervalle de température exploré. Ainsi il est facile de déterminer l'énergie d'activation à partir de quelques essais expérimentaux à des températures raisonnables (proches de la température ambiante).

Néanmoins, cette approche a été critiquée car elle considère que l'énergie d'activation est indépendante de la température, ainsi le mécanisme de vieillissement est supposé invariable.

Celina et al. [36] ont montré que l'énergie d'activation des constantes de réactions d'oxydation du polypropylène à haute température est différente de l'énergie d'activation à basse température. L'énergie d'activation à haute température est plus élevée (107-156 kJ/mol) que celle à basse température (35-50 kJ/mol). Il en va de même pour l'énergie d'activation de la perméabilité à l'oxygène [37]. Les auteurs ont conclu que l'utilisation de cette méthode d'extrapolation engendre des erreurs sur les prévisions de la durée de vie.

De plus, cette méthode considère que la vitesse d'oxydation suit aussi la loi d'Arrhenius c'est-à-dire que l'oxydation est assimilée à un seul mécanisme (une seule constante de vitesse). Ce qui est aberrant, car le vieillissement est une compétition entre plusieurs réactions élémentaires ayant des énergies d'activation différentes.

L'intégration par rapport au temps de l'expression mathématique (Eq. (II.1)) de la grandeur mesurée permet de rendre compte par exemple de la variation de la perte de masse au cours du temps (Figure II-17).

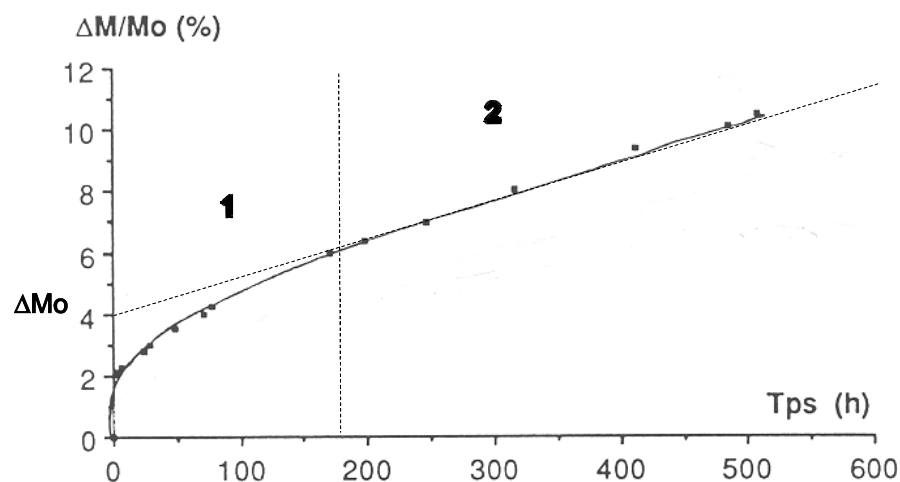


Figure II-17 : Perte de masse d'un échantillon de résine polyimide IP960 de 400 μ m d'épaisseur subissant un vieillissement dans l'air à 300°C.

(1): première étape rapide mais auto ralentie ; (2) seconde étape plus lente et à vitesse constante [38]

Pour de forts taux d'avancement (2), seule l'étape « pseudo stationnaire » de la courbe de perte de masse est exploitée. Cette portion « linéaire » est simplement décrite à l'aide d'une loi cinétique d'ordre zéro ($n=0$) (Eq. (II.1)). Elle permet d'obtenir l'équation (Eq.(II.3)).

$$y = k_0 t \quad (\text{II.3})$$

Hilaire et al. [32, 38] et Bowles et al. [39], faisant l'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro, ont déterminé des valeurs voisines pour l'énergie d'activation de la réaction de thermo-oxydation du polymère PMR-15 : 130 kJ/mol d'une part, 142 kJ/mol et 134 kJ/mol d'autre part en fonction des conditions de mise en œuvre. Ces approches sont peut-être acceptables pour des taux d'avancements élevés mais elles sont de toute évidence discutables pour de faibles taux d'avancement où le phénomène n'est pas linéaire. Ce qui conduit Hilaire et al. [32] à proposer la combinaison d'un processus du premier ordre rapide suivi d'un processus d'ordre zéro à plus long terme, d'où un modèle à deux constantes de vitesse (Eq. (II.4)).

$$y = y_0 (1 - \exp(-k_1 t)) + k_2 t \quad (\text{II.4})$$

k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesses d'ordre zéro et du premier ordre et obéissent à la loi d'Arrhenius.

Bien que cette loi puisse décrire certains résultats expérimentaux de perte de masse, elle est considérée comme limitée par Nelson et al. [40] car elle suppose que la perte de masse résulte de l'action d'un même mécanisme de dégradation sur tout l'intervalle d'interpolation.

Les modèles linéaires se révélant inadaptés, certains auteurs ont tenté d'établir des modèles complexes, tel celui de Bowles et al. [39] et Nelson et al. [40] en prenant en compte en même temps l'existence d'un ordre différent de zéro et de un (loi puissance), considérant le fait que la réaction est hétérogène et se produit exclusivement en surface (Eq. (II.5)).

$$\frac{1}{A} y = K t^B + C \quad (\text{II.5})$$

A est la surface totale de l'échantillon ; K est la « vitesse » de perte de masse par unité de surface (en $\text{m}^{-2}.\text{h}^{-B}$). "B" et "C" sont deux constantes ajustables.

Bowles et al. concluent par ailleurs qu'il n'y a pas d'effet de géométrie sur la perte de masse pour la résine moulée en comparant deux échantillons de la même épaisseur, mais dont la longueur et la largeur diffèrent. Les auteurs ont comparé deux échantillons dont les facteurs de forme (rapport surface totale sur le volume), paramètre pertinent à notre sens, sont très proches, ce qui explique les similitudes de comportement.

Le point commun de toutes ces approches est leur caractère empirique ce qui signifie que l'on renonce à comprendre le comportement du matériau. Cela affaiblit considérablement leurs portée et domaine d'utilisation. Sur le plan pratique, on peut accepter cependant un certain degré d'empirisme tant que le modèle n'est utilisé qu'à des intervalles de températures restreints. On ne le peut plus lorsque l'on essaie d'utiliser les modèles à des fins d'extrapolation, ce qui est une préoccupation majeure.

3.1.2. Modèles adaptés aux structures composites

3.1.2.1. Modèles type "Loi de puissance"

L'étude de la thermo-oxydation des matériaux composites s'est basée, en premier lieu sur les précédentes approches empiriques notamment sur le modèle de type "loi de puissance" [6, 33, 39, 41, 42]. Trois types de surfaces sont définis (Figure II-18).

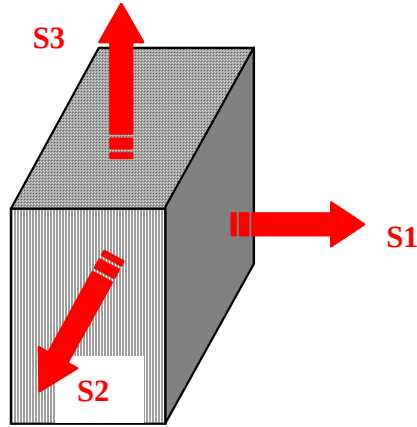


Figure II-18: Types de surfaces définies par Bowles [41]

- ✚ S1, la surface en contact avec le moule : elle comporte un film mince de polymère pur qui recouvre des fibres parallèles à la grande surface.
- ✚ S2, la surface parallèle aux fibres, non recouverte de résine.
- ✚ S3, la surface de découpe où les fibres débouchent.

Le modèle est basé sur une combinaison linéaire de trois équations relatives à chacune des surfaces ainsi définies (Eq. (II.6)).

$$y = (A_1 K_1 + A_2 K_2 + A_3 K_3) t^B \quad (\text{II.6})$$

A_1 , A_2 et A_3 sont les aires des faces S1, S2 et S3 respectivement. K_1 , K_2 et K_3 sont les vitesses de perte de masse (en $\text{m}^{-2} \text{h}^{-B}$) relatives aux surfaces S1, S2 et S3 respectivement. B est une constante ajustable.

Les paramètres du modèle sont calculés à partir de résultats expérimentaux obtenus en faisant varier la géométrie des échantillons. Ce modèle décrit correctement les résultats expérimentaux du composite unidirectionnel malgré le caractère empirique. Ceci n'a rien d'étonnant, compte tenu du nombre de paramètres ajustables à chaque température (deux paramètres par type de surface, soit un total de six paramètres).

Le modèle type "loi de puissance" trouve une assise théorique chez Nam et Seferis [15], qui ont utilisé un modèle "à contraction de cœur non réactif", où l'on considère le matériau composite comme homogène. Il existe une zone superficielle (couche oxydée ou dégradée), que l'on prend comme "réacteur chimique", et une zone à cœur, intacte qui ne réagit pas (Figure II-19).

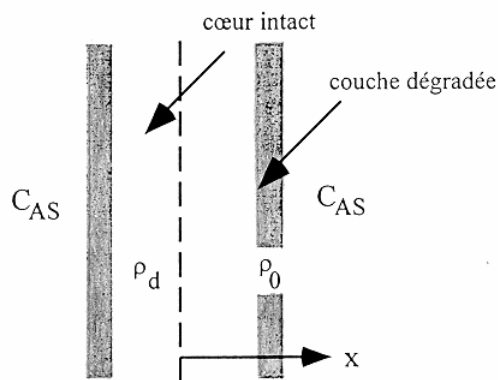


Figure II-19: Principe du modèle de Nam & Seferis [15]

Le réacteur chimique a été assimilé à un réacteur hétérogène où prend place une réaction gaz-solide d'oxydation. Cette démarche est plus rigoureuse que la précédente car elle basée sur une approche physico-chimique pour déterminer chaque paramètre ajustable.

Les auteurs ont étudié deux cas : soit la cinétique du processus est sous le contrôle de la cinétique de diffusion soit elle est sous le contrôle de la cinétique de réaction d'oxydation.

Le cas général peut être modélisé par une loi du type "loi de puissance" (Eq. (II.7)).

$$q_c = D_E t^n \quad (\text{II.7})$$

- $n=0,5$: la cinétique est contrôlée par la cinétique de diffusion,
- $n=1$: la cinétique est contrôlée par la cinétique de réaction d'oxydation

Les auteurs ont extrapolé cette loi pour l'appliquer au composite unidirectionnel qui a été décomposé en trois types de surfaces, identiques à celles définies par Bowles [41].

Ce modèle a été repris par Salin et Seferis [21] pour l'appliquer à des échantillons modèles de bismaléimides (proches des matériaux de Bowles) exposés à un vieillissement à 310°C. Ils ont déduits les valeurs suivantes :

- $n_1=0,23$ et $D_{E,1}=e^{-5,92}$
- $n_2=0,45$ et $D_{E,2}=e^{-9,31}$
- $n_3=0,82$ et $D_{E,3}=e^{-8,05}$

Sur la surface S1, la dégradation suit un mode diffusionnel ($n_1=0,23$) apportant ainsi une faible contribution à la perte de masse totale. Il apparaît clairement que la surface S3 (fibres débouchantes) perd beaucoup plus rapidement de la masse (l'exposant n est le plus grand) et que l'existence de polymère à la surface S1 ralentit le phénomène. Globalement, ce modèle sous-entend un contrôle de la cinétique par la diffusion dans la perte de masse globale, mais Salin est en désaccord avec le modèle tel qu'il a été développé par Nam : ses résultats s'écartent fortement de ceux de son prédécesseur et les valeurs de l'exposant " n " sont "inattendues" notamment $n_1=0,23$.

Dernièrement, les mêmes auteurs [43] sont revenus sur ce modèle et se sont intéressés à la surface couverte de polymère dans un stratifié 24 plis à matrice bismaléimide. La diffusion et la réaction d'oxydation étant les deux facteurs principaux des processus, les auteurs ont tenté d'extraire les paramètres relatifs à chacun de ces deux phénomènes.

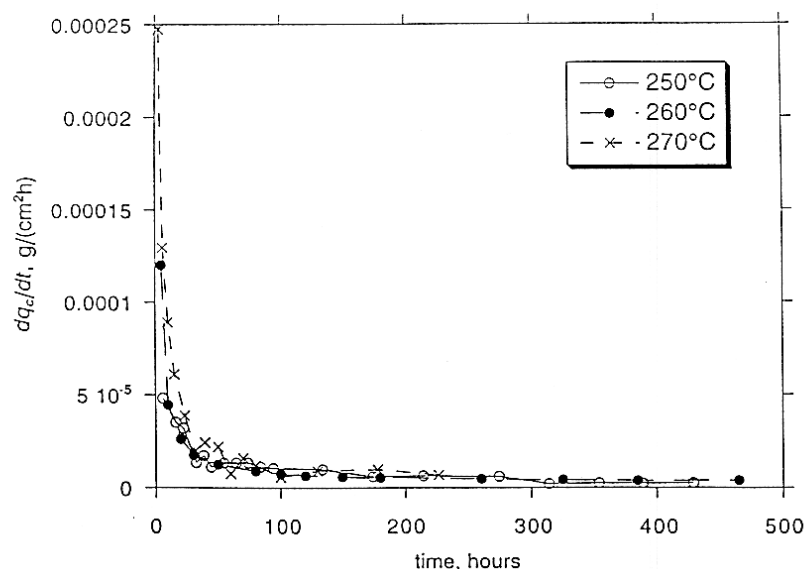


Figure II-20 : Flux de perte de masse sur la surface S1 d'un système carbone/bismaléimide exposé dans l'air à 250°C [43].

Le régime cinétique apparaît en fait essentiellement réactionnel pendant les 50 premières heures puis diffusionnel pendant tout le reste du vieillissement. La partie initiale de la courbe (Figure II-20) a été utilisée pour calculer K' , la constante de vitesse apparente de l'oxydation ; la partie finale pour le calcul de D' , coefficient de diffusion apparent de l'oxygène (Tableau II-1). La valeur de l'énergie d'activation, E_a , de la vitesse d'oxydation est du même ordre que les valeurs habituelles pour ce type de matériau.

	250°C	260°C	270°C	Ea (kJ/mol)
K' (g/cm ² /h)	$4,83 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	196
D' (g/cm ² /h ^{1/2})	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	94

Tableau II-1 : Constantes D' et K' suivant la direction principale 1 d'un système carbone/bismaléimide [43].

La valeur de l'énergie d'activation, E_a , calculée à partir de D' est, d'après les auteurs, nettement supérieure à celle de la diffusion moléculaire généralement observée dans les polymères. Les auteurs l'expliquent par la porosité du composite, et par la fissuration qui apparaît rapidement à température élevée, ce qui engendre une augmentation de la perte de masse par rapport à un matériau "idéal" dont l'interface n'est pas dégradé. Et par conséquence, l'énergie d'activation augmente et la diffusion est favorisée vers l'intérieur des éprouvettes.

3.1.2.2. Modèles à trois phases

Le modèle proposé par Skontorp et al. [44, 45] est basé sur un schéma "coaxial" (Figure II-21). Deux cas de figures ont été envisagés, selon la perméabilité de l'interface à l'oxygène.

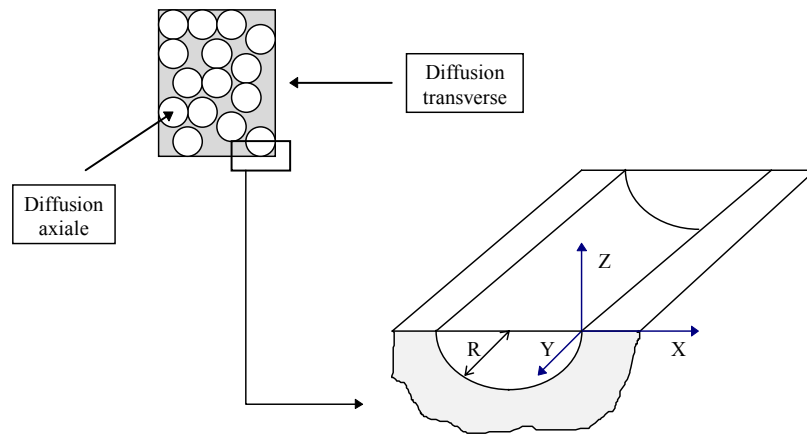


Figure II-21 : Schéma du modèle de Skontorp [44]

- Dans le cas d'une interface imperméable, une loi des mélanges a été appliquée (Eq. (II.8)).

$$\Delta m(t) = \Delta m_m(t)[1 - S_f] + \Delta m_f(t) S_f \quad (\text{II.8})$$

Δm_m et Δm_f représentent les contributions respectives de la matrice et de la fibre dans la perte de masse globale, S_f étant la surface de fibres exposée.

- L'autre cas considéré est celui où l'oxygène peut diffuser le long des interfaces fibres/matrice (Eq. (II.9)).

$$\Delta m_T(t) = \Delta m_m(t) \left[1 - \sqrt{V_f} \right] \left(\frac{A_m}{A_{ma}} \right) + \Delta m_f(t) \sqrt{V_f} \left(\frac{A_f}{A_{fa}} \right) \quad (II.9)$$

A_m et A_f représentent les surfaces globales oxydées (matrice et fibres). A_{ma} et A_{fa} représentent surfaces oxydées apparentes (Figure II-22).

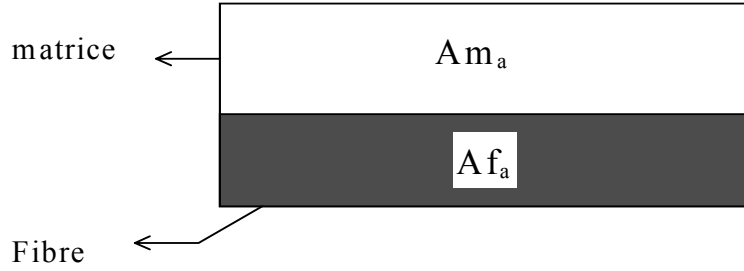


Figure II-22 : Définition des surfaces apparentes du modèle de Skontorp

En tenant compte de la géométrie, les paramètres A_m , A_{ma} , A_f et A_{fa} sont déterminés (Eq. (II.10), Eq. (II.11)).

$$\frac{A_m}{A_{ma}} = 1 + \frac{\pi}{2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{V_f}} - 1 \right)} \quad (II.10)$$

$$\frac{A_f}{A_{fa}} = \pi \quad (II.11)$$

Pour la direction axiale :

$$\Delta m_A(t) = \Delta m_m(t) \left[1 - V_f \right] \left(\frac{A_m}{A_{ma}} \right) + \Delta m_f(t) V_f \left(\frac{A_f}{A_{fa}} \right) + \Delta m_{diff} \quad (II.12)$$

$$\frac{A_m}{A_{ma}} = 1 + 2 \frac{d_1(t)}{R} \frac{V_f}{1 - V_f} \quad (II.13)$$

$$\frac{A_f}{A_{fa}} = 1 + 2 \frac{d_1(t)}{R} \quad (II.14)$$

R est le rayon des fibres, $d_1(t)$ est la distance qui définit la zone d'oxydation active, et Δm_{diff} , est la perte de masse due à la diffusion. Cette dernière est déterminée expérimentalement (Figure II-23).

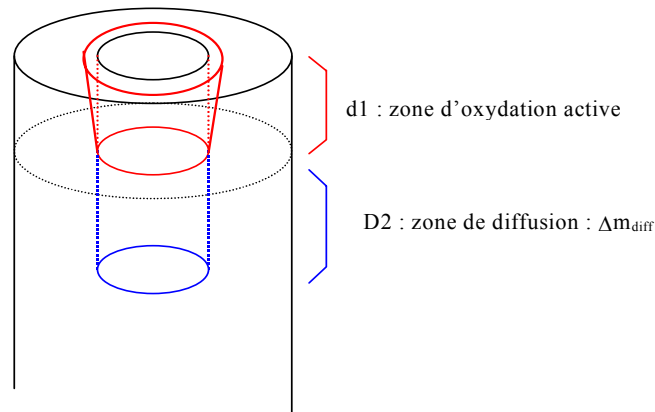


Figure II-23 : Définition des zones dans le modèle de Skontorp

En appliquant leur modèle, les auteurs négligent, à juste titre, la perte de masse due à la fibre Δm_f et introduisent quelques simplifications, notamment en négligeant Δm_{diff} .

Ensuite, pour valider leur approche, ils montrent que le terme $\frac{A_m}{A_{ma}}$ reste constant dans la direction transverse. Ce terme ne dépend que du taux de fibres V_f .

Ces calculs ont permis d'estimer $d_1(t)$. Il varie de 0,4 fois le diamètre de la fibre pour 10 heures à 316°C à 1,3 fois le diamètre pour un temps de 240 heures à 371°C. Ce qui veut dire que globalement, la zone d'oxydation active est de l'ordre d'un diamètre de fibre pour des conditions d'exposition sévères.

Sheppard et al. [46] ont employé la gravimétrie pour comparer différentes fibres de carbone dans une matrice PMR-15. Les auteurs ont constaté des écarts importants sur les temps nécessaires pour perdre 5% de la masse du composite maintenu à 288°C : 550 heures avec les fibres Celion 600 (ensimage époxy) et 180000 heures avec des fibres Celanese G40X.

De plus, les auteurs ont comparé différents ensimages pour une fibre donnée. La perte de masse atteint 5% avec un ensimage polyimide après 5400 heures à 288° C et 3800 heures avec un ensimage époxyde. L'état de l'interface est donc un paramètre important dans l'étude du vieillissement thermo-oxydant.

Marceau et Hilaire [38] ont conclu, dans leurs premiers travaux, que la présence de fibres ne change rien à la cinétique de dégradation de la matrice. Ils ont ainsi négligé les effets de la diffusion le long des fibres, et sont donc en désaccord avec les résultats de Sheppard et al. [46].

Dans son étude la plus récente, Hilaire et al. [32] revient sur cette conclusion et met en évidence l'importance du renfort. Les auteurs ont aussi montré l'instabilité relative de la fibre

Tenax HTA. En effet, l'énergie d'activation pour la perte de masse (sur mèches de fibres) est plus importante pour ce renfort que pour la matrice PMR-15 seule, mais nettement inférieure à celle des fibres M40J.

Récemment, Bowles et al. [39, 41] ont comparé les propriétés d'une série de composites unidirectionnels carbone/PMR-15, dont les fibres avaient subi différents traitements (Figure II-24).

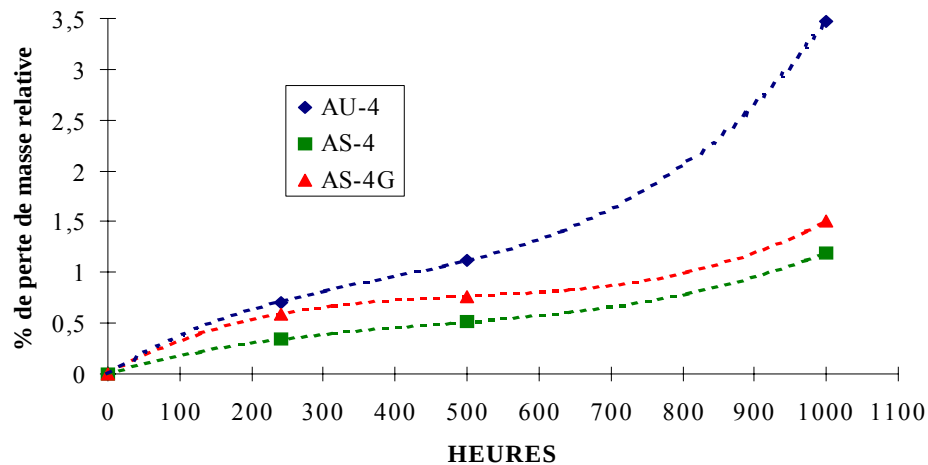


Figure II-24 : Perte de masse de composites C/PMR-15 à 316°C [41]

Le composite avec fibres traitées résiste mieux mécaniquement que celui avec les fibres non traitées. Mais au cours du vieillissement, l'ensimage « fragilise » les interfaces à des températures relativement élevées et en conséquences, la perte de masse devient plus importante en sa présence.

Les modèles empiriques décrits ci-dessus présentent plusieurs inconvénients. D'abord, ils ne sont pas basés sur des réactions d'oxydation et ne reposent sur aucun schéma réactionnel. Ensuite, la perte de masse est, supposée, liée par une relation de proportionnalité à la vitesse d'oxydation mais cela n'est démontré ni théoriquement ni expérimentalement. Et en ce qui concerne les effets du contrôle par la diffusion, ils sont souvent décrits par l'hypothèse approximative selon laquelle il y aurait deux régions bien distinctes et homogènes : l'une dans laquelle l'oxygène diffuse, subissant une oxydation et l'autre à laquelle l'oxygène n'a pas accès. Bien entendu, la situation réelle est plus complexe que ces modèles binaires : on a affaire à des « gradients d'oxydation ».

Une approche différente pouvant remédier à ces insuffisances serait plus convaincante. Elle permettra la construction d'un modèle plus cohérent basé sur un schéma mécanistique couplé avec la diffusion.

3.2. Modèles cinétiques de la thermo-oxydation

Le couplage de la réaction d'oxydation et de l'équation de diffusion a été réalisé dans le cas des polymères, par exemple les bismaléimides [47] ou polyimide PMR-15 [48, 49]. La seconde loi de Fick comprend un terme de consommation d'oxygène noté $R(C)$ (Eq. (II.15)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) \quad (\text{II.15})$$

C est la concentration d'oxygène à la profondeur x de l'échantillon et D est le coefficient de diffusion d'oxygène dans le matériau obéissant à la loi d'Arrhenius (Eq.(II.16)).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.16})$$

Il ne reste donc qu'à déterminer l'expression de $R(C)$ pour déterminer la concentration de l'oxygène en intégrant l'équation (Eq. (II.15)) par rapport au temps. Cette expression peut être déterminée selon deux approches. La première est semi-empirique et la seconde est mécanistique.

3.2.1. Approche semi-empirique

Cette approche est basée sur les travaux de Seferis [15, 21] et les équations de l'étude solide/gaz. McManus [50] et Cunningham [51] présentent, après transformation, l'expression de $R(C)$ (Eq. (II.17), Eq. (II.18)).

$$R(C) = r_0 \frac{\partial a(C)}{\partial t} \quad (\text{II.17})$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k(1-a)^n C^p \quad (\text{II.18})$$

r_0 est une constante de proportionnalité ; a est le degré d'avancement local de la réaction d'oxydation, qui vaut 0 tant que la réaction n'a pas commencé et 1 quand elle est arrivée à son terme ; k est la constante de vitesse du mécanisme d'oxydation apparent, obéissant à la loi d'Arrhenius (2) et n et p sont des ordres de réactions apparents.

Cette méthode nécessite la mise en place de plusieurs études expérimentales pour déterminer le plus grand nombre possible de coefficients avant d'effectuer le calcul. Néanmoins le paramètre r_0 est empirique et sa valeur est choisie d'une manière totalement

arbitraire. Les essais de vieillissement thermique ont permis de valider ce modèle mais les hypothèses de départ sont aberrantes. En effet, McManus et Cunningham supposent que le volume de l'éprouvette est constant durant le vieillissement.

3.2.2. Approche cinétique

Le caractère organique des polymères et la nature des agressions thermiques qu'ils subissent font qu'ils sont le siège de processus radicalaires. Or, les radicaux libres ont la propriété de réagir très rapidement avec l'oxygène, d'où l'importance des processus d'oxydation dans le vieillissement [52].

3.2.2.1. Mécanisme standard de l'oxydation

Le mécanisme standard d'oxydation radicalaire en chaîne a été élaboré dans les années 1940 par Bolland et Gee [52], il est composé de trois étapes (amorçage, propagation et terminaison) présentées ci-après :

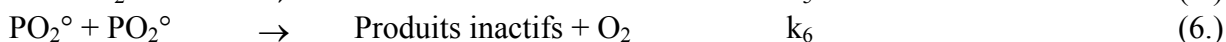
Amorçage



Propagation



Terminaison



2nd acte d'amorçage



PH représente la chaîne macromoléculaire, P[°] un macroradical, PO₂[°] un radical peroxy, POOH un hydroperoxyde. « V » représente une mole de composé volatile de masse molaire moyenne « M_v » et « ν » le rendement du 2nd acte d'amorçage.

Ce schéma suppose que, dans le cas où l'oxygène est en excès, les produits volatils peuvent se former lors de l'amorçage ou lors de la terminaison. Ceci implique que la vitesse de perte de produits volatils est proportionnelle à la vitesse d'amorçage par décomposition de

POOH. La variation de la concentration des différents réactifs en fonction du temps est décrite par les équations (Eq. (II.19)), (Eq. (II.20)), (Eq. (II.21)), (Eq. (II.22)) et (Eq. (II.23)).

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = k_1 [PH] - k_2 [O_2] [P^\circ] + k_3 [PH] [PO_2^\circ] - 2k_4 [P^\circ]^2 - k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] + 2k_7 [POOH] \quad (II.19)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2 [O_2] [P^\circ] - k_3 [PH] [PO_2^\circ] - k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] - 2k_6 [PO_2^\circ]^2 \quad (II.20)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_7 [POOH] + k_3 [PH] [PO_2^\circ] \quad (II.21)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_1 [PH] - k_3 [PH] [PO_2^\circ] \quad (II.22)$$

$$\frac{d[V]}{dt} = v k_7 [POOH] \quad (II.23)$$

Il n'existe pas de solutions analytiques de ce système. Cependant moyennant plusieurs hypothèses, Gillen et al. [53] ont pu exprimer une vitesse de consommation d'oxygène, ou vitesse d'oxydation (Eq. (II.24)) pour un polymère de formule schématique P-H.

$$V_{ox} = r([O_2]) = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{a [O_2]}{1 + b [O_2]} \quad (II.24)$$

"a" et "b" sont des paramètres cinétiques caractéristiques du polymère et $[O_2]$ la concentration de l'oxygène.

Abdeljaoued [1] a noté que ce modèle, selon lequel la vitesse d'oxydation varie de façon hyperbolique avec la concentration de O_2 , correspond, du moins de façon qualitative, avec les observations expérimentales : la vitesse d'oxydation tend vers une valeur égale à a/b indépendante de la concentration de O_2 quand celle ci devient grande devant $1/b$ définie comme une concentration critique C_C (Figure II-25).

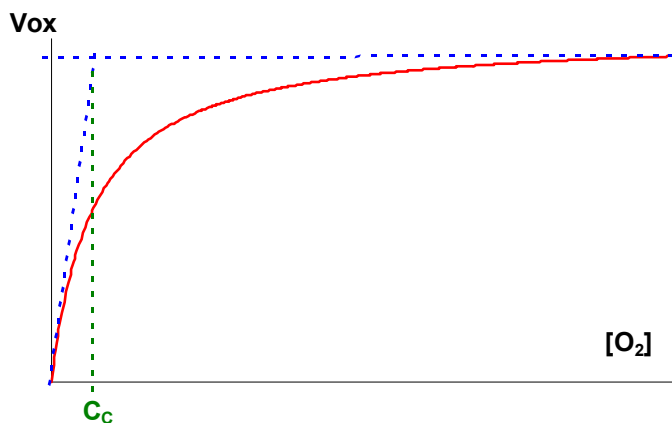


Figure II-25 : forme de la vitesse d'oxydation en fonction de la concentration de O_2 [1]

Audouin et al. [4], ont proposé une résolution approchée dans deux cas limites en faisant une hypothèse de régime stationnaire atteint rapidement et pour lequel $\frac{dC}{dt} = 0$:

- Pour $[O_2]$ grand, $[O_2] > \frac{1}{b} \rightarrow \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{a[O_2]}{1 + b[O_2]} \approx \frac{a}{b}$
- Pour $[O_2]$ petit, $[O_2] < \frac{1}{b} \rightarrow \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{a[O_2]}{1 + b[O_2]} \approx a[O_2]$

La variation de la masse est donnée par une relation proportionnelle à la vitesse de consommation d'oxygène (Eq. (II.25)) [1].

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{32 - \nu M_v}{\rho} R(C) \quad (II.25)$$

Cette relation est valable théoriquement à des températures de vieillissement inférieures à la température de transition vitreuse du polymère. A ces températures, la thermolyse du matériau étant négligeable, la perte de masse ne peut donc se produire qu'au cours du second acte d'amorçage ou bien des étapes de terminaison du schéma standard. A l'état stationnaire, les vitesses d'amorçage et de terminaison étant égales, il est possible de considérer que les espèces volatiles ne sont formées que dans l'étape d'amorçage.

3.2.2.2. Modèles Diffusion-Réaction

A présent, il est nécessaire de coupler le modèle précédent avec la diffusion. Audouin et al. [4] ont proposé une approche « mixte » pour l'étude de vieillissement isotherme du polyéthylène. Cette approche est similaire à celle développée par Gillen et al. [53].

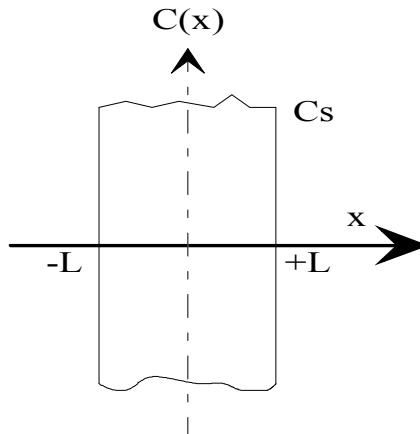


Figure II-26 : Schématisation des échantillons de matrice considérés pour les calculs [1].

"x" l'abscisse du point et "C" la concentration de l'oxygène au point d'abscisse x.

La première hypothèse concerne les dimensions de l'échantillon. C'est une plaque infinie dont la longueur et la largeur sont très grandes par rapport à l'épaisseur d'où une diffusion unidirectionnelle, permettant l'utilisation de la loi de Fick (Figure II-26).

Afin d'éliminer l'hypothèse de l'état stationnaire, une résolution numérique est la seule solution pour résoudre l'équation (Eq. (II.26)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{a C}{1 + b C} \quad (\text{II.26})$$

Les conditions aux limites sont :

- ◆ $C = C_s$,
- ◆ Pour $x=0$, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ pour des raisons évidentes de symétrie.

Cette démarche a été validée par des essais de gravimétrie réalisés sur des films vieilliss très minces exposés à différentes pressions d'oxygène [1]. Les courbes de pertes de masse tendent vers une asymptote linéaire ce qui confirme l'existence de l'état stationnaire. Le tracé des pentes de cette partie linéaire des courbes de perte de masse en fonction de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de vieillissement conduit à l'obtention d'une courbe dont l'allure hyperbolique, conforte le choix des hypothèses de départ.

Ce modèle présente l'avantage de posséder un nombre réduit de paramètres qui peuvent être déterminés expérimentalement ce qui n'est pas le cas de l'approche de McManus. Néanmoins, les méthodes mathématiques ne permettent pas de résoudre le problème en dehors des cas de très faibles et très fortes concentrations d'oxygène dans le milieu réactionnel. Le passage à une résolution numérique est nécessaire pour déterminer la solution sur la totalité de l'intervalle exploré.

Decelle et al. [9] et Colin et al. [47] ont adopté ce modèle en l'intégrant sur un code de calcul sous Matlab. Il a été validé pour les matrices de type époxyde soumises à un vieillissement isotherme. Cette modélisation numérique permet une bonne prédiction de la perte de masse.

3.2.2.3. Application au composite unidirectionnel

Le cas du composite unidirectionnel semble plus compliqué car le modèle doit prendre en compte les paramètres de la matrice et du renfort. L'empilement des plis diffère d'un matériau à un autre, ainsi que l'épaisseur des échantillons.

Abdeljaoued [1] a adapté le modèle précédent au cas des matériaux composites unidirectionnels en considérant deux coefficients de diffusion de l'oxygène (figure II-27).

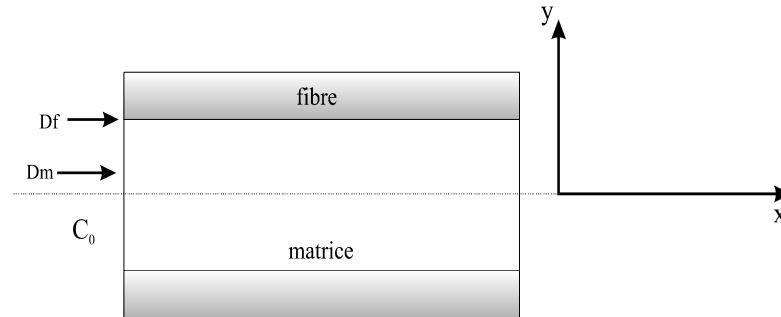


Figure II-27 : Schéma du principe de l'étude du composite unidirectionnel [1]

D_f étant relatif à la diffusion le long des fibres, ou plutôt à l'interface fibre/matrice, et D_m à la diffusion dans la matrice. La variation de la concentration de l'oxygène dans la matrice est donnée par l'équation (Eq. (II.27)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \frac{a C}{1 + b C} \quad (\text{II.27})$$

La résolution numérique de l'équation donnerait un profil d'oxydation dans le composite modèle à deux dimensions. Il préconise d'utiliser la méthode des éléments finis en supposant que la perte de masse des fibres est négligeable devant celle de la matrice.

Colin [47] a proposé un modèle faisant intervenir un effet de stabilisation de la matrice par la surface de la fibre de carbone à l'aide de la réaction suivante :



La forme finale de la vitesse de consommation d'oxygène du matériau composite est la même que pour la matrice. Seules, les valeurs des paramètres de son modèle sont modifiées.

Ce modèle a été intégré dans un programme de simulation sous Matlab. Les résultats expérimentaux de perte de masse et l'épaisseur de couche oxydée des échantillons de composite carbone/Bismaléimide vieillies à 240°C dans l'air ont permis de valider les résultats issus du modèle. Certains paramètres de ce modèle sont déterminés en utilisant la méthode inverse [54] alors que d'autres sont déterminés expérimentalement [55].

Il est certain alors que l'utilisation d'un modèle basé sur un schéma combiné « réaction » et « diffusion » donne un résultat beaucoup plus satisfaisant que les méthodes empiriques. La résolution doit se faire sous un langage de programmation.

4. Conséquences sur les propriétés fonctionnelles

La thermo-oxydation se traduit par des réactions de coupure de chaînes qui auront très peu d'influence sur les propriétés optiques, électriques et thermiques. Par contre, ces coupures de chaîne ont un effet très important sur le comportement mécanique car elles sont responsables de la fragilisation. Dans le cas des polymères linéaires, les propriétés à la rupture sont gouvernées par la masse molaire qui va diminuer à la suite des coupures de chaînes.

Une rupture fragile se caractérise par le fait que la plasticité est confinée. Le comportement macroscopique avant rupture est alors linéaire. La localisation des déformations se traduit par l'apparition de « craquelures » ou « crazing ».

4.1. Propriétés à la rupture des polymères oxydés

Dans le cas d'un processus de dégradation contrôlé par la diffusion de l'oxygène, la fragilisation de la couche oxydée peut engendrer un changement du comportement à la rupture de l'échantillon [4].

En 1972, Ruhnke et al. [56] ont montré que la couche oxydée soumise à une contrainte de traction donne naissance à des fissures sur la partie fragile qui peuvent se propager vers le cœur des échantillons de polymère sous certaines conditions.

Wolkowicz et al. [57] ont montré qu'il existe une épaisseur critique de la thermo-dégradation des échantillons d'ABS. A partir de 200µm de couche oxydée, l'échantillon entier peut être fragilisé. Si une fissure est amorcée sur la couche oxydée d'un matériau, Rolland et al. [58] proposent trois hypothèses :

- ◆ La fissure s'arrête à l'interface,
- ◆ La fissure se propage dans l'interface et bute sur la partie non oxydée,
- ◆ La fissure se propage dans la totalité de l'échantillon,

Ce qui signifie que la fissuration dépend complètement des contraintes locales dans le matériau qui varient selon l'état d'oxydation de l'échantillon.

La présence d'une couche oxydée peut être dramatique pour le comportement mécanique du polypropylène (PP) [59]. Cette couche oxydée apparaît comme un défaut de surface et sa présence diminue donc d'une manière catastrophique la déformation à la rupture.

Dans sa thèse, Fayolle [60] résume la thermo-oxydation du polypropylène par les points suivants :

- ◆ La fragilisation est un phénomène relativement brutal
- ◆ Les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit
- ◆ La fragilisation intervient toujours à un faible taux d'avancement de l'oxydation
- ◆ Le paramètre le plus sensible est la déformation à la rupture

Il mentionne que la thermo-oxydation induit deux types de fragilisations : « globale » et « locale ».

Une fragilisation « globale » est observée pour un échantillon épais constitué d'un substrat ductile/tenace sur lequel se trouve une couche oxydée fragile. Celle-ci se comporte comme un défaut qui amorce la rupture macroscopique. Les fissures se forment facilement dans cette couche superficielle et le problème est de savoir si les fissures vont traverser le cœur de la pièce. En thermo-oxydation la couche oxydée produit une forte diminution de la contrainte à la rupture. La fissuration est due à une fragilisation superficielle par coupures de chaînes et d'autre part à un phénomène de retrait. Le vieillissement à 90°C de barreaux de polypropylène non stabilisé [60], à pression atmosphérique montre d'abord une période d'induction. Pendant celle-ci, il y a formation de produits d'oxydation et réduction de $\overline{M}_w$. Au-delà de cette période d'induction, σ_R chute brutalement.

Une fragilisation « locale » apparaît avec la formation de défauts à l'échelle microscopique. Cette formation est suivie d'une coalescence, ou percolation, de ces défauts et induit la fragilisation. Pendant une opération de recyclage, l'hétérogénéité introduite par ces défauts dans le matériau va être détruite à l'état fondu. C'est ainsi que La Mantia et al. [61] expliquent l'amélioration des propriétés à la rupture de films de polyéthylène photo-oxydés et recyclés.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la principale cause de modification de propriétés mécaniques [4] est le mécanisme de coupures de chaînes induit par l'oxydation thermique. Pour un élastomère PET-PTME [62], la diminution de la contrainte à la rupture est fortement ralentie en présence de 1% d'antioxydant phénolique pour des conditions de vieillissement identiques, 120°C dans l'air. Dans le cas de thermoplastique, PE, PP, [63], les coupures des chaînes sont également le phénomène prédominant mais les conséquences se situent surtout au niveau de résistance au choc. Celle-ci est amoindrie en raison de

l'augmentation du taux de cristallinité (recristallisation induite par des réactions de coupures de chaînes). Pour un réticulat, le nombre de coupures de chaînes " n_t " au temps " t " s'exprime par l'équation (Eq.(II.28)).

$$n_t = \frac{1}{M_{c_0}} - \frac{1}{M_{c_t}} \quad (\text{II.28})$$

M_{c_0} et M_{c_t} représentent la masse molaire moyenne entre nœuds initiale et au temps t .

Selon Gardon et al. [64], la résistance mécanique $\sigma_{\max}$ est une fonction linéaire de la densité d'énergie cohésive δ^2 . Si ces deux quantités sont exprimées en unités CGS, $\sigma_{\max}$ (dyn/cm²) est égal au $\frac{1}{4}$ de la densité d'énergie cohésive exprimée en cal/cm³. Pour un certain nombre de polymères et de métaux, les valeurs expérimentales de contrainte à la rupture sont proches des valeurs calculées à partir de la densité d'énergie cohésive. Cette dernière dépend fortement de la structure chimique et sera par conséquent influencée par l'oxydation. La résistance mécanique est gouvernée par la structure à l'échelle moléculaire, les coupures de chaînes auront peu d'influence sauf pour des taux de conversion élevés.

4.2. Effet de l'oxydation sur le module d'élasticité

Decelle et al. [9] ont montré qu'à partir de la connaissance du profil de retrait dans la couche oxydée, il est possible de déterminer le champ de contraintes dans cette zone. Il faut pour cela connaître les propriétés élastiques du matériau oxydé, elles sont différentes de celles du matériau initial. Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur des films de 70µm oxydés de façon homogène sur toute l'épaisseur et représentatifs de la couche oxydée (Tableau II-2). Il constate que le module d'Young de la couche oxydée est plus élevé, les propriétés à la rupture sont plus faibles (Tableau II-2). Ses conclusions sont en accord avec les travaux de Tiganis et al. [2] sur l'oxydation thermique d'un copolymère ABS. L'augmentation du module d'élasticité a été mesurée par micro indentation et favorise un comportement fragile du matériau.

Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (MPa)
0	2400±110	48±9	3,1±1,2
98	2622±228	45,7±5,7	1,97±0,29
144	2990±350	40±4,7	2,5±0,62

Tableau II-2 : Propriétés élastiques d'un film de 70µm de matrice oxydée sous 1 bar à 150°C [9]

Le champ de contraintes [9] dans la profondeur de l'échantillon a été calculé en supposant un chargement dans le domaine élastique. La contrainte dans la peau est donc donnée par l'équation (Eq. (II.29)).

$$\sigma = \frac{E \varepsilon}{1 - \nu^2} \quad (\text{II.29})$$

La variation du module d'Young est monotone de 3000 MPa au bord de l'échantillon à 2400 dans le cœur. ε est donné par le calcul du retrait et le coefficient de poisson égal à 0,33 [9]. A la surface de cet échantillon de 1,5mm d'épaisseur, le retrait s'élève à 2,5% et la contrainte de traction à 85MPa. Le matériau étant supposé à l'équilibre, les contraintes de traction dans la zone de peau sont annulées par une contrainte de compression constante à cœur. Cet équilibre se traduit par l'équation (Eq. (II.30)).

$$\int_x \sigma \, dx = 0 \quad (\text{II.30})$$

Par intégration une contrainte de compression de 10 MPa est obtenue dans tout le cœur du matériau (Figure II-28).

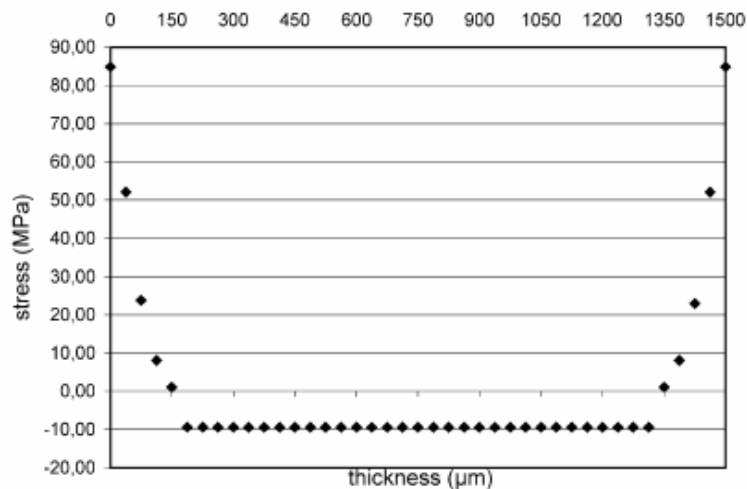


Figure II-28 : profil des contraintes sur un échantillon de matrice de 1,5 mm d'épaisseur vieilli 900 heures à 150°C et pression atmosphérique [9]

L'augmentation du module d'élasticité n'a pas été constatée par Lassiaz et al. [65] lors de la photo-oxydation de polyéthylène basse densité. Seules les propriétés à la rupture sont modifiées comme dans le cas de l'oxydation thermique du réticulat epoxy cité ci-dessus. L'allongement à la rupture ne diminue pas de façon monotone avec le temps de photo-oxydation. Les auteurs ont tracé l'enveloppe de rupture (σ_r , ε_r) des échantillons vieillis et cette enveloppe se superpose à la courbe de traction initiale.

Abdeljaoued [66] a déterminé la profondeur de la couche oxydée dont la dureté est supérieure à celle du matériau vierge par des essais Vickers effectués sur des échantillons de résine pure PMR 15 (Figure II-29). Il observe l'apparition rapide (moins de 24 heures) d'une couche superficielle oxydée dont la dureté est supérieure à celle du cœur de l'échantillon. Son épaisseur varie peu par la suite ; elle est de l'ordre de 200 μm .

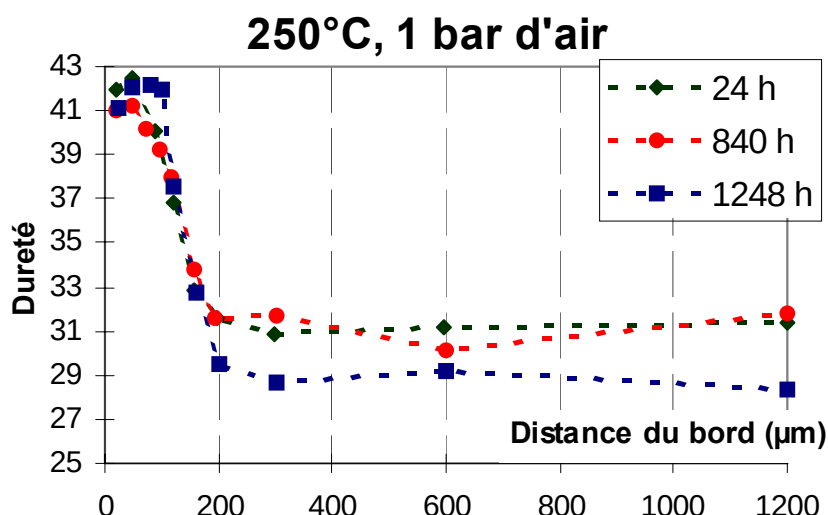


Figure II-29 : Epaisseurs de couches oxydées déterminées par micro dureté Vickers [66]

Pour des élastomères chlorés exposés en atmosphère oxygénée en conditions isothermes à 9 températures comprises entre la température ambiante et 140°C, le principal mécanisme de dégradation est l'oxydation et non la déhydrochloration [67]. Le profil de concentration des produits d'oxydation a été déterminé par microscopie infrarouge et corrélé avec des mesures de dureté. Les valeurs ont été ensuite converties en valeurs inverses de complaisance en traction ce qui est équivalent à un module. L'étude cinétique révèle une augmentation de type polynomial pour la concentration des produits d'oxydation et une augmentation exponentielle du module avec le temps de vieillissement. L'analyse temps-température des deux profils est cohérente avec un modèle d'oxydation contrôlé par la diffusion.

Peu de travaux sont rapportés dans la littérature sur le comportement mécanique de réticulats époxy oxydés [68]. La nano-indentation a été utilisée pour étudier l'effet sur le comportement mécanique de la photo-oxydation de 2 matrices époxy DGEBA reticulées par un anhydride (MTHPA) et une amine (IPDA). Le module d'élasticité et la dureté diminuent progressivement de la surface de l'échantillon jusqu'à une épaisseur de 500-1000 nm.

Cette couche photo-oxydée plus "dure" et plus "rigide" recouvre le cœur du matériau qui a conservé ses caractéristiques mécaniques initiales.

4.3. Cas des stratifiés composites

A notre connaissance, les études qui ont abordé l'effet de l'oxydation sur le comportement mécanique des matériaux composite sont très rares. Certains auteurs [41] ont montré que les fibres de carbone sont stables en dessous de 300°C, et qu'une variation des propriétés mécaniques des stratifiés dépend uniquement d'une variation de celles de la matrice. Les études se sont donc orientées exclusivement sur l'effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de la matrice ou des polymères.

Une couche oxydée a été observée et caractérisée au moyen de tests de micro dureté Vickers par Parvatareddy et al. [69] sur des stratifiés composites à fibres de carbone et à matrice thermodurcissable, thermoplastique ou bismaléimide. Les auteurs montrent que le matériau oxydé sous air présente une dureté Vickers plus faible comparée à celle du matériau de référence. Les empreintes ont été faites sur un ensemble de fibres et de matrice menant à une mesure moyenne « globale ». Cette diminution de dureté est d'autant plus importante que la concentration en oxygène est plus élevée (Figure II-30).

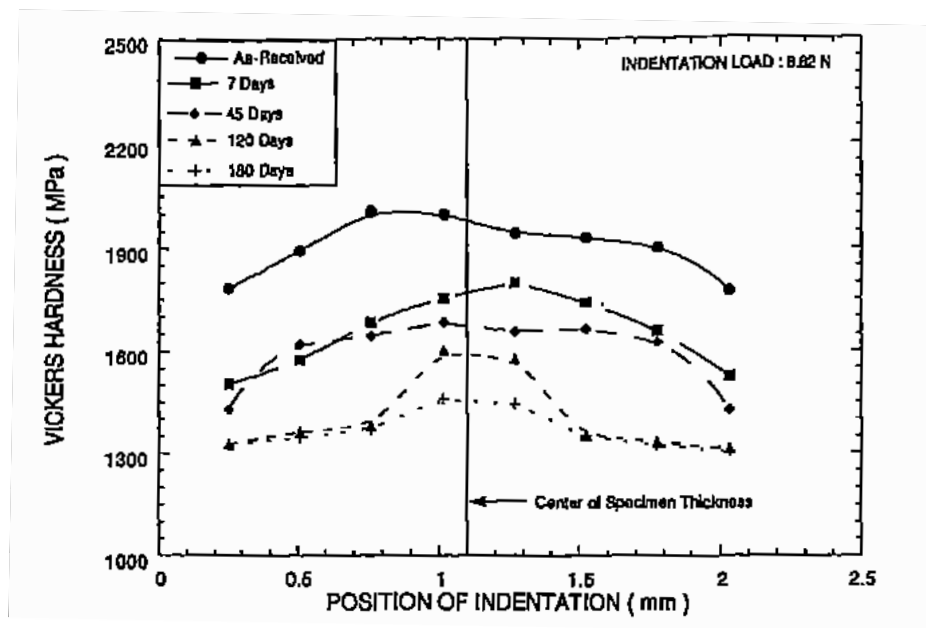


Figure II-30 : Indentation Vickers sur des échantillons IM8/954-2 vieillissant sous air à 150°C [69]

Bechel et al. [70] ont montré que la densité des fissures sur des stratifiés composites carbone/bismaleimide croît rapidement en fonction du nombre de cycles thermiques. L'apparition de micro fissures est constatée après les premières heures de mise à l'essai. Ces fissures se propagent dans le matériau jusqu'à ce que la densité de fissures atteigne une valeur critique dont dépend la dégradation totale du matériau. Les fissures sont favorisées dans le sens des fibres et permettent ainsi à l'oxygène de pénétrer au cœur de l'échantillon.

4.4. Effet de l'oxydation sur la ténacité

Certains auteurs ont assimilé la couche oxydée à une entaille dans la pièce. Deux situations sont alors possibles : soit la fissure s'émousse à l'interface couche oxydée / matériau sain, soit la fissure se propage à cœur et entame la rupture macroscopique.

La mécanique de la rupture permet de caractériser la ténacité des matériaux en utilisant des éprouvettes entaillées.

La ténacité (encore appelée résistance à la fissuration) est représentée par :

- ◆ Le taux critique de restitution d'énergie en mode I appelé aussi énergie de propagation de fissure " $G_{I,c}$ (J/m²)",
- ◆ Le facteur d'intensité de contrainte critique " $K_{I,c}$ (MPa.m^{1/2})" en mode I.

Selon Fayolle et al. [71, 72], la fragilisation se produit pour un faible taux de conversion des réactions de coupures de chaînes induites par l'oxydation. Elle est attribuée à une diminution de la ténacité et non pas à la formation de défauts liés à l'hétérogénéité du phénomène d'oxydation. Les défauts initialement inactifs deviennent actifs dans l'amorçage des fissures, d'où l'intérêt d'étudier la ténacité d'échantillons oxydés de façon homogène.

De la même manière pour une valeur donnée de la ténacité ($G_{I,c}$), il existe une taille de défauts critique. Le caractère brutal de la fragilisation suggère que $G_{I,c}$ ou la longueur de la fissure " a " varient de plusieurs ordres de grandeur dans un temps très court.

Pour prendre en compte l'effet de la couche oxydée sur le comportement mécanique, certains auteurs ont proposé de simuler la présence de couche oxydée par un entaillage approprié. Schématiquement, deux cas peuvent se présenter (Figure II-31) : soit la fissure à l'interface s'émousse (cas a), soit elle se propage dans la partie saine (cas b) et entraîne la rupture de la pièce, au-delà de conditions critiques (épaisseur de la couche oxydée ou vitesse de fissuration).

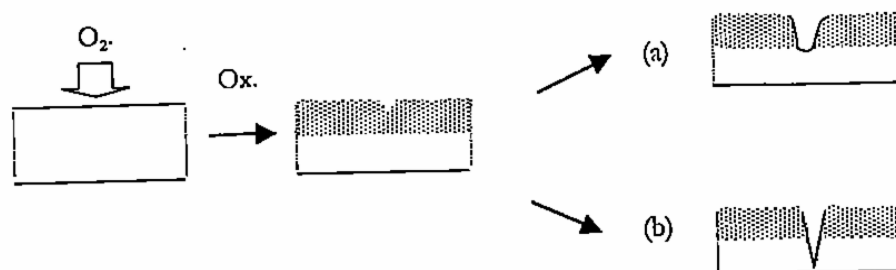


Figure II-31 : schématisation de la fissure induite par l'apparition de la couche oxydée [60]

(a) arrêt

(b) propagation

Bucknall et al. [73] ont montré qu'une couche oxydée de polymère avait le même effet qu'une entaille et réduisait l'énergie nécessaire à l'amorçage de fissures. La résistance mécanique dépend alors de la ténacité du matériau. Les essais de Bucknall ont aussi porté sur le vieillissement naturel de thermoplastiques modifiés par des élastomères. Ces matériaux deviennent fragiles après exposition au vieillissement naturel. Le comportement à la rupture d'échantillons vieillis de polystyrène_{choc} a été reproduit en appliquant sur les échantillons non vieillis une couche de polystyrène, polymère fragile. Le vieillissement diminue l'énergie nécessaire à l'amorçage des fissures et la résistance aux chocs dépend essentiellement de l'énergie de propagation de fissures, elle-même gouvernée par la concentration de particules d'élastomère et la température de rupture. En effet l'absorption d'énergie se produit par la formation de dislocations des craquelures dépendant de deux processus de relaxation de contraintes : la relaxation des particules d'élastomères et l'amorçage de craquelures dans le champ de contraintes hétérogène qui en résulte. La vitesse de formation des craquelures et donc la résistance aux chocs augmentent avec la température quand ces 2 processus de relaxation sont activés.

Plusieurs travaux dans la littérature ont porté sur la ténacité ($G_{I,c}$ et $K_{I,c}$) à température ambiante de plusieurs types de résines époxy dont on faisait varier la composition chimique, par modification de la structure ou par ajout d'additifs. Mais les études sur l'évolution de la ténacité à différentes températures sont rares, et encore inexistantes dans le cas de matrices oxydées. Les valeurs moyennes tirées de la littérature du facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ sont du même ordre de grandeur pour les matrices epoxy, à température ambiante, (Tableau II-3) [74,75,76, 77, 78].

	Matrice époxy	$G_{I,c}$ (J/m ²)	$K_{I,c}$ (MPa m ^{1/2})	T _g (°C)
MISAKI [74]	DGEBA	-	1,12	173
VERDU [75]	DGEBA/TGAP	225	0,758	183
HWANG [76, 77]		260	1,00	186
Min [78]	DGEBA/DSS	150	-	190

Tableau II-3 : Valeurs de $G_{I,c}$ (J/m²) et $K_{I,c}$ (MPa m^{1/2}) à 23°C

D'autres études ont abordé l'évolution de la ténacité en fonction de la température. LeMay et al. [79] a étudié plusieurs matrices époxy DGEBA/DDS dont les températures de transition vitreuse sont différentes. Il a déterminé le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ à différentes températures dont certaines très proches de la température de transition vitreuse (Figure II-32).

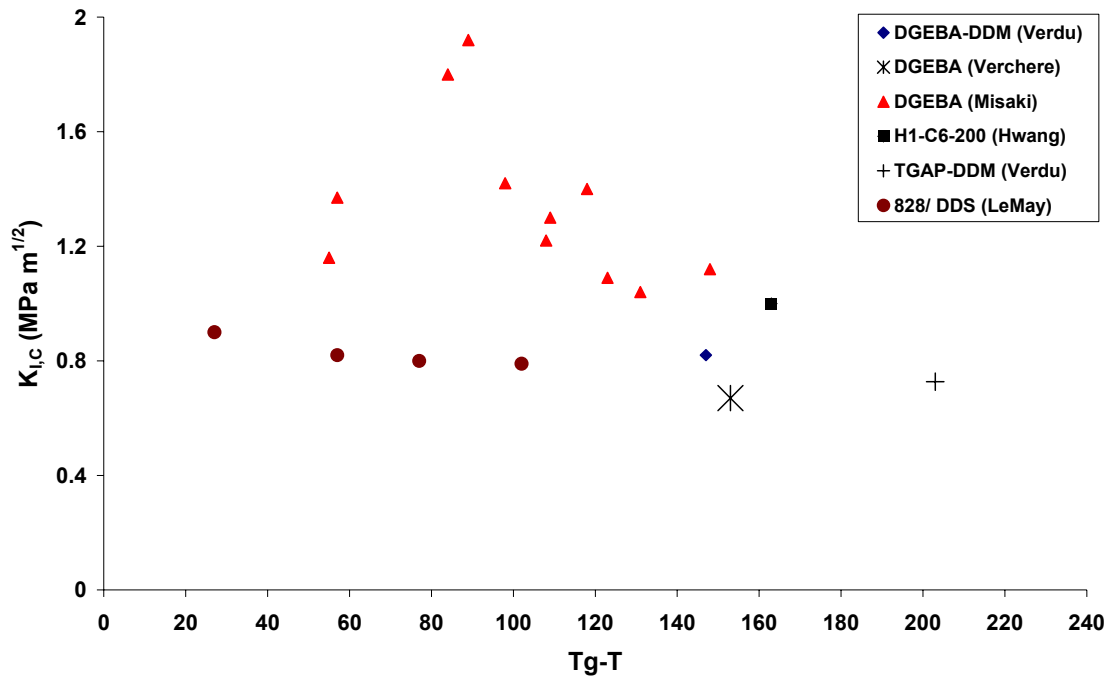


Figure II-32 : Récapitulatifs des valeurs de $K_{I,c}$ (MPa m^{1/2}) en fonction de l'écart à Tg

L'étude de LeMay [79] montre que le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ augmente avec la température. Plus la température de transition vitreuse de la matrice étudiée est élevée, plus $K_{I,c}$ mesuré à une température donnée est faible. La ténacité est pratiquement constante aux faibles températures mais elle augmente dès qu'on s'approche de la température de transition vitreuse.

Certaines études se sont intéressées au cas des matériaux composites. Davies et al. [80] ont déterminé la ténacité des stratifiés carbone/époxy interlaminaire en mode I à l'aide d'essais de flexion 3 points sur des éprouvettes minces et épaisses. Les auteurs ont déterminé l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m²) en mode I à différentes températures (de -30°C jusqu'à 120°C).

Il conclut que la ténacité est constante dans tout l'intervalle de températures exploré.

5. Conclusions

Dans cette étude bibliographique, nous avons essayé de présenter les efforts accomplis par les différentes équipes de recherche depuis un demi-siècle afin d'étudier l'effet de la thermo-oxydation sur les polymères et les stratifiés composites.

La première partie de cette étude concerne la mise en évidence de la thermo-oxydation à travers des essais de vieillissement isotherme et cyclage thermique. On a conclu que

l'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène et n'affecte que le bord des pièces. Elle se manifeste par des modifications de la structure de la matrice à l'échelle macromoléculaire (ruptures de chaînes, fixations d'oxygène, réticulations ...) et un départ permanent de divers produits volatils de faibles masse moléculaire (H_2O , CO_2 , ...).

La variation de la masse qui accompagne l'exposition du matériau sous un milieu oxydant est depuis longtemps prise comme indicateur de la dégradation. Elle est facile à mesurer et fournit une information « continue ».

La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de différents endommagements, une déformation résiduelle de la matrice (retrait), une décohésion fibre/matrice, des fissures matricielles (transverses et partielles) et un délaminage entre deux couches d'orientation différente.

Pour un stratifié composite à fibres continues et à matrice organique soumis à des sollicitations statiques ou cycliques, mécaniques ou thermiques, la fissuration matricielle est en général le premier endommagement observé. Elle réduit la rigidité du stratifié et affecte sa résistance mécanique. Son développement est caractérisé par une phase d'amorçage (apparition de la première fissure) puis la propagation (multiplication ou développement).

Le premier endommagement observé est une fissuration matricielle transverse qui apparaît dans les couches les plus désorientées par rapport à la charge (couches à 90°). Dans ces plis, la matrice moins résistante que les fibres est plus sollicitée.

Un délaminage est observé lorsque les stratifiés sont soumis à des variations de température, il est dû aux contraintes résiduelles d'origine thermique générées à cause des différences de coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice et entre les couches d'orientations différentes de l'empilement.

Nous avons ensuite présenté divers travaux réalisés afin de modéliser la perte de masse des polymères et composite au cours du vieillissement. Ils ont abouti à des modèles purement empiriques, semi empiriques ou cinétiques.

Les modèles empiriques furent les premiers mis en place afin de prédire la perte de masse. Ils sont basés sur deux hypothèses principales :

- ◆ la vitesse de perte de masse est supposée directement proportionnelle à la vitesse d'oxydation sans aucune justification,

- ◆ l'oxydation est schématisée soit par un mécanisme purement réactionnel, soit purement diffusionnel.

Les modèles empiriques présentés diffèrent selon la complexité de l'approche et la prise en compte de l'endommagement. Certains d'entre eux sont satisfaisants. Ils permettent de décrire un certain nombre de résultats expérimentaux de perte de masse. Néanmoins, ces lois sont limitées à des domaines d'utilisation bien spécifiques et ne prennent pas en compte le comportement du matériau.

Un modèle basé sur un schéma mécanistique couplé avec la diffusion de l'oxygène est certainement plus adapté. L'approche mécanistique a été développée pour l'oxydation des polymères. Elle ouvre la voie à la prédiction non empirique de la répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau.

Dans le cas du composite unidirectionnel, trois types de surfaces différentes, S1, S2 et S3 doivent être différenciés. L'équation de consommation de l'oxygène doit être résolue sur chacune de ses faces.

La troisième partie concerne l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de la matrice en cours de vieillissement. Les travaux présentés montrent que les coupures de chaîne ont un effet très important sur le comportement mécanique car elles sont responsables de la fragilisation de la couche oxydée qui peut engendrer un changement du comportement à la rupture du matériau.

Plusieurs travaux dans la littérature ont porté sur la ténacité ($G_{I,c}$ et $K_{I,c}$) à température ambiante de divers types de résines époxy. Les valeurs déterminées varient selon la température de transition vitreuse de la matrice étudiée. Elles sont d'autant plus élevées que la température de mesure (ou la température d'utilisation) est proche de T_g .

Chapitre III

Matériaux & techniques expérimentales

1. Structure des matrices	54
1.1. Matrice DGEBA-DDS	54
1.2. Matrice DGEBF-TGAP-DDS	55
2. Elaboration	56
2.1. Matrice DGEBA-DDS	56
2.2. Stratifiés composites	56
3. Caractérisation initiale	58
3.1. Température de transition vitreuse (T _g) initiale	58
3.2. Analyse spectrophotométrie infrarouge (IR)	60
3.3. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice	61
3.4. Caractérisation des propriétés élastiques du composite	63
3.5. Ténacité initiale de la matrice	63
4. Vieillissement	70
4.1. Vieillissement isotherme des stratifiés composite	71
4.2. Cyclage thermique du composite UD	71
5. Caractérisation du matériau vieilli	73
5.1. Gravimétrie	73
5.2. Observations par microscopie optique	73
5.3. Température de transition vitreuse (T _g) du matériau vieilli	75
5.4. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice	76
5.5. Ténacité de la matrice vieillie	76
6. Perméabilité à l'oxygène	76

Les matériaux étudiés sont des stratifiés fabriqués à partir des préimprégnés IM7/E, de type époxyde "haute température". Ce préimprégné carbone/époxy est une nappe unidirectionnelle fourni par CYTEC-FIBERITE et réalisé à partir de fibres de carbone de référence IM7 et une résine époxy DGBF-TGAP-DDS. Les principales caractéristiques de ces pré-imprégnés sont regroupées dans le tableau III-1.

Densité des fibres	1,78
Type d'ensimage	Epoxyde
Type de résine	Epoxyde
Densité de la résine	1,32
Taux massique de fibres (en %) de l'UD	74
Taux volumique de fibres (en %) de l'UD	64,8
Densité de l'UD	1,56

Tableau III-1: Caractéristiques du préimprégné

La matrice époxyde-amine choisie pour le cahier des charges est une matrice DGEBA-TGAP-DDS. Des plaques de faibles épaisseurs ont été élaborées pour caractériser cette matrice avant et au cours du vieillissement.

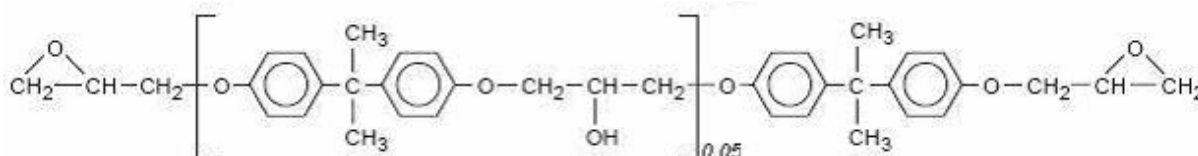
Parallèlement, on a disposé d'une autre matrice époxyde, DGEBA-DDS, dont la composition chimique est plus simple que la matrice DGEBA-TGAP-DDS. Elle sera utile pour l'étude de l'effet de l'oxydation sur propriétés mécaniques.

1. Structure des matrices

1.1. Matrice DGEBA-DDS

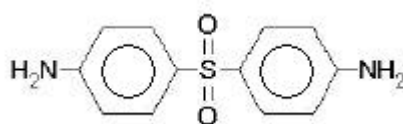
Le prépolymère utilisé est commercialisé par Sigma Aldrich sous la dénomination DER 332. Ce produit a un équivalent époxy de 178, ce qui correspond à une masse molaire moyenne de 356g/mol et à un degré de polymérisation de 0,05.

◆ DGEBA-0.05 :



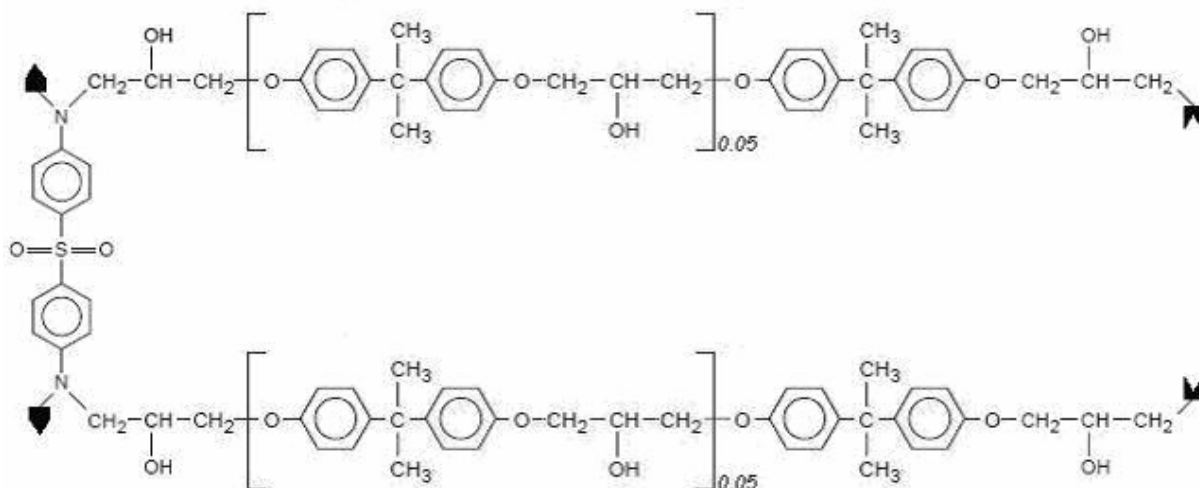
M=356g/mol

- ◆ Le durcisseur est le diamino diphenyle sulfone (DDS) :



$$M=248\text{g/mol}$$

Une réaction stoechiométrique exige 2 moles de DGEBA pour une mole de DDS, soit l'unité constitutive répétitive (U.C.R.) suivante :

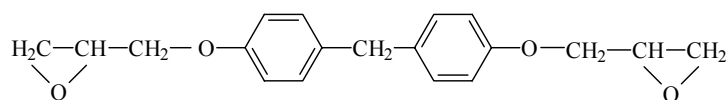


$$M_{UCR}=960\text{g/mol}$$

1.2. Matrice DGEBF-TGAP-DDS

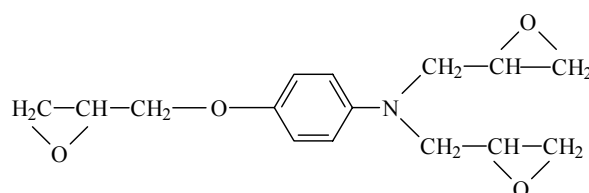
La matrice DGEBF-TGAP-DDS est constituée d'un mélange de prépolymères époxy aromatiques (triglycidyle amino phénol/diglycile de bisphénol F) réticulés par une diamine aromatique, la diamino diphenyle sulfone, et d'un polymère thermoplastique et le polyether sulfone pour améliorer la résistance aux chocs :

- ◆ 30% de monomère diépoxyde DGEBF



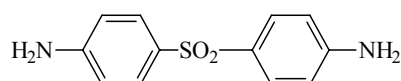
$$M=312\text{ g/mol}$$

- ◆ 20% de monomère triépoxyde TGAP



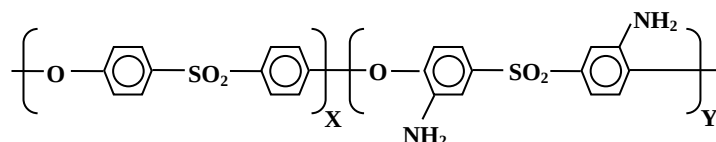
$$M=277\text{ g/mol}$$

- ◆ 10% d'agent réticulant DDS



M=248 g/mol

- ◆ 30% d'un polymère thermoplastique, un polyethersulfone.



2. Elaboration

2.1. Matrice DGEBA-DDS

La procédure suivante a été mise au point pour l'élaboration des plaques de matrice :

- ◆ Préchauffage du moule à 170°C,
- ◆ Chauffage de la résine DGEBA à 70°C,
- ◆ Dégazage du pré polymère à 150°C pendant 5 minutes,
- ◆ Mélange de la DGEBA (14,84 g) et de la DDS (5,16 g) dans un bain d'huile à 150°C pendant 5 min,
- ◆ Dégazage du mélange pendant 25 min à 150°C,
- ◆ Coulée de la plaque,
- ◆ Traitement thermique : cuisson de la pièce à 170°C pendant 1h puis à 210°C pendant 2h.

2.2. Stratifiés composites

Les composites sont fournis par le CCR d'EADS (Corporate Research Center du groupe European Aeronautic Defence and Space) à Suresnes. Les plis unidirectionnels (UD) sont assemblés selon diverses orientations pour composer des plaques.

Le cycle de polymérisation a été optimisé pour les besoins d'une application supersonique qui nécessite un matériau stable donc complètement polymérisé pour éviter toute évolution des propriétés en cours d'utilisation. Afin d'obtenir un taux résiduel de polymérisation minimum associé à une température de transition vitreuse élevée, un cycle de post-cuisson a été appliqué après le cycle de polymérisation habituellement utilisé.

Le cycle finalement retenu est décrit par la Figure III-1, il comprend une première phase de gélification de 3 heures à 150°C suivie d'une phase de polymérisation de 2 heures à

180°C. Les vitesses de montée et de refroidissement sont de 2°C/mn. Une pression de 7 bars est appliquée dès le début du cycle jusqu'au retour à la température ambiante. Le cycle de post-cuisson est défini par une montée à 3°C/min jusqu'à 210°C, suivie d'un maintien de la température pendant 2 heures à 210°C et d'une descente à 3°C/min jusqu'à la température ambiante.

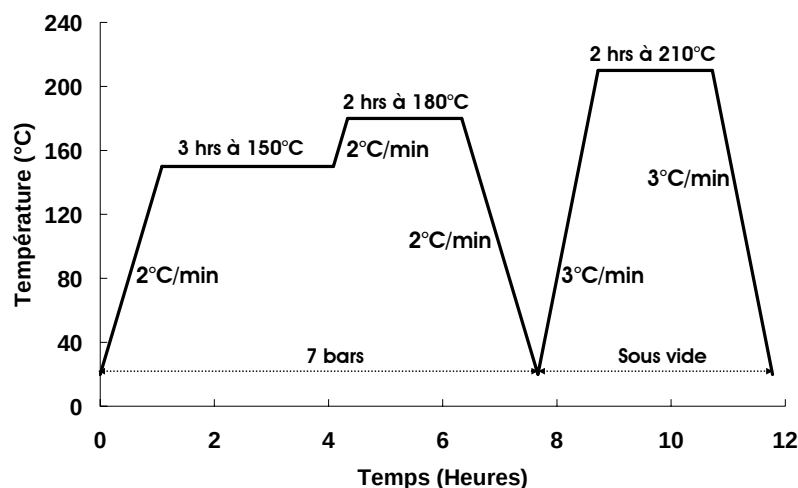


Figure III-1 : Cycle de polymérisation

Trois stratifiés simples : UD ou $[0_8]$, $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$ ont été élaborés en suivant ce mode opératoire. La direction des fibres est repérée par l'angle « θ » qu'elles font avec l'axe X. La direction dite à « 0 » correspond à des plis dont les fibres sont parallèles à la direction X (Figure III-2). Chaque pli a une épaisseur de 130 μm .

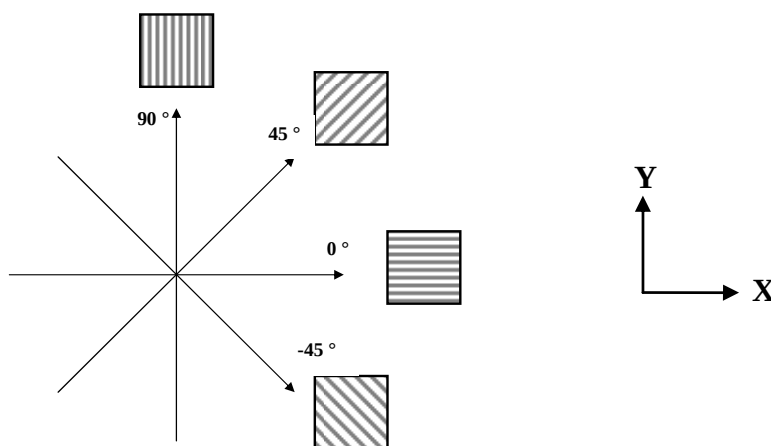


Figure III-2 : Notation de caractérisation de l'orientation des plis

Empilement	Nombre de plis	Epaisseur e (mm)
UD ou $[0_8]$	8	1,04
$[0_3/90_3]_s$	12	1,56
$[45_3/-45_3]_s$	12	1,56

Tableau III-2 : Caractéristiques des différents stratifiés

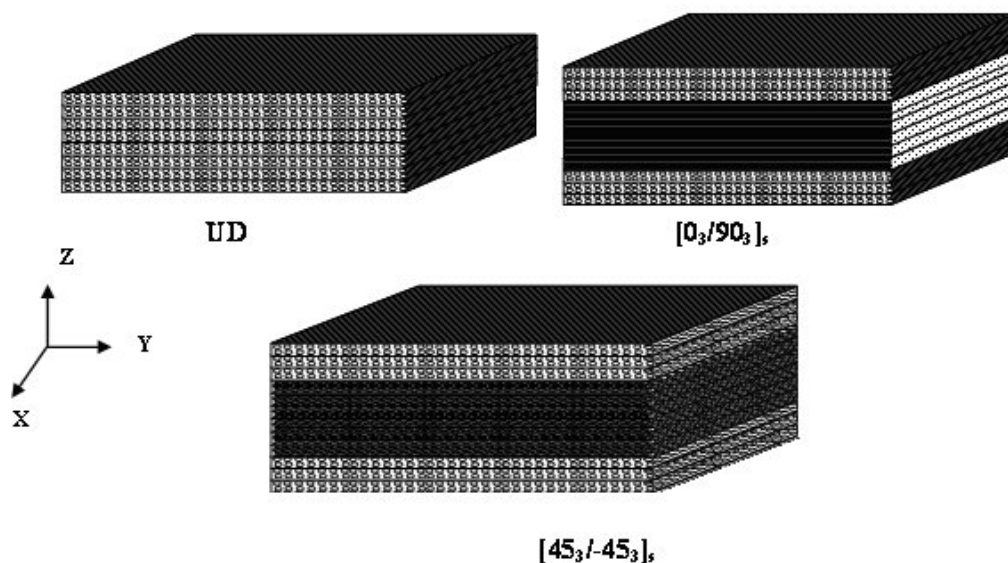


Figure III-3 : Schématisation des différents stratifiés

3. Caractérisation initiale

La mesure de la température de transition vitreuse permet de déterminer si la réticulation est bien achevée à 100%. Dans le cas de la matrice DGEBA-DDS, la mesure de la température de transition vitreuse a permis, par étapes successives, d'obtenir le protocole de mélange et le traitement thermique nécessaire pour atteindre la valeur de $T_{g\infty}$ (200°C) correspondant à 100% de réticulation.

Pour les échantillons oxydés de façon homogène, une diminution de la température de transition vitreuse permet de quantifier les conséquences des coupures de chaînes sur la densité de réticulation. Une augmentation de T_g sera attribuée à une réticulation induite par l'oxydation.

3.1. Température de transition vitreuse (T_g) initiale

3.1.1. Analyse Calorimétrique différentielle

Pour la matrice DGEBA-DDS, les mesures ont été réalisées sur un échantillon de 15mg sur la DSC Q10 de TA Instruments, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min de 30°C à 230°C. La température de transition vitreuse initiale est légèrement supérieure à 200°C (Figure III-4).

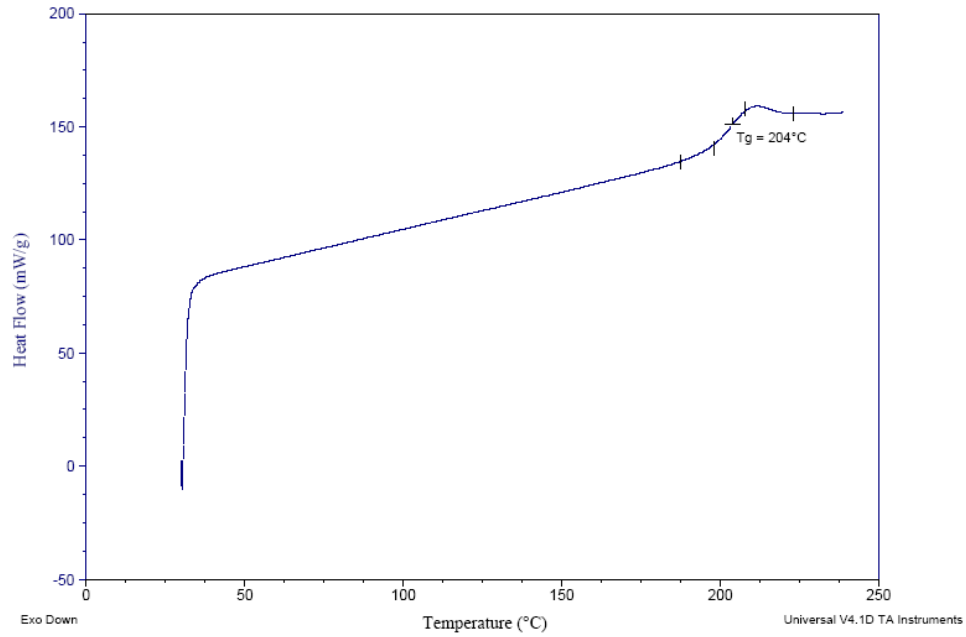


Figure III-4 : Analyse Calorimétrique Différentielle d'une plaque de matrice DGEBA-DDS ($T_g = 204 \pm 2^\circ\text{C}$)

3.1.2. Viscoélasticimétrie

Pour la matrice DGEBA-TGAP-DDS, des essais de viscoélasticimétrie ont été réalisés sur le torsiomètre RHEOMETRICS RDA III en imposant une fréquence de 1Hz et une déformation de 0,2% et avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les échantillons sont de $40 \times 10 \times 2$ mm. Un exemple de spectre est donné sur la figure suivante (Figure III-5).

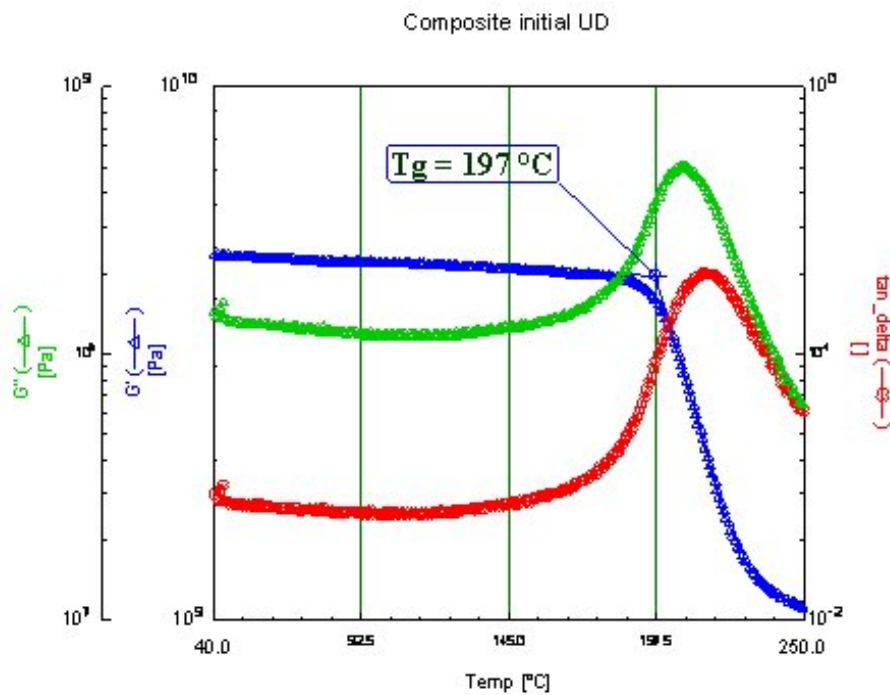


Figure III-5 : Evolution de G' , G'' et $\tan(\Delta)$ en fonction de la température (échelle log).

En viscoélasticimétrie, la T_g est traditionnellement déterminée en considérant le maximum du pic d'amortissement, le maximum du pic de G'' ou la chute de module G' . En aéronautique, il est convenu de prendre la valeur du chute de G' ou le pied du pic $\tan(\delta)$ afin de conserver les propriétés élastiques conformément au cahier des charges. Alors que dans l'industrie automobile, le maximum de $\tan(\delta)$ est retenu. Pour cette étude, la chute du module de G' a été choisie car elle donne la valeur la plus faible de la T_g . La température maximale imposée en vieillissement sera toujours inférieure à cette valeur (Tableau III-3).

3.1.3. Résultats

La température de transition vitreuse des trois stratifiés après élaboration est du même ordre de grandeur que la température de transition vitreuse de la matrice seule conformément aux cahiers des charges d'EADS (Tableau III-3). En effet, la T_g mesurée par des études antérieures (EADS) est comprise entre 200°C et 210°C selon le lot de fabrication des plaques. Des essais par viscoléasticimétrie effectués par EADS ont permis de déterminer la température de transition vitreuse égale à 217°C au maximum du pic d'amortissement et à 207°C à la chute du module G' . La température maximale de vieillissement (180°C) a été choisie afin d'accélérer le processus d'oxydation. Elle est très supérieure à la température maximale de mise en service (120°C) mais inférieure à la T_g .

Stratifié	T_g (°C)
DGEBA-DDS	204 ± 2
DGEBA-TGAP-DDS	190 ± 3
UD ou $[0_8]$	190 ± 3
$[0_3/90_3]_s$	191 ± 3
$[45_3/-45_3]_s$	192 ± 3

Tableau III-3 : Température de transition vitreuse (T_g) initiale en °C.

3.2. Analyse spectrophotométrie infrarouge (IR)

L'analyse spectrophotométrie IR d'un film mince de DGEBA-DDS (environ 40µm) permet la caractérisation physico-chimique initiale de la matrice (Figure III-6). Les essais ont été réalisés sur FTIR Bruker IFS 28, en transmission. Il s'agit de calculer les concentrations initiales en produits d'oxydation i.e. comportant des groupes CO. En effet, la fabrication des plaques induit une oxydation initiale. L'utilisation de la loi de Beer Lambert (Eq. (III.1)) permet de relier la concentration à la densité optique (DO) :

$$DO = \epsilon \cdot e \cdot C \quad (III.1)$$

" ϵ " est le coefficient d'extinction molaire, il vaut $400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le groupement C=O
 "e" est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et C est la concentration (mol.l^{-1}).

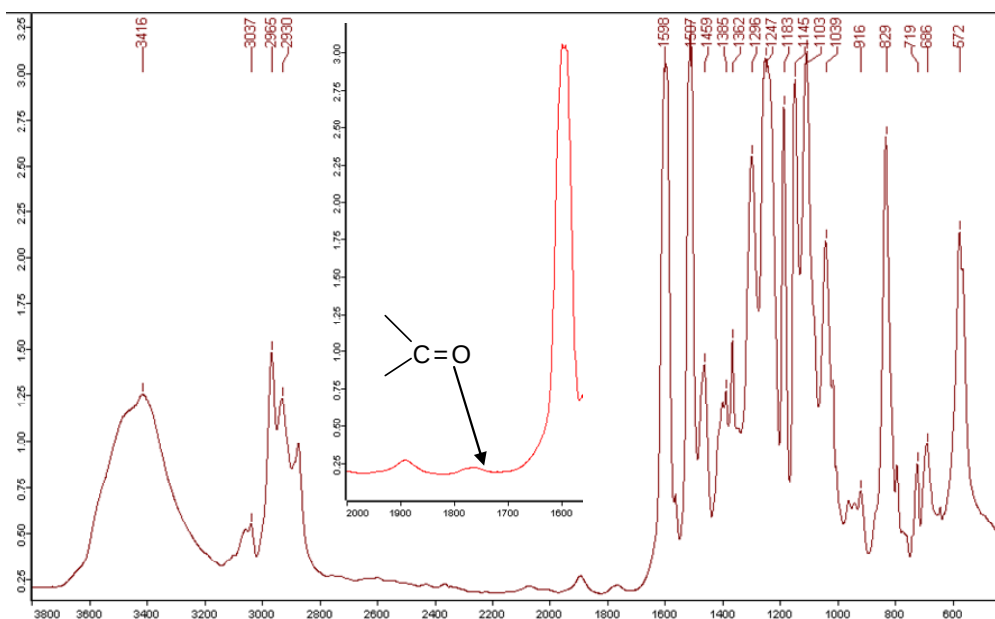


Figure III-6 : Spectre infrarouge initial

La concentration initiale des groupes C=O de films témoins ($45\mu\text{m}$) avant oxydation est de $0,11 \text{ mol/l}$. Par spectrophotométrie IR ATR (Réflexion Totale Atténuée), nous mesurons la densité optique du pic des C=O à 1720 cm^{-1} des éprouvettes haltère de $0,7 \text{ mm}$ d'épaisseur. Nous avons ensuite calculé les concentrations en produits d'oxydation (Q). La concentration initiale en surface est égale à $0,10 \text{ mol/l}$.

3.3. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice

Des essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes de matrice vierge, ont été mis en place pour déterminer les caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture en fonction de la température d'essai. La vitesse de déplacement de la traverse est de 2 mm/min .

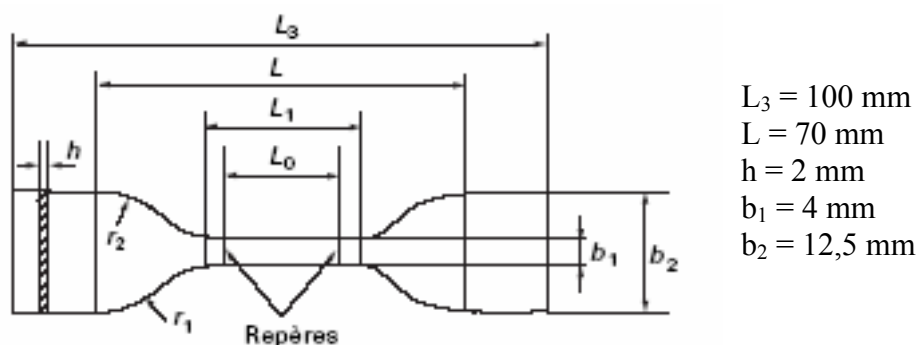


Figure III-7 : Géométries des éprouvettes de traction (ISO 527-2 (type 5A)) de DGE BF-TGAP-DDS

Ces essais ont été réalisés à différentes températures (23°C, 60°C, 80°C, 120°C et 150°C) et 45% HR sur une machine de traction INSTRON 4500 équipée d'une cellule de force de capacité 1kN et d'un extensomètre dynamique INSTRON modèle 2620-103.

Les géométries et dimensions des éprouvettes découpées au jet d'eau spécialement pour ces essais sont rappelées par la Figure III-7 et la Figure III-8.

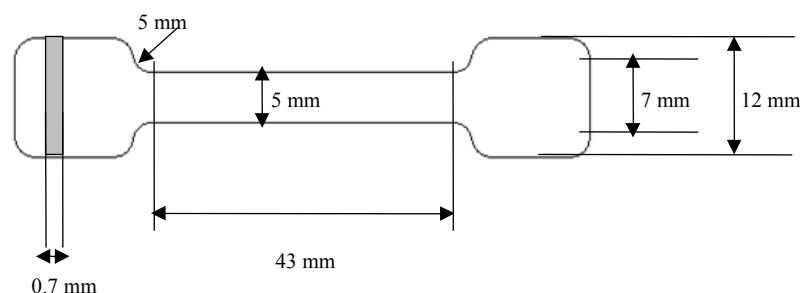


Figure III-8 : Géométries des éprouvettes de traction (DGEBA-DDS)

Le maintien des éprouvettes se fait par l'intermédiaire de mors mécaniques et leur mise en température se fait grâce à un four ventilé.

Une courbe type est donnée par la figure III-9.

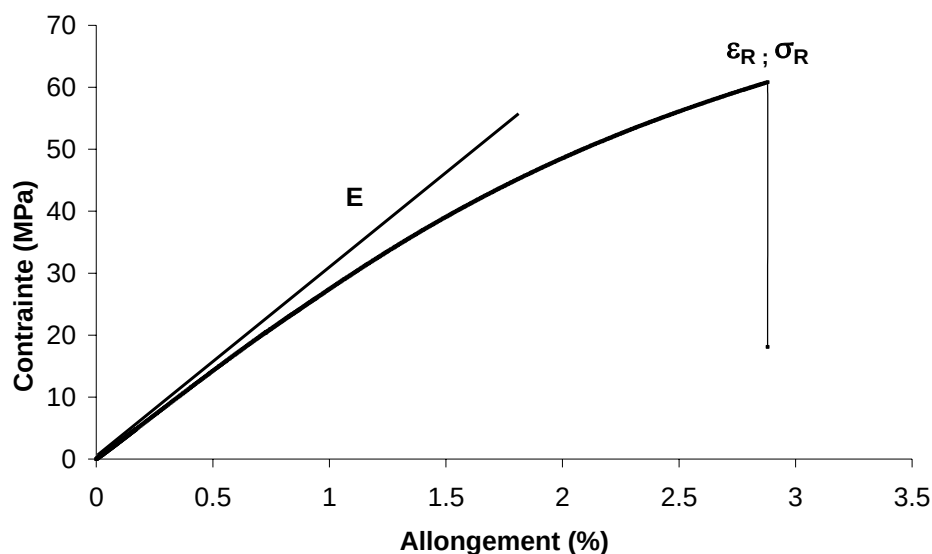


Figure III-9 : Essais de traction à 23°C sur éprouvettes de matrice (DGEBA-TGAP-DDS) vierge

Les éprouvettes DGEBA-DDS ont une épaisseur de 0,7 mm et sont très fragiles aux forts taux d'oxydation. Le montage de l'extensomètre n'est plus possible au delà de 610 heures de vieillissement. Nous avons donc comparé les courbes "contrainte - déformation" avec et sans extensomètre sur 6 éprouvettes non vieilles (Figure III-10). Toutes mesures confondues, l'écart type est de 205 MPa sur la valeur du module ($E_{moy}=3080$ MPa) et 0,4 % sur l'allongement à la rupture ϵ_R .

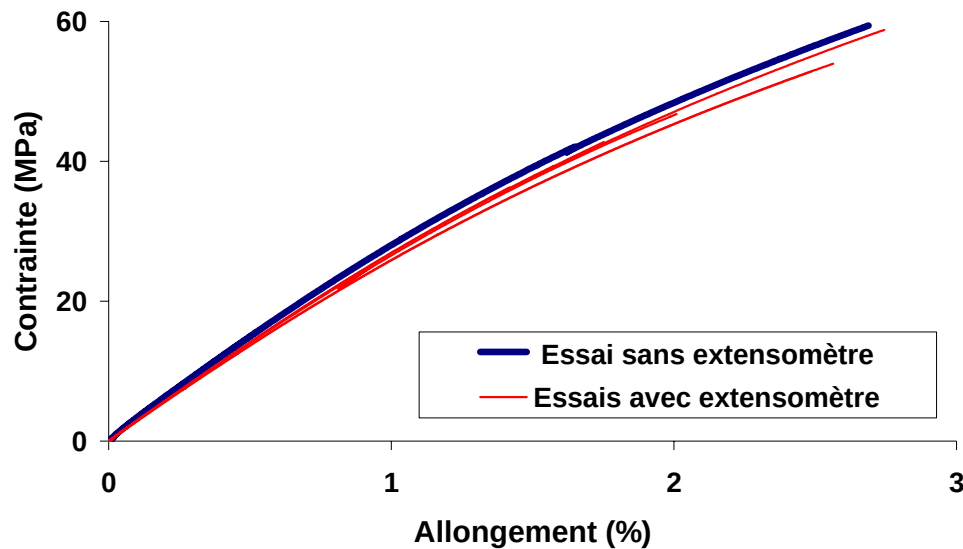


Figure III-10 : Comparaison sur essais de traction avec et sans extensomètre sur éprouvettes de matrice (DGEBA- DDS) non vieilles

3.4. Caractérisation des propriétés élastiques du composite

Les caractéristiques élastiques du pli unidirectionnel ont été déterminées par le LMT de Cachan et rapportées dans la thèse de Rouquié [22]. Elles proviennent d'essais effectués à 20°C sur des drapages $[0_8]$, $[45/-45]_{2s}$ et $[0_3/90_3]_s$ et sont détaillées dans le tableau III-5. Les valeurs calculées des constantes des différents stratifiés sont également présentées dans ce même tableau.

Pli UD	E_{11} (GPa)	E_{22} (GPa)	E_{12} (GPa)	ν_{12}
	157	8,5	5	0,29
	E_{XX} (GPa)	E_{YY} (GPa)	E_{XY} (GPa)	ν_{XY}
$[0_3/90_3]_s$	83	83	5	0,03
$[45_3/-45_3]_s$	18	18	40,3	0,8

Tableau III-4 : Caractéristiques élastiques du pli et des stratifiés

3.5. Ténacité initiale de la matrice

Caractériser la ténacité des matériaux nécessite la détermination sur éprouvettes entaillées des caractéristiques intrinsèques indépendantes de la géométrie de l'éprouvette et de la charge appliquée. La rupture est un mode de défaillance gouverné par la fissuration : pour qu'une rupture se produise, il est nécessaire qu'une fissure soit amorcée puis propagée.

La distribution géométrique des contraintes en tête d'une fissure effilée (rayon tendant vers zéro) est la même quel que soit le chargement en mode I. Leur intensité est proportionnelle à K_I appelé facteur d'intensité de contrainte (exprimé en $Pa\sqrt{m}$) et qui

dépend de la géométrie de la fissure et de la contrainte globale appliquée (calculée en l'absence d'entaille) (Eq. (III.2)).

$$K_I^2 = \sigma^2 Y^2 a \quad (III.2)$$

"Y" est un facteur de correction géométrique tenant compte de la largeur finie de l'éprouvette, "a" la longueur de la fissure et " σ " la contrainte globale appliquée.

La fissure se produit lorsque K_I atteint une valeur critique $K_{I,c}$ qui est, comme $G_{I,c}$, une caractéristique intrinsèque du matériau. En pratique, la valeur de $K_{I,c}$ (Eq. (III.3)) est déterminée à partir de la charge à l'amorçage " F_c ", c'est à dire au début de l'extension de la fissure, de la largeur " w ", de l'épaisseur " b " de l'éprouvette, et de la longueur de fissure " a ".

$f\left(\frac{a}{w}\right)$ est le facteur d'étalonnage lié à la géométrie [81] .

$$K_{I,c} = \frac{F_c}{b\sqrt{w}} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (\text{MPa.m}^{\frac{1}{2}}) \quad (III.3)$$

L'énergie de restitution $G_{I,c}$ est calculée à partir de $K_{I,c}$ (Eq. (III.4)) [3].

$$G_{I,c} = \frac{(1-X^2) K_{I,c}^2}{E} \quad (\text{J/m}^2) \quad (III.4)$$

Avec $X = \nu$ (coefficient de Poisson) en déformation plane et $X=0$ en contrainte plane et E est le module d'Young [82].

Pour un matériau parfaitement fragile, l'absence de déformation plastique en tête de la fissure fait que la structure du matériau et sa résistance à la fissuration n'évoluent pas au cours de la propagation. La ténacité du matériau peut alors être représentée par un paramètre critique unique (K_c ou G_c).

L'étude mise en place concerne des matériaux thermodurcissables linéaires élastiques sollicités en mode I. Les essais sont conduits sur deux types d'éprouvettes :

◆ *Des éprouvettes de flexion à entaille latérale (essais de flexion 3 points) :*

Dans ce cas, compte tenu des dimensions des éprouvettes et de l'allure des courbes de flexion (Cf. 3.5.1), on se place dans un état de déformation plane. La valeur du $G_{I,c}$ est calculé en utilisant le coefficient de poisson, le module d'élasticité, les dimensions des éprouvettes et le $K_{I,c}$.

◆ *Des éprouvettes de traction :*

Dans ce cas, compte tenu de la faiblesse des épaisseurs des éprouvettes et de l'allure linéaire des courbes de traction (Cf. 3.5.2), on se place dans un état de contrainte plane. La valeur du $G_{I,c}$ est déduite à partir du $K_{I,c}$ moyennant la valeur du module d'élasticité et les

dimensions des éprouvettes. Les mêmes calculs seront valables dans le cas des éprouvettes vieillis.

3.5.1. Essais de flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points sont mis en place pour des éprouvettes épaisses (4mm et 2 mm), afin d'étudier la ténacité de la matrice non oxydée, en suivant les recommandations définies dans les normes ISO 13586 et ASTM D 5045 [83]. Ces normes déterminent la géométrie des éprouvettes, les règles d'entaille et de pré fissuration nécessaires à l'évaluation expérimentale de $K_{I,c}$ et $G_{I,c}$ de la matrice [84, 74].

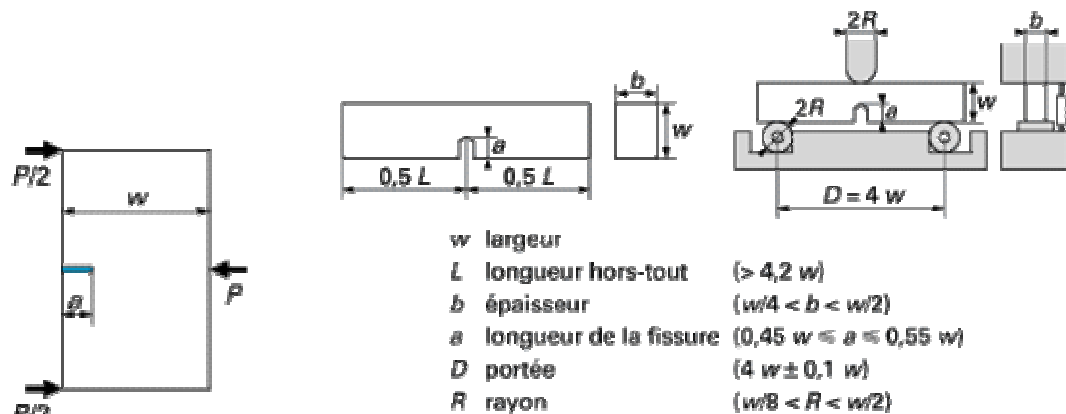


Figure III-11: Epruvettes de flexion à entaille latérale (SENB) (ISO 13586)

Les géométries et dimensions préconisées par la norme ISO 13586 sont rappelées par la Figure III-11. Il convient en particulier de vérifier que la longueur de fissure "a" se situe dans un intervalle compris entre 0,45 et 0,55 fois la largeur w des éprouvettes d'essai, cette dernière étant égale à deux fois leur épaisseur "b". Sachant que les éprouvettes sont, en pratique, prélevées dans des plaques d'épaisseur de 2 à 6 mm, il apparaît que les dimensions recommandées sont très faibles, générant par là même une mise en œuvre délicate des essais et en particulier la réalisation des entailles.

Il est conseillé d'usiner une entaille effilée dans l'éprouvette grâce à un fil diamanté. Elle est ensuite prolongée par une fissure générée par une lame de rasoir. Cette étape de la préparation de l'éprouvette est la plus difficile. Selon les normes il est conseillé de faire une fissure de longueur supérieure à 3 fois le rayon à fond d'entaille or nous n'atteignons qu'une profondeur de 2 fois ce rayon.

Une machine de traction INSTRON model 4500 a permis la réalisation des essais en suivant le montage défini par la norme ISO 13586. Cette machine étant munie d'un four, permet de réaliser des essais à différentes températures : 23°C, 60°C, 80°C et 120°C.

La vitesse de déplacement de la traverse est de 2 mm/min. Bien que les efforts exercés sur l'échantillon n'excèdent pas 100 Newton, le capteur de force de 1000 Newton a été utilisé. Ce choix est imposé par le poids des accessoires nécessaires au montage en raison du four.

Le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ ont été calculés en utilisant les Equations (Eq. (III.3) et Eq. (III.4)). F_c est l'effort à la rupture et E est le module d'Young, il dépend de la température de l'essai, déterminé à partir des essais de traction réalisés sur matrice vierge et vieillie à différentes températures d'essais et le facteur d'étalonnage est lié à la géométrie $f(\alpha=a/w)$ est donnée par l'équation (Eq. (III.5)) [82]:

$$f(\alpha) = 6\sqrt{\alpha} \frac{1,99 - \alpha(1-\alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1-2\alpha)(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad 0 \leq \alpha = \frac{a}{w} \leq 1 \quad (III.5)$$

Il est égal à 12,57 pour des éprouvettes d'épaisseur 9mm ou 10,65 pour celles de 10mm [3]. Une courbe type est donnée par la figure III-12.

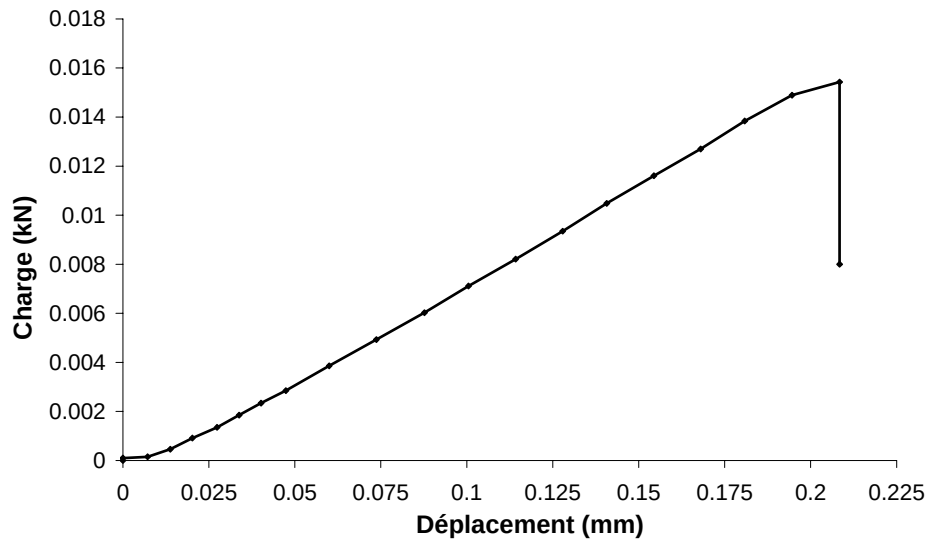


Figure III-12 : Essais de flexion à entaille latérale sur matrice DGEBF-TGAP-DDS vierge (2mm) à 23°C

Le Tableau III-5 et la Figure III-13 résument les résultats des essais effectués sur des éprouvettes de matrice non vieillie de 4 mm d'épaisseur à différentes températures (23°C, 80°C et 120°C).

Température de l'essai	$K_{I,c}$ (MPa m ^{1/2})		$G_{I,c}$ (J/m ²)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
23°C	0,96	0,17	257	93
80°C	0,75	0,16	210	90
120°C	0,89	0,10	301	68

Tableau III-5 : Essais de ténacité (flexion 3 points) sur matrice DGEBF-TGAP-DDS non vieillie (épaisseur 4mm)

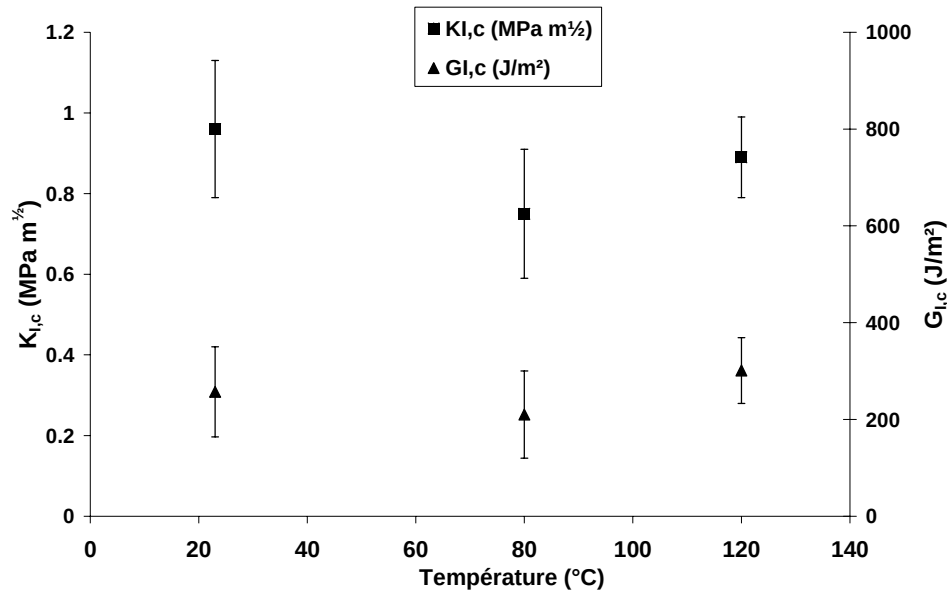


Figure III-13: Evolution de $K_{I,c}$ (MPa m^{1/2}) et $G_{I,c}$ (J/m²) en fonction de la température sur matrice DGBEF-TGAP-DDS non vieillie (épaisseur 4mm)

3.5.2. Essais de traction

L'oxydation est un phénomène superficiel. Mesurer la ténacité du matériau oxydée requiert des conditions d'oxydation homogène, c'est-à-dire une épaisseur modérée (≤ 1 mm) des éprouvettes. Une étude spécifique a donc été mise en place pour déterminer l'effet de la variation d'épaisseur sur la ténacité d'éprouvettes de matrice non oxydée. Trois épaisseurs (0,7 mm, 1 mm et 2 mm) ont été étudiées en suivant les recommandations définies dans les normes ISO 13586 et ASTM D 5045 [83].

Plusieurs essais de traction permettent l'étude de la ténacité et sont donnés par la norme ISO 13586 (Figure III-14). Les essais de traction à entaille latérale SEN(T) ont été choisis pour la simplicité de la mise en place de l'étude expérimentale.

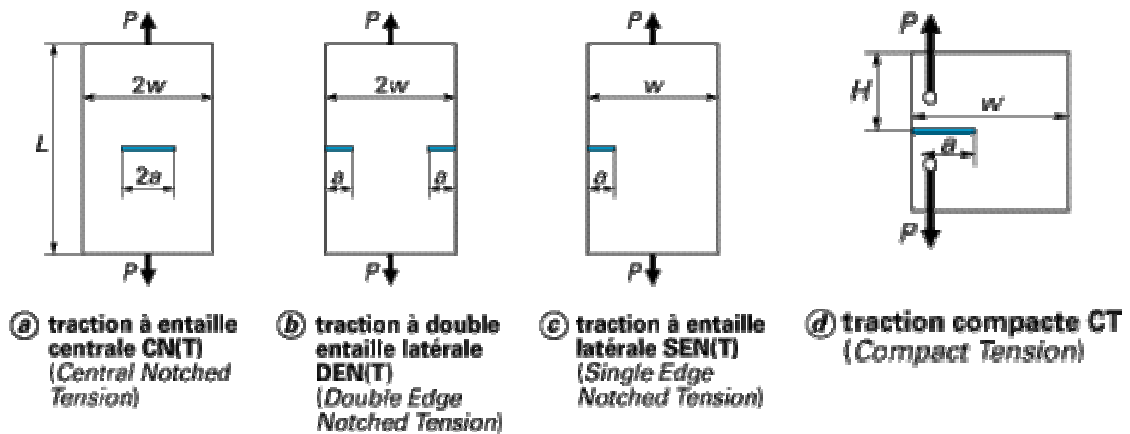


Figure III-14: Différents types d'essais de traction (d'après norme ISO 13586)

Les géométries et dimensions préconisées par l'ISO 13586 sont rappelées par la Figure III-15. La même machine de traction a été utilisée, la vitesse de déplacement de la traverse est de 2 mm/min.

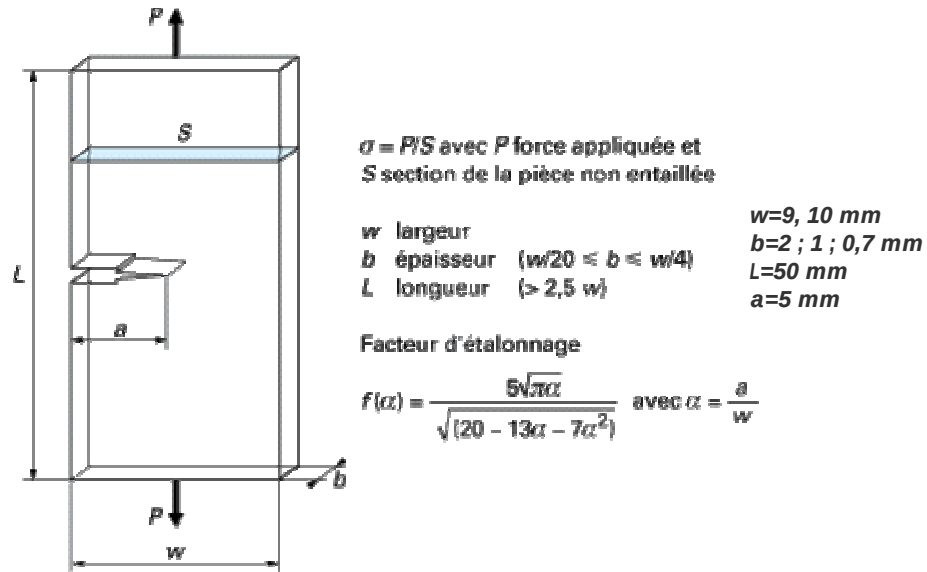


Figure III-15: Géométries des éprouvettes de Traction SEN (T)

La Figure III-16 représente un exemple de courbe de traction sur une éprouvette entaillée de matrice DGEBF-TGAP-DDS, de 0,7 mm d'épaisseur à 23°C. La courbe est linéaire, ce qui conforte le choix de se placer dans le cas de contrainte plane compte tenu des dimensions des éprouvettes.

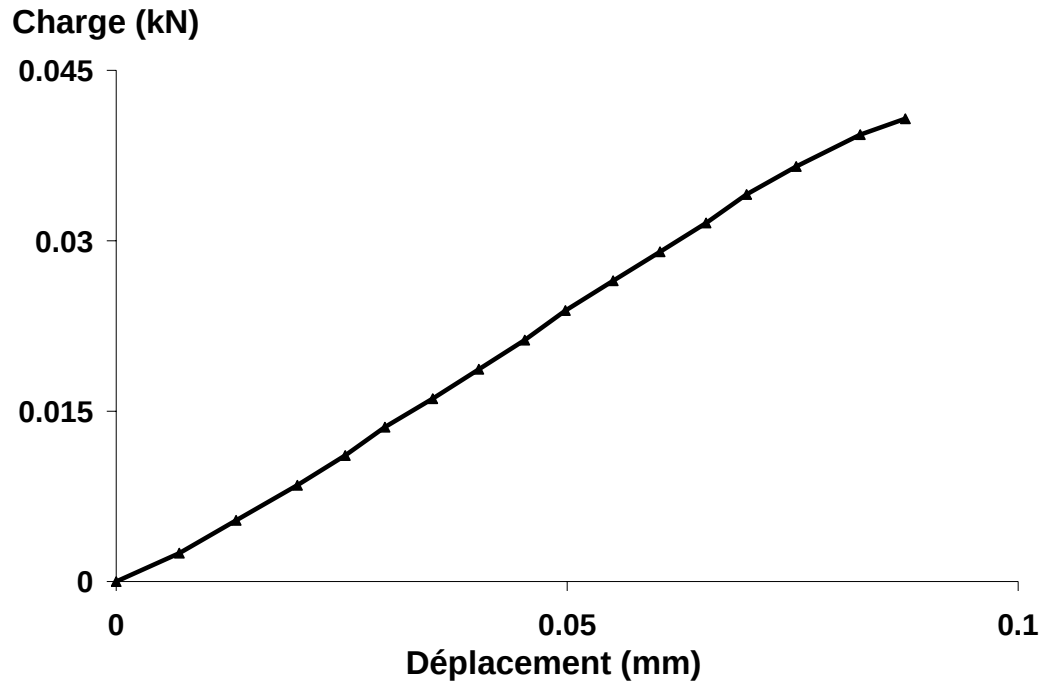


Figure III-16 : Essais de traction sur matrice DGEBF-TGAP-DDS vierge (0,7mm) à 23°C

Le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ ont été calculés en utilisant les équations (Eq. (III.3) et Eq. (III.4)). Le facteur d'étalonnage lié à la géométrie $f(\alpha=a/w)$ est donnée par l'équation (Eq. (III.6)) [86]. Il est égal à 2,03 pour des éprouvettes de largeur 9 mm ou 1,83 pour celles de 10mm.

$$f(\alpha) = \frac{5\sqrt{\pi\alpha}}{\sqrt{(20-13\alpha-7\alpha^2)}} \quad (III.6)$$

Le Tableau III-6 résume les résultats des essais effectués sur des éprouvettes de matrice non vieillie de différentes épaisseurs (0,7 mm, 1 mm et 2 mm) à 23°C.

Epaisseur de l'éprouvette (mm)	$K_{I,c}$ (MPa m ^{1/2})		$G_{I,c}$ (J/m ²)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
2	1,05	0,26	309	143
1	0,93	0,12	238	60
0,7	1,04	0,12	296	70

Tableau III-6 : Ténacité Traction SEN (T) sur matrice DGEBF-TGAP-DDS non vieillie à 23°C

Les valeurs moyennes déterminées expérimentalement lors des essais de traction, à température ambiante, du facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ sont du même ordre de grandeur que les valeurs tirées des essais réalisées en flexion 3 points (Figure III-17 & Figure III-18). Les écarts types sont moins importants dès que l'épaisseur des éprouvettes diminue. Pour les essais de ténacité réalisés sur des éprouvettes de 1 mm et 0,7 mm, les écarts types de $K_{I,c}$ ne dépassent pas 13% de la valeur moyenne. En ce qui concerne $G_{I,c}$, les écarts restent élevés mais acceptables.

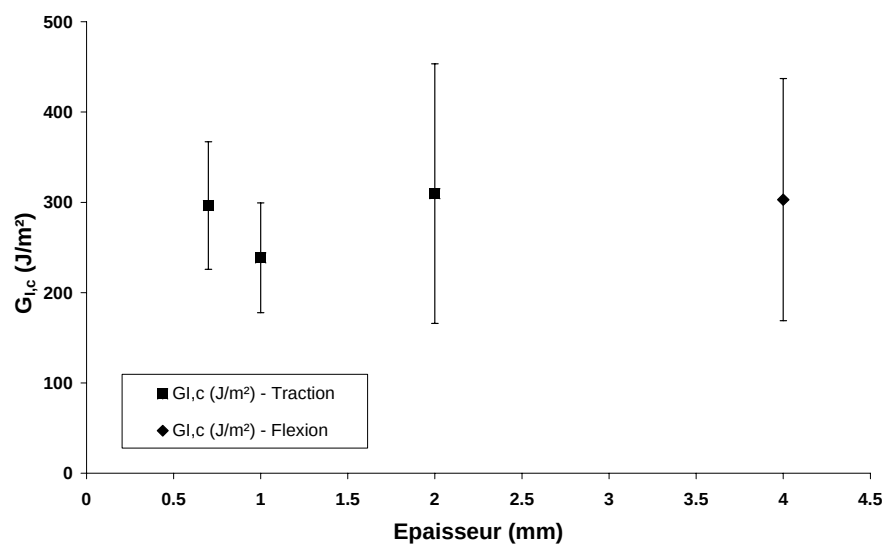


Figure III-17 : $G_{I,c}$ (J/m²) à température ambiante sur matrice (DGEBF-TGAP-DDS) non vieilli

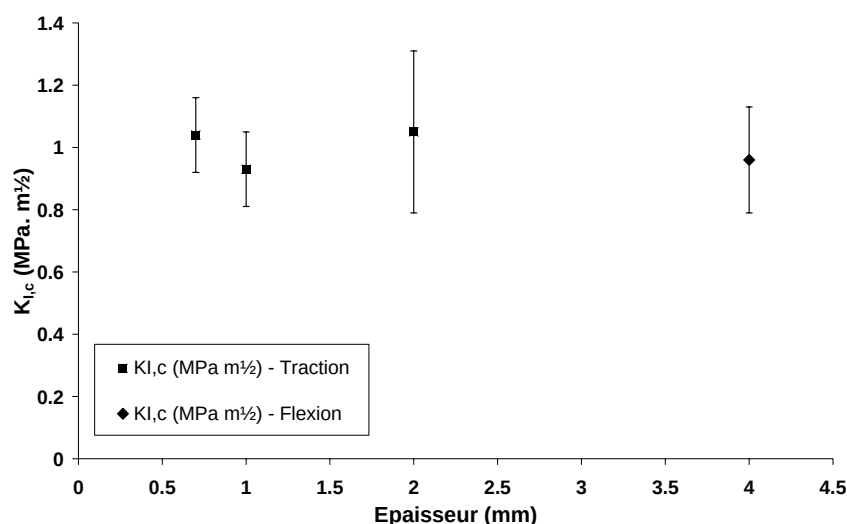


Figure III-18 : $K_{I,C}$ (MPa $m^{1/2}$) à température ambiante sur matrice (DGE BF-TGAP-DDS) non vieillie

L'étude expérimentale montre que l'épaisseur des éprouvettes n'affecte pas la mesure des caractéristiques de ténacité. Le protocole expérimental n'a aucune influence sur les valeurs obtenues. En effet, les valeurs de $K_{I,C}$ mesurées en utilisant les essais de traction sont du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées en flexion.

Les éprouvettes de 0,7 mm d'épaisseur donnent les valeurs de $K_{I,C}$ et $G_{I,C}$ les plus intéressantes, l'écart type est le plus faible parmi les 4 épaisseurs et les valeurs moyennes sont très satisfaisantes et semblent du même ordre de grandeur que les valeurs tirées de la littérature [74, 75, 76, 77, 79].

Par la suite, l'essai de traction sur des éprouvettes minces (1mm et 0,7 mm) sera utilisé pour l'étude de l'effet de l'oxydation sur la ténacité de la matrice.

4. Vieillissement

Afin d'accélérer l'oxydation du matériau, les échantillons ont été vieillies à des températures supérieures à la température de mise en service en cours du vol supersonique (120°C) mais inférieures à la température de transition vitreuse.

Deux types d'essais de vieillissement ont été menés : des essais de vieillissement isotherme et des essais de cyclage thermiques afin d'identifier l'influence de la variation des conditions atmosphériques sur l'oxydation du matériau (UD ou $[0_8]$, $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$).

La matrice époxy-amine est hydrophile et pour éviter des variations de masse parasites, les échantillons sont préalablement conditionnés sous vide à 70°C jusqu'à stabilisation de leur masse. Des essais de vieillissement thermique de la matrice de longue durée (30000 heures) sont aussi mis en place depuis 2001 pour suivre l'évolution de sa perte

de masse. Les échantillons sont parallélépipédiques de dimensions 20X20X1 mm³. Ils sont placés dans une étuve ventilée à 120°C à la pression atmosphérique ($2 \cdot 10^4$ Pa d'O₂).

4.1. Vieillissement isotherme des stratifiés composite

Les échantillons sont placés dans un autoclave qui permet de contrôler la température et la pression partielle d'oxygène. Il permet en outre de faire circuler le gaz d'une manière homogène de telle façon que toutes les faces des échantillons subissent les mêmes effets de vieillissement. Les échantillons sont vieillis en conditions isothermes à une température de 150°C ou 180°C sous deux milieux oxydants : air ou oxygène. Les éprouvettes utilisées pour les essais sont parallélépipédiques de dimensions 20X20Xe mm, l'épaisseur « e » dépend du drapage considéré (Figure III-19).

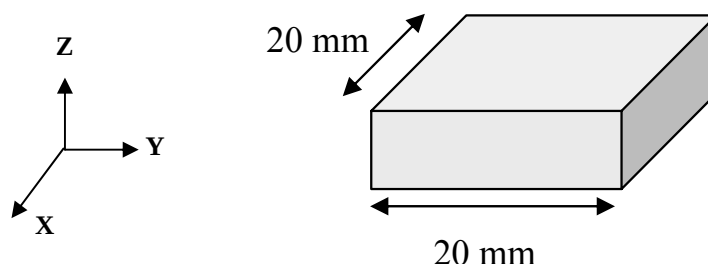


Figure III-19: Géométrie des éprouvettes de vieillissement thermique

Trois conditions atmosphériques différentes sont choisies afin d'identifier l'influence de l'environnement oxydant sur l'endommagement des matériaux et de valider le modèle de simulation numérique. Les essais ont été menés sur une longue durée (de 5000 à 8000 heures) dans les conditions suivantes :

- ◆ 150°C sous 1 bar d'air ($2 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 150°C sous 3 bars d'air ($6 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 150°C sous 3 bars d'oxygène ($3 \cdot 10^5$ Pa d'O₂)
- ◆ 180°C sous 1 bar d'air ($2 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 180°C sous 3 bars d'air ($6 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)

4.2. Cyclage thermique du composite UD

Les essais de cyclage thermique ont été réalisés dans un four MEMMERT contrôlé en température par le logiciel CELCIUS 2000. Le matériel dont nous avons disposé ne nous permet pas d'imposer des variations de températures en dessous de 20°C. Le cyclage

thermique imposé est triangulaire, les températures maximale et minimale étant respectivement de 180°C et à 50°C avec des vitesses de chauffage et refroidissement de 1,25°C/min. Un palier de 5 minutes à 180°C et 50°C est rajouté à chaque cycle dont la durée totale est de 250 minutes. Les éprouvettes utilisées pour les essais de cyclage thermique sont de dimensions 25X35 mm², l'épaisseur e dépend du drapage considéré (Figure III-20).

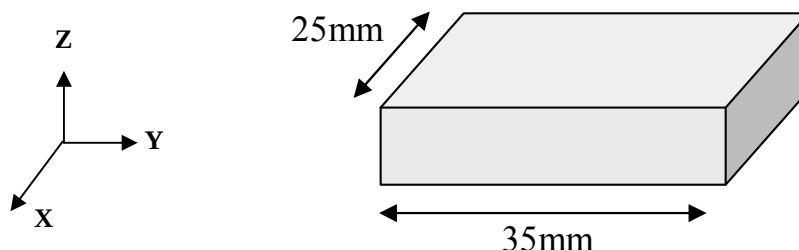


Figure III-20 : Géométrie des éprouvettes de cyclage thermique

Le matériel dont nous avons disposé, est équipé d'un capteur qui permet de vérifier la température de commande à l'intérieur du four. Pour valider notre démarche, il fallait que la température soit homogène dans tout l'échantillon au cours du cyclage.

On a donc utilisé l'équation de la chaleur (Eq. (III.7)) en une seule dimension pour calculer la température au cœur de l'échantillon de l'échantillon.

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{III.7})$$

"λ" est la conductivité thermique.

"ρ" est la masse volumique.

"c" est la capacité thermique.

La solution générale de l'équation de la chaleur est donnée par la l'équation (III.8).

$$T(x, t) = T_0 \sqrt{\frac{\rho c}{4\pi\lambda t}} \exp\left(-\frac{\rho c(x - x_0)^2}{4\lambda t}\right) \quad (\text{III.8})$$

"T₀" est la température sur les faces de l'échantillon.

Les paramètres de l'équation de la chaleur sont donnés dans le tableau III-7 dans le cas de la matrice époxy [85].

ρ (kg m ⁻³)	C (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)
1300	1500	0,19

Tableau III-7 : différents paramètres de l'équation de la chaleur [85]

Les calculs montrent que le coeur de l'échantillon (de 1 mm d'épaisseur) atteint la température de la face extérieure en 0,1 seconde, autrement dit instantanément. On peut donc

dire qu'au cours du cyclage, tout l'échantillon subit les mêmes variations de température en même temps.

Par ailleurs, d'autres données de cyclage thermiques issues d'une étude menée dans le cadre du projet supersonique au LMPM [22, 86, 87] sur le même type de stratifié UD (carbone/époxy) ont été utilisées pour valider le modèle de simulation. Les essais de cyclage thermique ont été réalisés sous quatre atmosphères : neutre (azote sec et vide) et oxydant (air et oxygène). Deux cycles de température ont été choisis $-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$ [22] et $-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$ [87]. Les éprouvettes utilisées sont de même dimension que celles découpées pour notre étude.

Cette étude présente l'avantage de respecter les conditions de cyclage thermique accéléré recommandé par EADS ($-55/120^{\circ}\text{C}$) et permettra la validation du modèle de simulation numérique de la thermo-oxydation des stratifiés composites exposés à des cycles de températures sous milieu oxydant.

5. Caractérisation du matériau vieilli

Les effets de la thermo-oxydation ont été suivis au moyen de trois outils expérimentaux : la gravimétrie (perte de masse), la microscopie optique (couches oxydées) pour le composite et les essais mécaniques ($G_{I,c}$, $K_{I,c}$) pour étudier les propriétés de matrice oxydée.

5.1. Gravimétrie

La gravimétrie demeure la technique la plus simple à mettre en œuvre pour suivre les effets de la thermo-oxydation. Elle consiste à mesurer l'évolution de la masse M_t d'un échantillon au cours de son vieillissement dans un environnement oxydant.

Dans cette étude, la perte de masse sera exprimée par le rapport $(m_t - m_0/m_0)$ où m_0 est la masse initiale de l'échantillon. La mesure de la masse m_t est réalisée de manière discontinue, après retrait de l'échantillon de son enceinte de vieillissement, avec une balance analytique METTLER dont la précision relative est de 10^{-4} . Aussitôt la pesée terminée, les échantillons sont replacés dans les autoclaves.

5.2. Observations par microscopie optique

Parallèlement aux mesures de perte de masse, des observations microscopiques de la couche oxydée ont eu lieu. Des coupes micrométriques de l'échantillon vieilli ont été

réalisées, après enrobage avec une résine acrylique, à l'aide d'une scie à fil diamanté. L'épaisseur de couche oxydée est mesurée sur des coupes observées au microscope optique à l'aide du logiciel d'analyse d'images ARCHIMED OLYMPUS.

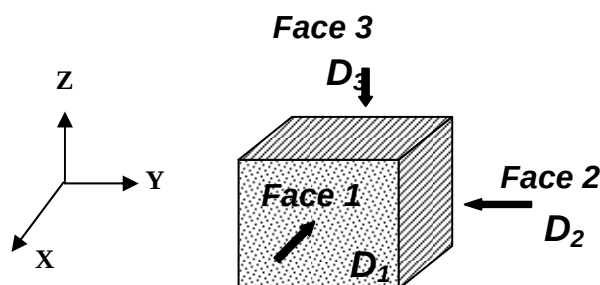


Figure III-21: Différentes face sur un échantillon de composite UD

Le coefficient de diffusion varie selon l'orientation des fibres. Pour les 3 types de stratifiés étudiés, trois coefficients de diffusion de l'oxygène D_1 , D_2 et D_3 , sont considérés selon les différentes orientations des fibres, sur les faces 1, 2 et 3 correspondantes (Figure III-21). Trois épaisseurs de couches oxydées ECO_1 , ECO_2 , ECO_3 , sont aussi considérées sur les faces 1, 2 et 3 correspondantes (Figure III-22).

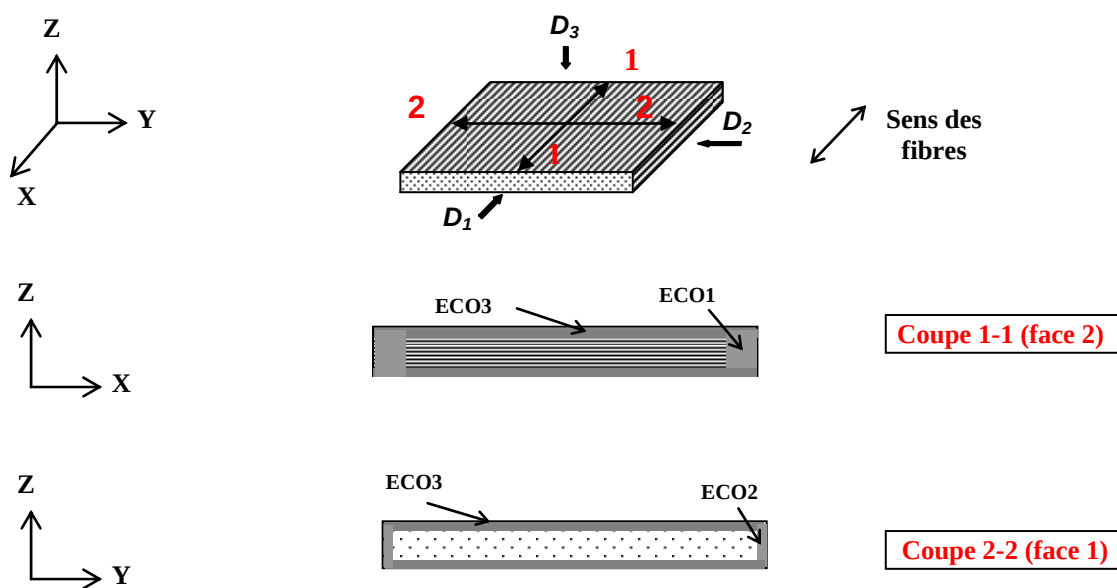


Figure III-22: Epaisseurs des couches oxydées sur un échantillon d'UD

L'orientation des fibres dans le composite UD est identique sur les faces 2 et 3 et différente de celle de la face 1. Nous considérons alors D_1 dans la direction parallèle aux fibres, D_2 dans la direction transverse à l'épaisseur et D_3 dans la direction transverse aux fibres et aux plis unidirectionnels (Figure III-22).

Le stratifié $[0_3/90_3]_s$ étudié est composé de 3 plis à 0° , 6 plis à 90° et 3 plis à 0° superposés. Les mêmes notations sont conservées pour les coefficients de diffusion : D_1 dans la direction parallèle aux fibres, D_2 et D_3 dans la direction transverse aux fibres ainsi les

même notations pour les épaisseurs de couches oxydées ECO_1 , respectivement à D_1 , ECO_2 respectivement à D_2 et ECO_3 respectivement à D_3 (Figure III-23).

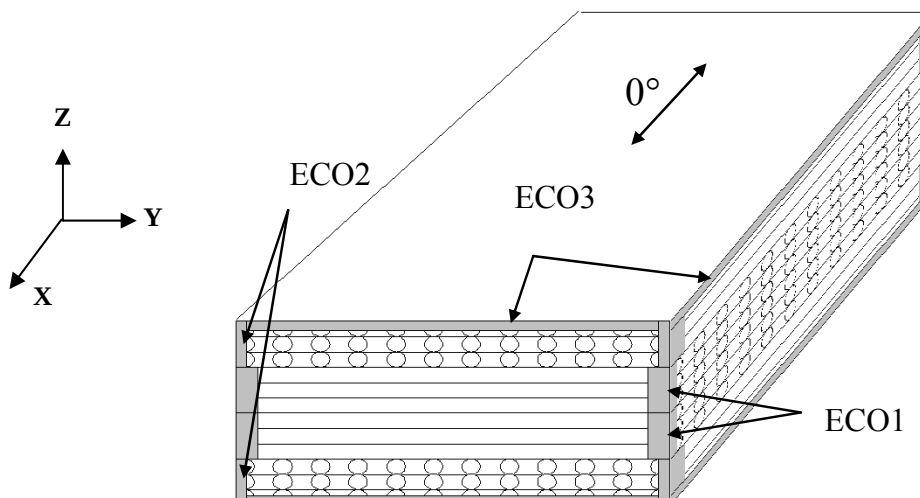


Figure III-23: Epaisseurs des couches oxydées sur un échantillon du $[03/903]_s$

Le stratifié $[45_3/-45_3]_s$ étudié est composé de 3 plis à 45° , 6 plis à -45° et 3 plis à 45° superposés. On considère deux coefficients de diffusion : D_{45} et D_3 sur les 3 faces de l'échantillon. On suppose que la diffusion de l'oxygène est la même dans les directions à 45° et -45° et que par conséquent, un seul coefficient de diffusion est considéré sur les deux faces (Figure III-23).

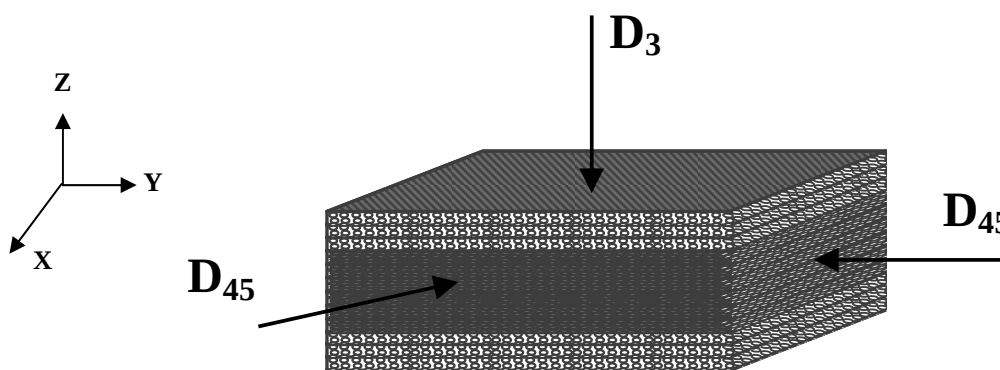


Figure III-24: Coefficients de diffusion sur un échantillon du $[45_3/-45_3]_s$

5.3. Température de transition vitreuse (T_g) du matériau vieilli

La température de transition vitreuse ne peut pas être affectée par l'oxydation qui est un phénomène trop superficiel ($200\mu m$ sur une épaisseur de $2mm$). Néanmoins, des mesures de T_g ont été effectuées pour déterminer l'effet du vieillissement thermique. Elle est déterminée à la chute du module de G' ou par Analyse Calorimétrique Différentielle comme ce fut le cas de la caractérisation initiale.

5.4. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice

Des essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes de matrice oxydée de manière homogène, ont été mis en place pour déterminer les caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture en fonction du vieillissement. La vitesse de déplacement de la traverse est de 2 mm/min. Ils sont réalisés à plusieurs températures (23°C, 60°C, 80°C, 120°C et 150°C).

Ces essais permettent de contrôler une éventuelle évolution des propriétés mécaniques de la matrice en fonction du taux d'oxydation des éprouvettes. Ils seront utiles aussi pour le calcul de l'énergie de propagation des fissures dans le matériau.

Les géométries et dimensions des éprouvettes usinées spécialement pour ces essais, préconisées par la norme ISO 527-2 (type 5A) sont rappelées par la Figure III-7.

5.5. Ténacité de la matrice vieillie

Le but de ces essais est d'établir une évolution éventuelle de la ténacité de la matrice en fonction du taux de concentration des produits d'oxydation. Bien que le phénomène d'oxydation soit superficiel, il est nécessaire de contrôler l'énergie de propagation des fissures dans la partie oxydée.

Afin d'étudier la ténacité en fonction du vieillissement, des éprouvettes de matrice, d'épaisseurs différentes (2 mm et 0,7mm), sont vieilles à des conditions atmosphériques (pression d'oxygène) et de température ajustées de façon à obtenir un vieillissement homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon et à des concentrations de produits d'oxydation souhaitées (0,2 mol/l, 1 mol/l et 4 mol/l)

La ténacité a été déterminée à 4 températures différentes, 20°C, 60°C, 80°C et 120°C (température de service en vol supersonique) par des essais de traction développés pour les éprouvettes vierges.

6. Perméabilité à l'oxygène

Afin de quantifier l'évolution des caractéristiques du composite avec la température, les coefficient de diffusion et de perméabilité de l'oxygène dans la matrice seule et le composite ont été mesurés par des essais à plusieurs température : 23°C, 80°C, 100°C, 120°C.

La mesure des coefficients de diffusion D_1 , D_2 , D_3 sur le matériau composite a nécessité la mise en place d'un montage spécial de diffusion au LIM (Figure III-25). Des échantillons de dimensions 100X100X1 mm³ sont découpés pour déterminer le coefficient de diffusion dans la direction 2, transversale aux fibres (D_2 et D_3).

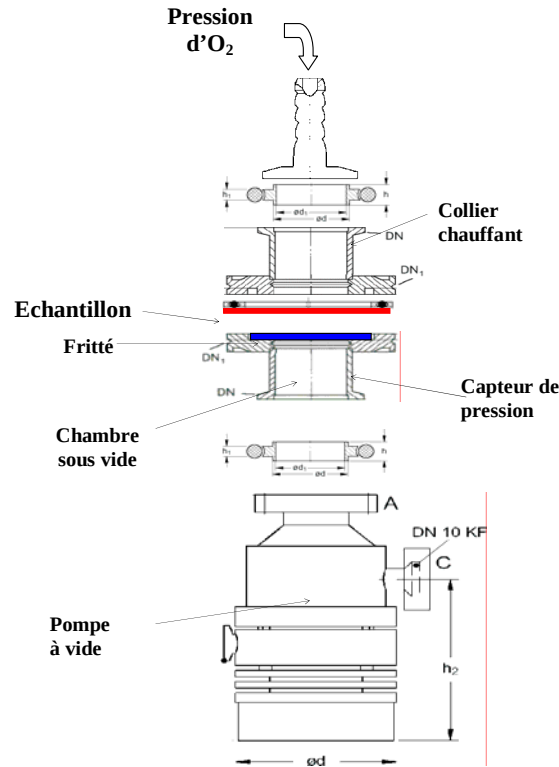


Figure III-25 : Montage de diffusion (LIM)

L'utilisation d'un échantillon mince (1 mm) permet de réduire la durée de l'essai. L'essai se déroule en deux parties : une fois le vide réalisé dans la chambre, le matériau subit une phase de dégazage de quelques heures avant que l'oxygène commence à diffuser (Figure III-25).

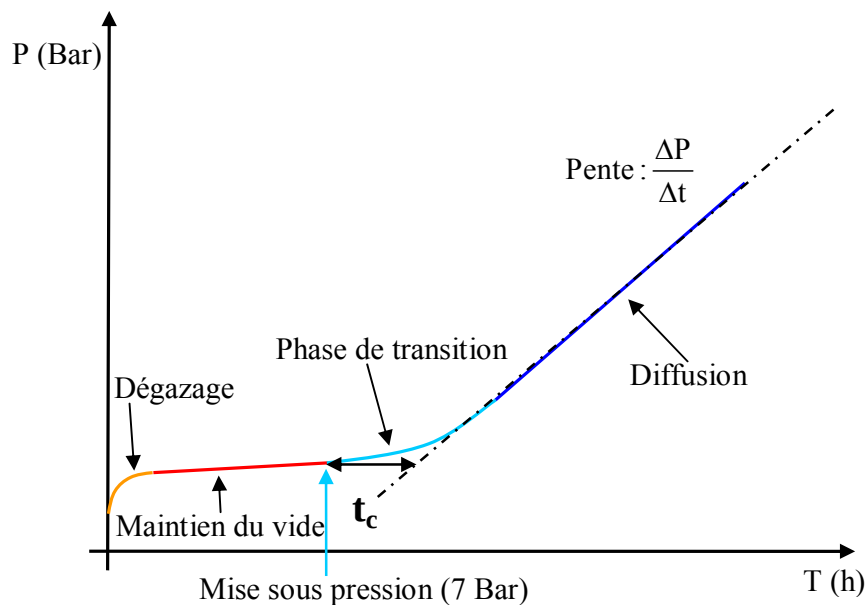


Figure III-26 : Courbe type d'un essai de diffusion

Après 5 heures nécessaires pour l'équilibrage du dispositif, nous soumettons la partie supérieure de l'échantillon à une pression d'oxygène de 7 bars et nous enregistrons en

fonction du temps la variation de pression dans la chambre aval. On observe une phase de transition qui met en évidence un temps critique de diffusion (t_c). La diffusion est alors déduite par un changement de pente plus ou moins important selon le matériau et son épaisseur (Figure III-26).

La diffusivité est déduite en fonction de la valeur de t_c et l'épaisseur de l'échantillon "e" (Eq. (III.9)).

$$D = \frac{e^2}{6 t_c} \quad (III.9)$$

La perméabilité est calculée à partir de la variation de pression $\Delta P/\Delta t$ (Eq. (III.10)).

$$P = \frac{\Delta P}{\Delta t} V \frac{e}{P_a A} \frac{T_0}{T P_0} \quad (III.10)$$

Δp : variation de pression observée (bar)

Δt : temps écoulé (s)

V : volume de l'enceinte en aval de l'échantillon où est mesurée la pression (cm^3)

e : épaisseur de l'échantillon (cm)

p_a : pression d'oxygène appliquée (bar)

A : section de perméabilité (cm^2)

T_0 : température standard (= 273 K)

T : température de l'enceinte (en K)

P_0 : pression standard (= 1,013 bar)

P est alors exprimée en cm^3 (STP) $\text{cm}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$ (STP = conditions standard de température et pression).

La solubilité est déduite à partir de la perméabilité et la diffusivité (Eq.(III.11)), elle est exprimée en cm^3 (STP) $\text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$.

$$S = \frac{P}{D} \quad (III.11)$$

La conversion en unités SI est simple : 1 cm^3 (STP) $\text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ m}^3$ (STP) $\text{m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$.

Pour le composite unidirectionnel, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la direction perpendiculaire aux plis et aux fibres est mesuré. Le coefficient " D_1 " dans la direction parallèle aux fibres est calculé par relation de Kondo [88] :

$$D_1 = \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}} D_2 \quad (III.12)$$

Où V_f est la fraction volumique de fibres dans le composite unidirectionnel.

Chapitre IV

Modélisation numérique de la thermo-oxydation d'un stratifié composite Carbone/Epoxy

1. Modèle diffusion/réaction	82
1.1. Diffusion – Loi de Fick	82
1.2. Cinétique d'oxydation de la matrice	83
1.3. Cinétique d'oxydation du composite unidirectionnel	84
2. Résolution numérique	86
2.1. Changement de variables	86
2.2. Détermination des extremums	87
2.3. Systèmes d'équations différentielles	91
3. Cyclage thermique	94
4. Perte de masse	96
5. Algorithme du programme de simulation	98
6. Conclusion	99

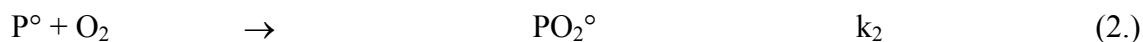
L'objectif de ce chapitre est la construction d'un modèle cinétique qui prédise la distribution des produits d'oxydation et la perte de masse dans chaque direction principale du composite unidirectionnel subissant un vieillissement isotherme ou un cyclage thermique sous différents milieux, neutres ou oxydants en utilisant la perte de masse et l'épaisseur de couche oxydée comme indicateurs de dégradation. L'oxydation sera décrite au moyen d'un modèle fondé sur un schéma standard d'oxydation couplé avec l'équation de diffusion de l'oxygène dans la matrice.

Pour ce faire, l'étude cinétique et la modélisation de la thermo-oxydation du matériau composite sera abordée de la manière suivante :

a) Puisqu'aux températures de vieillissement étudiées, la thermo-oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des matériaux composite à matrice organique (CMO), le modèle devra, en premier temps, être validé pour la matrice seule. Des essais de vieillissement thermique de longue durée de la matrice ont été alors mis en place dès 2001 et ont permis de valider le modèle [9].

b) Ce modèle est progressivement amélioré pour permettre la description complète de la cinétique d'oxydation de la matrice des stratifié composites (UD ou $[0_8]$, $[0_3/90_3]_s$). Par ce modèle, la perte de masse et l'évolution des épaisseurs de couche oxydée au cours du vieillissement thermique isotherme ou d'un cyclage sous différentes atmosphères seront décrits de la manière la plus exacte possible.

Depuis les travaux de Bolland et Gee [52], à la fin des années 40, il est universellement reconnu que la thermo-oxydation des polymères est une réaction en chaîne amorcée par la rupture des liaisons faibles conduisant à la formation des radicaux libres, notés P° réagissant avec O_2 et qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène. Les actes d'amorçage peuvent être très complexes et divers : ils varient suivant la structure chimique du substrat et la température de vieillissement. Par contre l'étape de propagation est toujours composée des deux actes élémentaires suivants :



L'addition de l'oxygène ayant diffusé dans le matériau, sur les radicaux P° est très rapide : la constante de vitesse k_2 est de l'ordre de $10^8 - 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [89]. Elle conduit à la formation de radicaux PO_2° qui sont, à une température assez élevée, suffisamment réactifs pour arracher les atomes d'hydrogène des principaux sites oxydables PH.

La principale source de radicaux P° est la décomposition des espèces les moins stables thermiquement qui sont formées et accumulées dans le milieu réactionnel pendant les premiers instants du vieillissement (acte de propagation (3.)), en l'occurrence les hydroperoxydes POOH. En effet, ces entités possèdent une très faible énergie de dissociation en comparaison avec celle de la plupart des autres liaisons présentes dans un polymère thermostable. Ce qui justifie l'utilisation d'un schéma mécanistique d'oxydation en « *boucle fermée* » [90] dans lequel la réaction d'oxydation produit son propre amorceur : l'hydroperoxyde POOH. Ce schéma est illustré par la Figure IV-1.

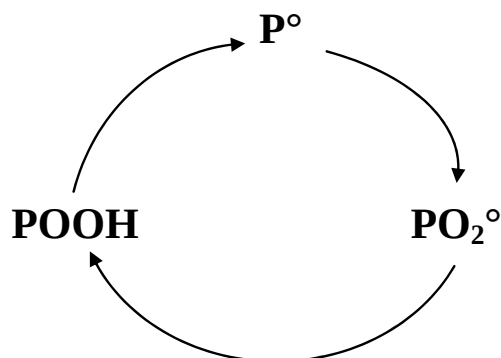
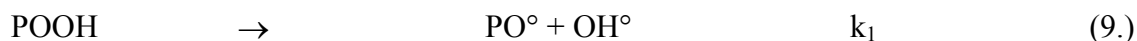
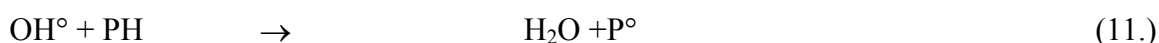
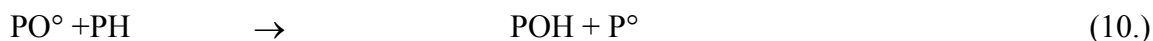


Figure IV-1 : Schéma mécanistique d'oxydation en « boucle fermée »

Les hydroperoxydes peuvent se décomposer par un processus biomoléculaire ou unimoléculaire. Comme leur décomposition est très rapide, nous n'avons pas envisagé un processus bimoléculaire quoique l'énergie d'activation soit plus faible [91] (100 kJ/mol) que celle du processus unimoléculaire (140 kJ/mol).



Les radicaux PO° et OH° ont une durée de vie très courte et stabilisent par arrachement d'hydrogène



La cinétique d'amorçage est gouvernée par la 1^{ère} réaction dont la constante cinétique est égale à k_1 .

1. Modèle diffusion/réaction

La thermo-oxydation ne peut pas être décrite au moyen d'un mécanisme unique, soit purement réactionnel, soit purement diffusionnel, mais par une combinaison de ces deux processus [4]. La mise en équation du couplage de la réaction d'oxydation et de la diffusion d'oxygène n'a pour l'instant été effectuée que dans le cas de la matrice non renforcée. Elle consiste à ajouter un terme de consommation d'oxygène par les chaînes de polymère « R(C) » dans la seconde loi de Fick, modèle diffusionnel le plus employé (Eq. (IV.1)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) \quad (IV.1)$$

C est la concentration d'oxygène à la profondeur x, qui varie entre la concentration d'équilibre C_s à la surface et une valeur nulle au centre de l'échantillon. C_s est donnée par la loi de Henry (Eq. (IV.2)) en fonction de la solubilité d'oxygène du matériau, S, et la pression partielle d'oxygène de la l'atmosphère de vieillissement, P_{O_2} :

$$C_s = S P_{O_2} \quad (IV.2)$$

1.1. Diffusion – Loi de Fick

L'hypothèse de base de la loi de Fick consiste à considérer le gradient de concentration comme le moteur de la diffusion, c'est-à-dire que la densité de flux de matière $\vec{\phi}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad.}C} \quad (IV.3)$$

Où D représente la diffusivité de ce milieu et C la concentration au sein du milieu.

En coordonnées cartésiennes, l'équation générale de diffusion s'écrit :

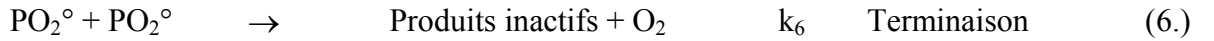
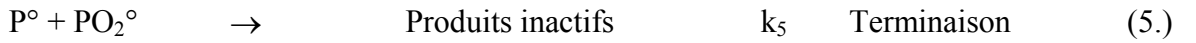
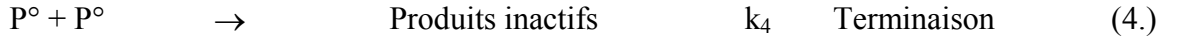
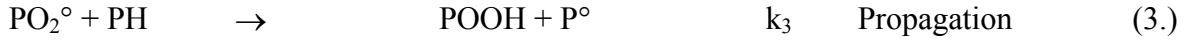
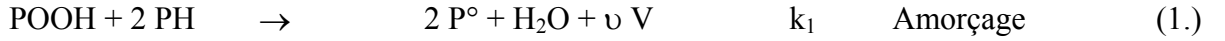
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (IV.4)$$

Dans l'hypothèse d'une diffusivité constante et dans une seule direction (X par exemple), l'équation s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (IV.5)$$

1.2. Cinétique d'oxydation de la matrice

Le schéma mécanistique en boucle fermée [90] est rappelé ci-dessous :



Dans la réaction (1.), « V » représente une mole de composé volatile de masse M_v . Comme chaque acte d'amorçage ne conduit pas obligatoirement à l'élimination d'une molécule volatile, un rendement exprimé par υ est utilisé.

A partir de ce schéma, résulte le système d'équations différentielles qui décrit la variation de la concentration des différents réactifs en fonction du temps.

$$\frac{d\text{P}^\circ}{dt} = 2k_1 [\text{POOH}] - k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_4 [\text{P}^\circ]^2 - k_5 [\text{P}^\circ] [\text{PO}_2^\circ] \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} = k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] - k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - k_5 [\text{P}^\circ] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \quad (\text{IV.7})$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_1 [\text{POOH}] + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] \quad (\text{IV.8})$$

$$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = -k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_1 [\text{POOH}] \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] + k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 + D \frac{\partial^2 [\text{O}_2]}{\partial z^2} \quad (\text{IV.10})$$

D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur « e » de l'échantillon de la matrice (Figure IV-2). L'équation (Eq. (IV.10)) couple la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon et la vitesse de consommation de l'oxygène dans la 2^{ème} réaction et la production de l'oxygène dans la 6^{ème} réaction.

La résolution de ce système ne peut se faire analytiquement. Il est indispensable de passer à une résolution numérique sur Matlab moyennant la méthode Runge-Kutta (ODE23TB de Matlab).

La simulation numérique est réalisée en une seule dimension (1D), à l'intérieur de l'échantillon. L'épaisseur est discrétisée en N couches également espacées d'une distance Δz dans la direction Z (Figure IV-2). Les lignes $i=1$ et $i=N$ correspondent aux surfaces de l'échantillon.

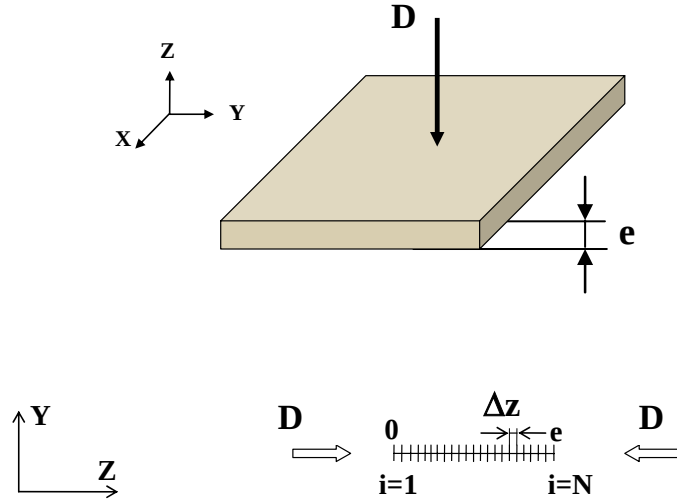


Figure IV-2 : Discretisation de l'échantillon dans les 3 directions

Au début du vieillissement ($t=0$) et sur toute l'épaisseur de l'échantillon, les conditions initiales sont les suivantes :

$$[P^\circ] = 0$$

$$[PO_2^\circ] = 0$$

$$[PH] = [PH]_0$$

$$[POOH] = [POOH]_0$$

Les conditions aux limites ne concernent que la concentration partielle de l'oxygène à la surface extérieure de l'échantillon, elle est donnée par la loi de Henry (Eq. (IV.2)).

$$[O_2] = C_s$$

1.3. Cinétique d'oxydation du composite unidirectionnel

Le schéma mécanistique réactionnel décrit pour la matrice précédemment est utilisé pour le composite, ainsi que les équations résultantes qui décrivent la variation de la concentration des P° , PO_2° , $POOH$ et PH en fonction du temps (Eq. (IV.6), Eq. (IV.7), Eq. (IV.8) & Eq. (IV.9)).

La variation de la concentration d'oxygène en fonction du temps suit la loi de Fick précédemment développée. L'équation résultante couple la vitesse de consommation de l'oxygène dans le schéma mécanistique et la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la direction choisie (X, Y, Z).

Trois coefficients de diffusion (D_1 , D_2 , D_3) considérés correspondent à chaque face de l'échantillon (Figure IV-3).

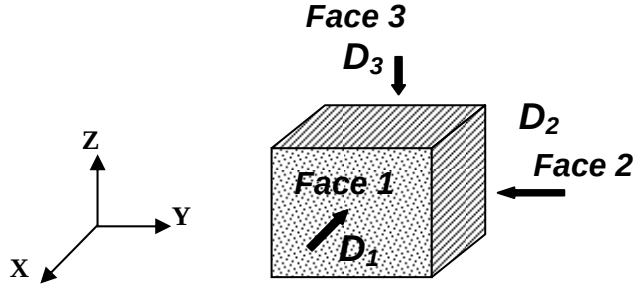


Figure IV-3: Différentes face sur un échantillon de composite

La variation de la concentration d'oxygène en fonction du temps s'écrit dans la direction X :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [O_2] [P^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2 + D_1 \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} \quad (IV.11)$$

dans la direction Y :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [O_2] [P^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2 + D_2 \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial y^2} \quad (IV.12)$$

dans la direction Z :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [O_2] [P^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2 + D_3 \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial z^2} \quad (IV.13)$$

Pour un milieu anisotrope comme le composite unidirectionnel [21], il est prouvé qu'en raison de la présence d'interfaces, la diffusion de l'oxygène est plus rapide dans la direction des fibres (direction X) que dans les directions transverses (directions Y et Z) (Eq. (IV.14)).

$$D_2 = D_3 \quad (IV.14)$$

Le coefficient de diffusion d'oxygène dans le direction des fibres "D₁" est calculé par la relation de Kondo [88] établie dans le cadre de la diffusion d'eau dans les matériaux composites (Eq. (IV.15))

$$D_1 = \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}} D_2 \quad (IV.15)$$

Où V_f est la fraction volumique de fibres dans le composite unidirectionnel.

La simulation est réalisée en une seule dimension (1D), à l'intérieur de l'échantillon. Un programme est implanté sur Matlab moyennant la méthode Runge-Kutta (ODE23TB de Matlab). La résolution aura lieu dans les trois directions de l'échantillon (Figure IV-4). Chaque face est discrétisé en N couches également espacées d'une distance (Δx, Δy, Δz) dans les trois directions (X, Y, Z). Les lignes i=1 et i=N correspondent aux surfaces de

l'échantillon (Figure IV.4). Les conditions initiales sont identiques à celles de la matrice (cf. paragraphe 1.2., Chapitre IV).

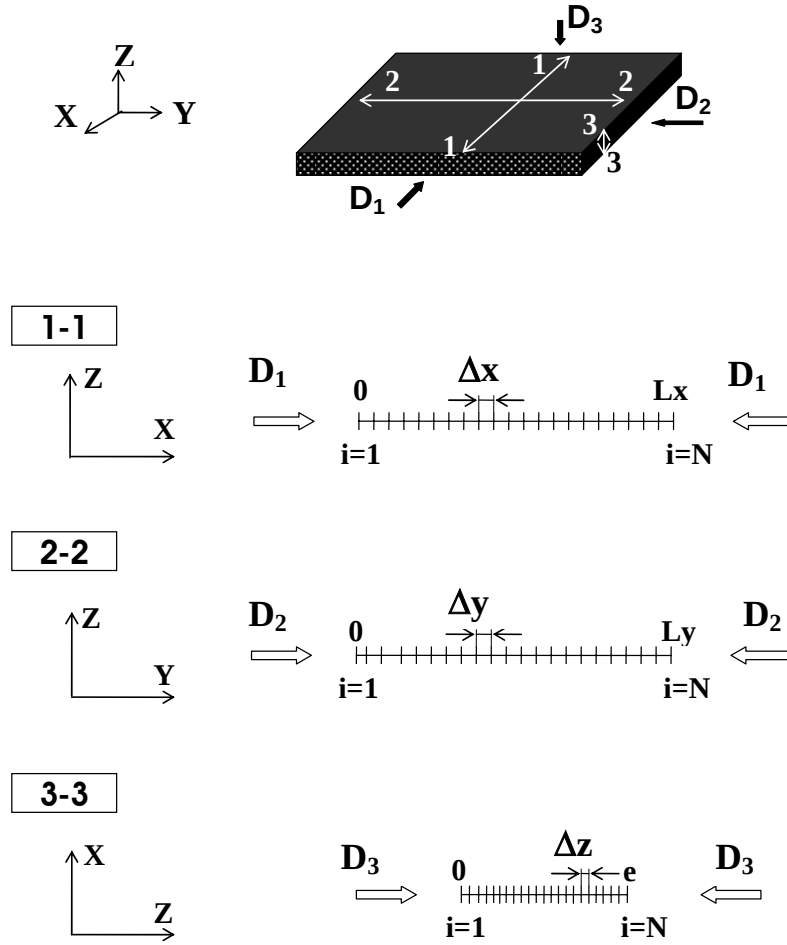


Figure IV-4 : Discretisation de l'échantillon de composite dans les 3 directions

2. Résolution numérique

2.1. Changement de variables

Un changement de variable est effectué pour travailler avec des variables réduites qui seront comprises entre 0 et 1 afin de simplifier les calculs et de les accélérer.

On pose donc :

$$u_1 = \frac{[P^\circ]}{[P^\circ]_m} \quad (\text{IV.16})$$

$$u_2 = \frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_m} \quad (\text{IV.17})$$

$$u_3 = \frac{[POOH]}{[POOH]_m} \quad (\text{IV.18})$$

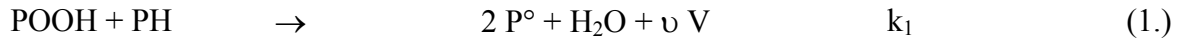
$$u_4 = [O_2] \quad (IV.19)$$

$$u_5 = \frac{[PH]}{[PH]_m} = \frac{[PH]}{[PH]_0} \quad (IV.20)$$

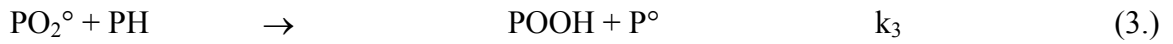
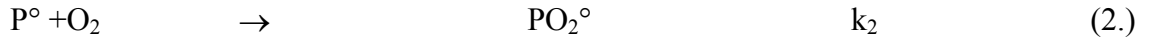
$[X]_m$ représente l'extremum de $[X]$ et est déterminé par résolution analytique du système d'équations différentielles (Eq. (IV.6), Eq. (IV.7), Eq. (IV.8) & Eq. (IV.9). & Eq. (IV.10)) en faisant l'hypothèse que la concentration $[PH]$ est constante ; ceci n'a pas de conséquences sur les résultats finaux de $[X]$.

2.2. Détermination des extremums

La cinétique d'amorçage est gouvernée par la réaction (1.) dont la constante cinétique est égale à k_1 . L'amorçage se résume par :



Les réactions de propagations (2.) et (3.) produisent des POOH et ceux-ci s'accumulent. La réaction d'oxydation s'accélère jusqu'à ce que leur destruction équilibre leur formation.



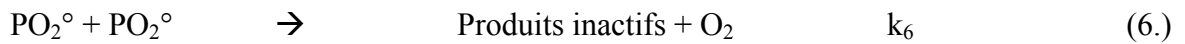
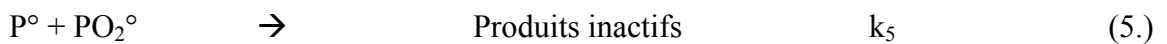
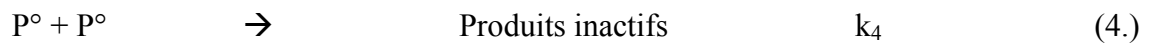
Dans ce cas :

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][PO_2^\circ] = 0 \quad (IV.21)$$

$$D'où \quad [POOH]_m = \frac{k_3}{k_1}[PH]_0 [PO_2^\circ]_m \quad (IV.22)$$

$[PH]_0$ est la concentration initiale d'hydrogènes arrachables, c'est également la concentration maximale.

La concentration maximale de PO_2° est atteinte quand $[O_2] \gg \frac{1}{b}$ (concentration critique, Cf. Chapitre II) et lorsque tous les radicaux P° sont transformés instantanément en PO_2° . En conséquences, les réactions (4.) et (5.) sont négligeables devant la réaction (6.).



Les équations différentielles (Eq. (IV.6) & Eq. (IV.7)) s'écrivent alors :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2 k_1 [POOH] - k_2 [O_2] [P^\circ] + k_3 [PH] [PO_2^\circ] \quad (IV.23)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2 [O_2] [P^\circ] - k_3 [PH] [PO_2^\circ] - 2k_6 [PO_2^\circ]^2 \quad (IV.24)$$

Ces équations sont nulles quand l'état stationnaire est atteint.

$$2k_1 [POOH]_m - k_2 [O_2] [P^\circ]_m + k_3 [PH]_0 [PO_2^\circ]_m = 0 \quad (IV.25)$$

$$k_2 [O_2] [P^\circ]_m - k_3 [PH]_0 [PO_2^\circ]_m - 2k_6 [PO_2^\circ]_m^2 = 0 \quad (IV.26)$$

En faisant la somme des deux équations précédentes :

$$2k_1 [POOH]_m - 2k_6 [PO_2^\circ]_m^2 = 0 \quad (IV.27)$$

En remplaçant $[POOH]_m$ par l'expression (Eq. (IV.22)) :

$$[PO_2^\circ]_m = \frac{k_3 [PH]_0}{k_6} \quad (IV.28)$$

Il est possible à présent d'exprimer la concentration maximale de $[POOH]$ en fonction uniquement de la concentration initiale des hydrogènes arrachables $[PH]_0$.

$$[POOH]_m = \frac{k_3^2 [PH]_0^2}{k_1 k_6} \quad (IV.29)$$

Revenons à présent au système d'équations différentielles général pour calculer la concentration maximale des radicaux $[P^\circ]$.

A l'état stationnaire, les concentrations des espèces réactives ne varient pas, et les équations (Eq. (IV.6)), (Eq. (IV.7)) et (Eq. (IV.8)) sont nulles.

L'addition de (Eq. (IV.6)) et (Eq. (IV.7)) conduit à la relation suivante :

$$2k_1 [POOH] - 2k_4 [P^\circ]^2 - 2k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] - 2k_6 [PO_2^\circ]^2 = 0 \quad (IV.30)$$

La combinaison des relations (Eq. (IV.8)) et (Eq. (IV.30)) conduit à

$$k_4 [P^\circ]^2 + k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2 - k_3 [PH] [PO_2^\circ] = 0 \quad (IV.31)$$

Pour un faible taux de conversion, $[PH]$ est constante et égale à $[PH]_0$:

$$k_4 [P^\circ]^2 + k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2 - k_3 [PH]_0 [PO_2^\circ] = 0 \quad (IV.32)$$

Cette équation du second degré en $[P^\circ]$ admet une racine positive (Eq. (IV.33)).

$$[P^\circ] = \frac{k_5}{2 k_4} [PO_2^\circ] \left(-1 + \sqrt{1 - \frac{4 k_4 (-k_3 [PH]_0 [PO_2^\circ] + k_6 [PO_2^\circ]^2)}{k_5^2 [PO_2^\circ]^2}} \right) \quad (IV.33)$$

$$\text{On pose : } \psi = 4 \frac{k_4 k_6}{k_5^2} \quad (IV.34)$$

Selon Gillen [53], la constante cinétique k_5 est du même ordre de grandeur que la constante k_4 et très supérieure à k_6 d'où $\psi \ll 1$.

L'expression de la concentration des P° s'écrit en combinant les équations (Eq. (IV.33)) et (Eq. (IV.34)):

$$[P^\circ] = \frac{k_5}{2 k_4} [PO_2^\circ] \left(-1 + \sqrt{1 + \psi \frac{[PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]}} \right) \quad (IV.35)$$

$$[P^\circ] = \frac{k_5}{2 k_4} [PO_2^\circ] \left(-1 + 1 + \frac{1}{2} \left(\psi \frac{[PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]} \right) \right) \quad (IV.36)$$

La concentration maximale des radicaux P° s'écrit :

$$[P^\circ] = \frac{k_5}{4 k_4} \psi ([PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]) \quad (IV.37)$$

$$[P^\circ] = \frac{k_6}{k_5} ([PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]) \quad (IV.38)$$

Il est nécessaire alors de calculer la concentration de $[PO_2^\circ]$.

En injectant l'expression de la concentration de P° donnée par (Eq. (IV.38)) dans la relation (Eq. (IV.7))

$$\begin{aligned} k_2 [O_2] \frac{k_6}{k_5} ([PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]) - k_3 [PH]_0 [PO_2^\circ] \\ - k_6 ([PO_2^\circ]_m - [PO_2^\circ]) [PO_2^\circ] - 2 k_6 [PO_2^\circ]^2 = 0 \end{aligned} \quad (IV.39)$$

Puisque $k_3 [PH]_0 = k_6 [PO_2^\circ]_m$ (Eq. (IV.28)) :

$$[PO_2^\circ]^2 + \left(\frac{k_2}{k_5} [O_2] + 2 [PO_2^\circ]_m \right) [PO_2^\circ] - \frac{k_2}{k_5} [O_2] [PO_2^\circ]_m = 0 \quad (IV.40)$$

Cette équation du second degré en $[PO_2^\circ]$ admet comme racine positive :

$$[PO_2^\circ] = \frac{\frac{k_2}{k_5} [O_2] + 2 [PO_2^\circ]_m}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 \frac{k_2}{k_5} [O_2] [PO_2^\circ]_m}{\left(\frac{k_2}{k_5} [O_2] + 2 [PO_2^\circ]_m \right)^2}} \right) \quad (IV.41)$$

Cette expression peut être simplifiée de la manière suivante :

$$[\text{PO}_2^\circ] = \frac{\frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_5} [\text{PO}_2^\circ]_m}{\frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_5} + 2 [\text{PO}_2^\circ]_m} \quad (\text{IV.42})$$

En remplaçant $[\text{PO}_2^\circ]_m$ par son expression (Eq. (IV.28)):

$$[\text{PO}_2^\circ] = \frac{\frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_5}}{\frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_5} + 2 k_3 \frac{[\text{PH}]_0}{k_6}} [\text{PO}_2^\circ]_m \quad (\text{IV.43})$$

Cette expression peut être écrite sous la forme suivante :

$$[\text{PO}_2^\circ] = \frac{\beta [\text{O}_2]}{1 + \beta [\text{O}_2]} [\text{PO}_2^\circ]_m \quad (\text{IV.44})$$

$$\text{Avec : } \beta = \frac{k_2 k_6}{2 k_3 k_5 [\text{PH}]_0} \quad (\text{IV.45})$$

L'équation (Eq. (IV.38)) exprimant la concentration de P° s'écrit alors :

$$[\text{P}^\circ] = \frac{k_6}{k_5} \left(1 - \frac{\beta [\text{O}_2]}{1 + \beta [\text{O}_2]} \right) [\text{PO}_2^\circ]_m \quad (\text{IV.46})$$

$$[\text{P}^\circ] = \frac{k_3}{k_5} [\text{PH}]_0 \left(\frac{1}{1 + \beta [\text{O}_2]} \right) \quad (\text{IV.47})$$

La concentration de radicaux alkyles P° sera maximum quand $[\text{O}_2]$ tend vers 0, d'où

$$[\text{P}^\circ]_m = \frac{k_3 [\text{PH}]_0}{k_5} \quad (\text{IV.48})$$

La combinaison des équations (Eq. (IV.44)) et (Eq. (IV.28)) conduit à exprimer la concentration de PO_2° en fonction de $[\text{PH}]_0$ (Eq. (IV.49)):

$$[\text{PO}_2^\circ] = \frac{k_3}{k_6} [\text{PH}]_0 \left(\frac{\beta [\text{O}_2]}{1 + \beta [\text{O}_2]} \right) \quad (\text{IV.49})$$

La combinaison des relations (Eq. (IV.49)) et (Eq. (IV-9)) permet de déterminer la concentration des hydroperoxydes :

$$[\text{POOH}] = \frac{k_3^2}{k_1 k_6} [\text{PH}]_0^2 \left(\frac{\beta [\text{O}_2]}{1 + \beta [\text{O}_2]} \right) \quad (\text{IV.50})$$

Récapitulons les expressions des extremums déterminés ainsi que toutes les variables nécessaires à la simulation :

$$[P^{\circ}]_m = \frac{k_3 [PH]_0}{k_5} \quad (IV-48)$$

$$[PO_2^{\circ}]_m = \frac{k_3 [PH]_0}{k_6} \quad (IV-28)$$

$$[POOH]_m = \frac{k_3^2 [PH]_0^2}{k_1 k_6} = \frac{R_0}{k_1} \quad (IV-29)$$

$$\beta = \frac{k_2 k_6}{2 k_3 k_5 [PH]_0} \quad (IV-45)$$

$$\psi = 4 \frac{k_4 k_6}{k_5^2} \quad (IV-34)$$

$$R_0 = \frac{k_3^2 [PH]_0^2}{k_6} \quad (IV-51)$$

$$Cte_2 = k_2 \quad (IV-52)$$

$$Var_3 = k_3 [PH]_0 \quad (IV-53)$$

$$Var_1 = k_1 \quad (IV-54)$$

2.3. Systèmes d'équations différentielles

Le système d'équations différentielles (Eq. (IV.6), Eq. (IV.7), Eq. (IV.8), Eq. (IV.9) & Eq. (IV. 10)) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} = & 2k_1 u_3 \frac{[POOH]_m}{[P^{\circ}]_m} - k_2 u_1 u_4 + k_3 [PH] u_2 \frac{[PO_2^{\circ}]_m}{[P^{\circ}]_m} u_5 \\ & - 2k_4 u_1^2 [P^{\circ}]_m - k_5 u_1 u_2 [PO_2^{\circ}]_m \end{aligned} \quad (IV-55)$$

$$\frac{du_2}{dt} = k_2 u_4 \frac{[P^{\circ}]_m}{[PO_2^{\circ}]_m} u_1 - k_3 [PH]_0 u_2 u_5 - k_5 u_1 u_2 [P^{\circ}]_m - 2k_6 u_2^2 [PO_2^{\circ}]_m \quad (IV-56)$$

$$\frac{du_3}{dt} = -k_1 u_3 + k_3 u_5 u_2 \frac{[PH]_0 [PO_2]_m}{[POOH]_m} \quad (IV-57)$$

$$\frac{du_4}{dt} = D \frac{\partial^2 u_4}{\partial z^2} - k_2 u_1 u_4 [P^{\circ}]_m + k_6 u_2^2 [PO_2^{\circ}]_m^2 \quad (IV-58)$$

$$\frac{du_5}{dt} = -k_3 u_5 u_2 [PO_2^o]_m - 2 \frac{k_1}{[PH]_0} u_3 [POOH]_m \quad (IV.59)$$

Le système est écrit après simplification :

$$\frac{du_1}{dt} = \frac{k_2}{2\beta} \left(-2\beta u_1 u_4 + u_5 u_2 + 2u_3 - u_1 u_2 - \frac{\Psi}{2} u_1^2 \right) \quad (IV.60)$$

$$\frac{du_2}{dt} = var_3 (2\beta u_1 u_4 - u_2 u_5 - u_1 u_2 - 2u_2^2) \quad (IV.61)$$

$$\frac{du_3}{dt} = var_1 (u_2 u_5 - u_3) \quad (IV.62)$$

$$\frac{du_4}{dt} = D \frac{\partial^2 u_4}{\partial z^2} + R_0 (-2\beta u_1 u_4 + u_2^2) \quad (IV.63)$$

$$\frac{du_5}{dt} = -\left(\frac{R_0}{[PH]_0}\right) (2u_3 + u_2 u_5) \quad (IV.64)$$

En utilisant la méthode des différences finies [92] pour développer la loi de Fick en une seule dimension, pour chaque temps $t > 0$ et chaque point $i=1, \dots, N$, le système s'écrit alors :

$$\frac{du_{1_i}}{dt} = \frac{k_2}{2\beta} \left(-2\beta u_{1_i} u_{4_i} + u_{5_i} u_{2_i} + 2u_{3_i} - u_{1_i} u_{2_i} - \frac{\Psi}{2} u_{1_i}^2 \right) \quad (IV.65)$$

$$\frac{du_{2_i}}{dt} = var_3 (2\beta u_{1_i} u_{4_i} - u_{2_i} u_{5_i} - u_{1_i} u_{2_i} - 2u_{2_i}^2) \quad (IV.66)$$

$$\frac{du_{3_i}}{dt} = var_1 (u_{2_i} u_{5_i} - u_{3_i}) \quad (IV.67)$$

$$\frac{du_{4_i}}{dt} = D \frac{u_{4_{i+1}} - 2u_{4_i} + u_{4_{i-1}}}{\Delta z^2} + R_0 (-2\beta u_{1_i} u_{4_i} + u_{2_i}^2) \quad (IV.68)$$

$$\frac{du_{5_i}}{dt} = -\left(\frac{R_0}{[PH]_0}\right) (2u_{3_i} + u_{2_i} u_{5_i}) \quad (IV.69)$$

Pour le cas du composite unidirectionnel, le même changement de variables est appliqué au système d'équations différentielles (Eq. (IV.6), Eq. (IV.7), Eq. (IV.8) & Eq. (IV.9)) décrivant la variation des concentrations des différents réactifs en fonction du temps. Il en résulte après simplification les équations (Eq. (IV.65), Eq. (IV.66), Eq. (IV.67) & Eq. (IV.69)).

Seules les équations décrivant la variation de la concentration de la concentration de l'oxygène dans les trois directions sont différentes.

La variation de la concentration d'oxygène en fonction du temps s'écrit dans la direction X :

$$\frac{du_4}{dt} = D_1 \frac{\partial^2 u_4}{\partial x^2} + R_0 (-2\beta u_1 u_4 + u_2^2) \quad (IV.70)$$

dans la direction Y :

$$\frac{du_4}{dt} = D_2 \frac{\partial^2 u_4}{\partial y^2} + R_0 (-2\beta u_1 u_4 + u_2^2) \quad (IV.71)$$

dans la direction Z :

$$\frac{du_4}{dt} = D_3 \frac{\partial^2 u_4}{\partial z^2} + R_0 (-2\beta u_1 u_4 + u_2^2) \quad (IV.72)$$

En utilisant une méthode des différences finies, pour chaque temps $t > 0$ et chaque point $i=1, \dots, N$, il en résulte 4 équations (Eq. (IV.65), Eq. (IV.66), Eq. (IV.67) & Eq. (IV.69)) auxquelles s'ajoutent les équations décrivant la variation de la concentration d'oxygène dans trois directions (Eq. (IV.73), Eq. (IV.74) & Eq. (IV.75)).

La variation de la concentration d'oxygène en fonction du temps s'écrit dans la direction X :

$$\frac{du_{4_i}}{dt} = D_1 \frac{u_{4_{i+1}} - 2u_{4_i} + u_{4_{i-1}}}{\Delta x^2} + R_0 (-2\beta u_{1_i} u_{4_i} + u_{2_i}^2) \quad (IV.73)$$

dans la direction Y :

$$\frac{du_{4_i}}{dt} = D_2 \frac{u_{4_{i+1}} - 2u_{4_i} + u_{4_{i-1}}}{\Delta y^2} + R_0 (-2\beta u_{1_i} u_{4_i} + u_{2_i}^2) \quad (IV.74)$$

dans la direction Z :

$$\frac{du_{4_i}}{dt} = D_3 \frac{u_{4_{i+1}} - 2u_{4_i} + u_{4_{i-1}}}{\Delta z^2} + R_0 (-2\beta u_{1_i} u_{4_i} + u_{2_i}^2) \quad (IV.75)$$

Les valeurs des constantes cinétiques du schéma mécanistique d'oxydation de la matrice sont issues de la littérature [93, 52] et les valeurs des variables (en fonction de T, température de vieillissement) et les constantes de simulation de la matrice et du composite sont reportées dans le tableau IV.1.

$[PH]_0$ (mol l ⁻¹)	Constante	17
$[POOH]_0$ (mol l ⁻¹)	Constante	10 ⁻⁴
D (m ² s ⁻¹) Matrice DGEBF-TGAP-DDS	Arrhenius	$4,33 \cdot 10^{-11} \exp(\frac{-11936}{8,314 T})$
D ₁ (m ² s ⁻¹) Composite UD	Arrhenius	$1,73 \cdot 10^{-10} \exp(\frac{-15300}{8,314 T})$
D ₂ (m ² s ⁻¹) Composite UD	Arrhenius	$4,62 \cdot 10^{-11} \exp(\frac{-15300}{8,314 T})$
var ₁ (s ⁻¹)	Arrhenius	$3,5 \cdot 10^{11} \exp(\frac{-130000}{8,314 T})$
Cte ₂ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	Constante	10 ⁸
2β (l mol ⁻¹)	Arrhenius	$1,08 \cdot 10^8 \exp(\frac{-45000}{8,314 T})$
var ₃ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	Arrhenius	$3,15 \cdot 10^8 \exp(\frac{-65000}{8,314 T})$
Ψ	Constante	0,1
R ₀ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	Arrhenius	$5,18 \cdot 10^3 \exp(\frac{-73000}{8,314 T})$

Tableau IV-1 : Paramètres de la simulation de la matrice

3. Cyclage thermique

Certaines variables suivent la loi d'Arrhenius et dépendent donc d'une manière étroite de la température. Pour simuler l'oxydation des stratifiés composites subissant un cyclage thermique, il est nécessaire alors de transformer la variation cyclique de la température de vieillissement appliquée (cycle triangulaire : -50/180°C, -50/150°C et 50/180°C) en une fonction continue facile à implanter dans le modèle de simulation. Une transformée de Fourier est appliquée alors sur chaque cycle, ce qui a permis d'approximer le cycle par une fonction sinusoïdale.

Dans le programme de simulation, les variables (Tableau IV-1) sont exprimées par une loi d'Arrhenius en fonction de la température. A chaque itération temporelle, la température et les variables sont calculées et le système d'équations différentielles est résolu.

Les transformées de Fourier donnent l'expression de la température (en °C) en fonction du temps (en minute).

- ◆ Pour le cycle -50/180°C (120 minutes), l'expression de la température en fonction du temps est la suivante (Figure IV-5):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 70 - 97 \cos\left(\frac{\pi t}{60}\right) - 11 \cos\left(\frac{3\pi t}{60}\right) - 4 \cos\left(\frac{5\pi t}{60}\right) \quad (\text{IV.76})$$

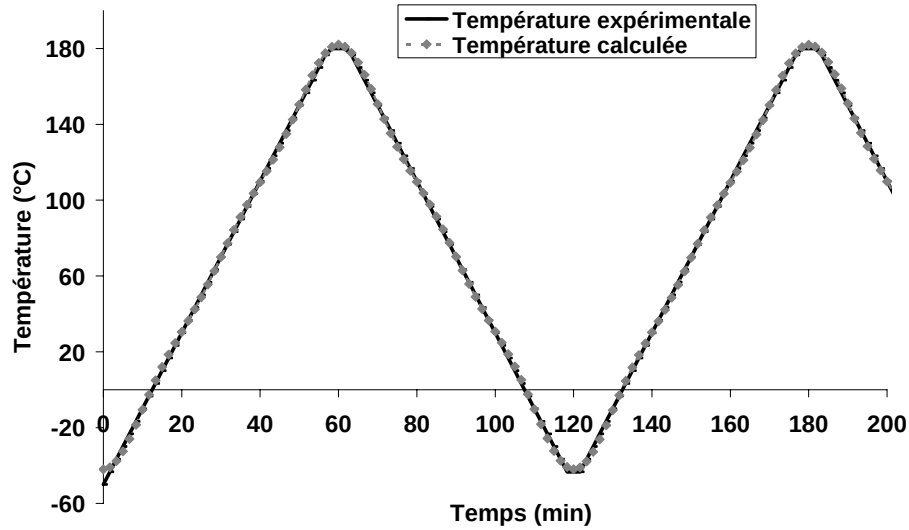


Figure IV-5 : Température expérimentale et calculée du cycle -50/180°C

- ◆ Pour le cycle -50/150°C (100 minutes), l'expression de la température en fonction du temps est la suivante (Figure IV-6):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 50 - 85 \cos\left(\frac{\pi t}{50}\right) - 10 \cos\left(\frac{3\pi t}{50}\right) - 3,35 \cos\left(\frac{5\pi t}{50}\right) - 1,65 \cos\left(\frac{7\pi t}{50}\right) \quad (\text{IV.77})$$

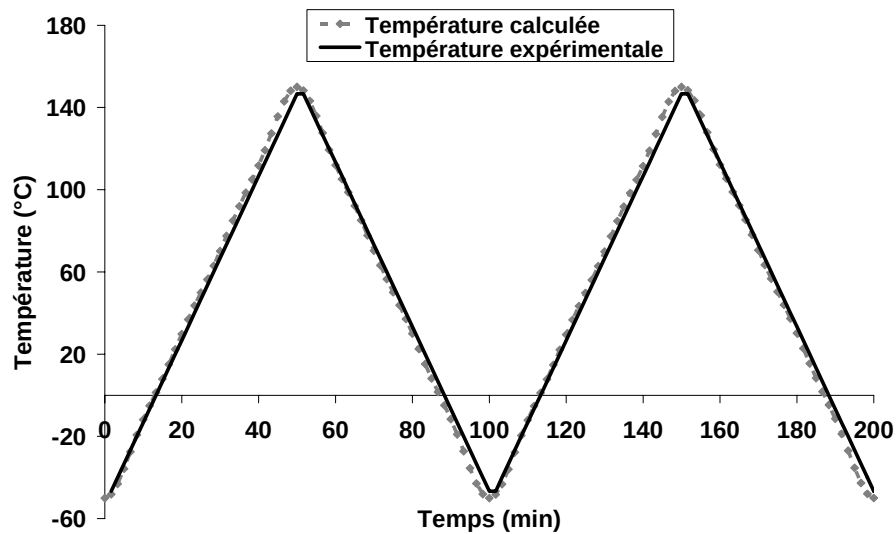


Figure IV-6 : Température expérimentale et calculée du cycle -50/150°C

- ◆ Pour le cycle +50/180°C (245 minutes), l'expression de la température en fonction du temps est la suivante (Figure IV-7):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 115 - 55 \cos\left(\frac{\pi t}{122,5}\right) - 6 \cos\left(\frac{3\pi t}{122,5}\right) - 3 \cos\left(\frac{5\pi t}{122,5}\right) - 1,08 \cos\left(\frac{7\pi t}{122,5}\right) \quad (\text{IV.78})$$

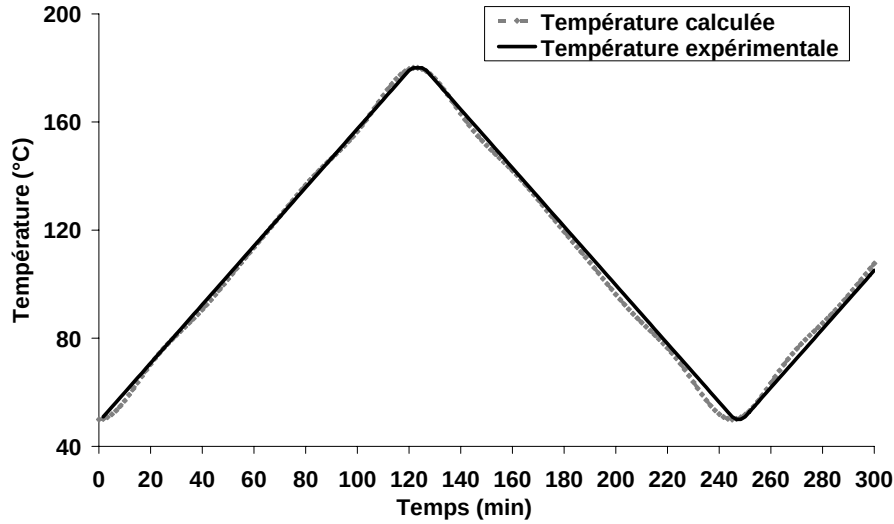


Figure IV-7 : Température expérimentale et calculée du cycle +50/180°C

4. Perte de masse

Aux températures de vieillissement modérées (typiquement pour $T < 250^{\circ}\text{C}$), la dégradation de la fibre de carbone est négligeable [41]. La perte de masse s'écrit comme un simple bilan entre la prise de masse due à greffe d'oxygène ($R(\text{C})$) et la perte de masse par émission de produits volatils.

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \tau_m \left(\frac{32}{\rho_0} R(\text{C}) - \frac{18}{\rho_0} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} - \frac{M_v}{\rho_0} \frac{d[\text{V}]}{dt} \right) \quad (\text{IV.79})$$

Où τ_m représente le taux massique de matrice dans le composite et ρ_0 la masse volumique de la matrice

Avec :

$$R(\text{C}) = k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^{\circ}] - k_6 [\text{PO}_2^{\circ}]^2 \quad (\text{IV.80})$$

$$R(\text{C}) = k_2 u_4 [\text{P}^{\circ}] - k_6 [\text{PO}_2^{\circ}]^2 \quad (\text{IV.81})$$

$$R(\text{C}) = k_2 u_4 u_1 [\text{P}^{\circ}]_m - k_6 u_2^2 [\text{PO}_2^{\circ}]_m^2 \quad (\text{IV.82})$$

$$R(C) = R_0 2\beta u_4 u_1 - k_6 u_2^2 \frac{R_0}{k_6} \quad (IV.83)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[POOH] \quad (IV.84)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 u_3 [POOH]_m \quad (IV.85)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 u_3 \frac{R_0}{k_1} \quad (IV.86)$$

$$\frac{d[V]}{dt} = v k_1 [POOH] \quad (IV.87)$$

$$\frac{d[V]}{dt} = v u_3 R_0 \quad (IV.88)$$

Avec les variables réduites, nous obtenons donc pour la perte de masse (dm/dt) :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \tau_m \left(\frac{R_0}{\rho_0} (32(2\beta u_4 u_1 - u_2^2) - (18 + \text{Volat}) u_3) \right) \quad (IV.89)$$

$$\text{Volat} = v M_v \quad (IV.90)$$

« V » l'ensemble des fragments volatils

« M_v » masse molaire moyenne des fragments volatils égale à 60 g/mol (pour $1CO_2 + 1CH_4$).

« v » rendement de formation des fragments volatils

La valeur de Volat est déterminée par ajustement entre les valeurs expérimentales et la simulation en faisant varier le jeu de paramètres.

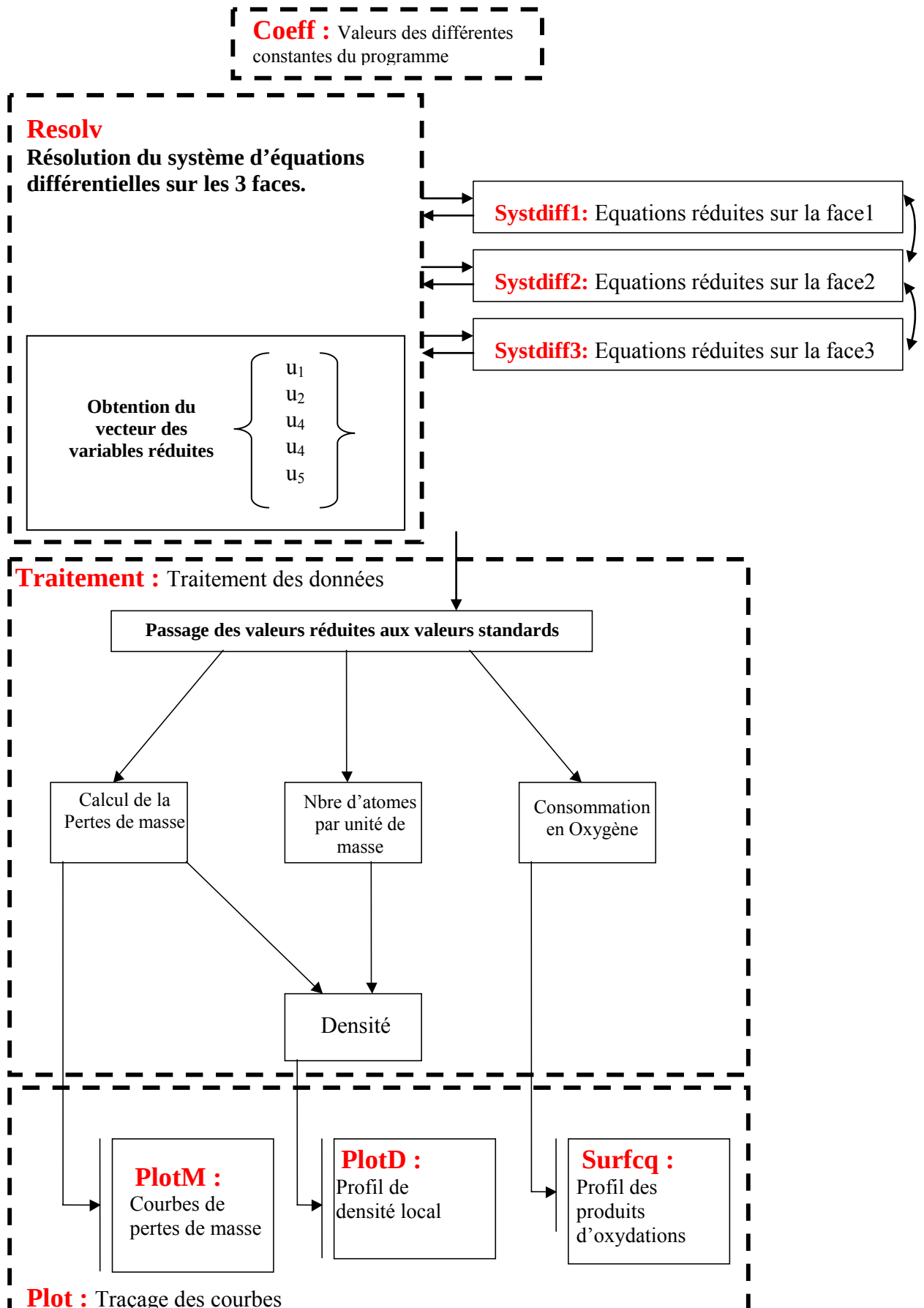
Colin [94] a conclu dans sa thèse que une valeur de $v M_v = 50$ g/mol est raisonnable et donne un résultat satisfaisant en simulation, ce qui nous donne une valeur de $v = 0,83$.

Volat est donc une variable ajustable, elle est constante si la température de vieillissement est inférieure à 120°C, elle vaut alors 46 g mol⁻¹.

Pour $T > 120^\circ\text{C}$, Volat suit la loi d'Arrhenius et explicité par la relation suivante :

$$\text{Volat} = 3,46 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-14100}{8,314 T}\right) \quad (IV.91)$$

5. Algorithme du programme de simulation



6. Conclusion

Dans cette partie, l'outil théorique de simulation de la thermo-oxydation de la matrice et du composite unidirectionnel a été développé. Il permet de prédire la distribution des produits d'oxydation dans chaque direction principale (X, Y, Z). La simulation utilise un schéma mécanistique en boucle fermée couplé avec un modèle de diffusion.

De ce schéma mécanistique, résulte le système d'équations différentielles qui décrit la variation de la concentration des différents réactifs en fonction du temps.

L'équation de la variation de concentration de l'oxygène comprend un terme de diffusion (loi de Fick) et un terme correspondant au mécanisme réactionnel, elle est écrite de dans le cas de la matrice :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - R(C) \quad (IV.92)$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la résine. La résolution du système d'équation différentielle est réalisée en une seule dimension dans la direction de l'épaisseur (Z).

Elle s'écrit dans le cas du composite respectivement dans les directions X, Y et Z:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) \quad (IV.93)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - R(C) \quad (IV.94)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - R(C) \quad (IV.95)$$

Où D₁, D₂ et D₃ sont les coefficients de diffusion de l'oxygène respectivement dans les trois directions du composite (X, Y, Z). La résolution du système d'équations différentielles est réalisée en une seule dimension (1D).

Ensuite un changement de variables a été mis en place pour simplifier les calculs. Il a été nécessaire alors de déterminer les valeurs maximales de chaque concentration de P°, PO₂° et POOH. Les équations différentielles sont alors réécrites et toutes les variables et constantes ont été identifiées pour le nouveau système d'équations différentielles. Certaines variables sont en fonction de la température et peuvent être calculées par la loi d'Arrhenius.

Pour simuler les cycles thermiques, il a été nécessaire de transformer la variation discontinue de la température de vieillissement (cycle triangulaire : -50/180°C, -50/150°C et +50/180°C) en une fonction continue à l'aide de la transformée de Fourier.

Le programme a été implanté sous Matlab en utilisant la méthode Runge-Kutta (ODE23TB de Matlab).

Avant essai de vieillissement, tous les échantillons de matrice et de composite ont été soumis à un séchage à une température constante et sous vide jusqu'à masse constante. Cette étape a eu pour conséquences un ajustement du paramètre "Volat" du modèle par rapport aux études précédentes réalisées au labo. Seule, la thermo-oxydation est prise en compte, et les résultats expérimentaux ont permis de valider le modèle de simulation.

La validation expérimentale par microscopie optique des épaisseurs de couche oxydée des stratifiés simulées est un apport original de ce travail par rapport aux études effectuées précédemment au laboratoire.

En outre, sont également originales, la simulation et validation expérimentale du cyclage thermique.

Chapitre V

Etude de la thermo-oxydation

1. Propriétés de diffusion de l'oxygène	102
1.1. Essais sur Polystyrène cristal	102
1.2. Matrice DGEBA-DDS	102
1.3. Matrice DGEBA-TGAP-DDS	103
1.4. Composite UD	104
2. Vieillissement isotherme	105
2.1. Vieillissement isotherme de la matrice non renforcée	105
2.2. Vieillissement isotherme des stratifiés	109
3. Cyclage thermique du composite unidirectionnel	120
3.1. Epaisseurs de couches oxydées	121
3.2. Pertes de masse	123
4. Température de transition vitreuse	125
5. Discussion & Conclusions	126

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de l'oxydation de la matrice et du composite moyennant les deux paramètres de dégradation choisis : l'épaisseur de couche oxydée et la perte de masse. Les résultats expérimentaux seront comparés aux prédictions théoriques afin de valider le modèle de simulation.

Les propriétés de transport de l'oxygène dans la matrice et dans le composite sont nécessaires à la modélisation numérique et sont déterminées expérimentalement à l'aide d'un même montage de diffusion et dans les mêmes conditions.

La seconde partie sera consacrée à la présentation des effets de la thermo-oxydation sur les matériaux étudiés.

1. Propriétés de diffusion de l'oxygène

1.1. Essais sur Polystyrène cristal

Des essais de diffusion de l'oxygène dans des échantillons de polystyrène cristal de 1,3 mm d'épaisseur ont été mis en place. Les valeurs expérimentales et théoriques [95] ont été comparées afin de valider le montage (Tableau V-1).

Température (°C)	$D \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	$D [95] \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	$P \cdot 10^{-9}$ cm ³ (STP)/(cm bar s)	$P[95] \cdot 10^{-9}$ cm ³ (STP)/(cm bar s)
22	11	9,7	11,9	5,3
60	35,8	48,3	12,9	26,6
60	35,7	48,3	5,38	26,6

Tableau V-1 : Coefficients perméabilité et diffusion du PS

Les valeurs expérimentales sont du même ordre que celle données par Van Krevelen [95]. L'énergie d'activation calculée à partir des valeurs expérimentales est de 26 kJ/mol, elle est proche de celle déterminée par Van Krevelen (34 kJ/mol).

1.2. Matrice DGEBA-DDS

Les coefficients de solubilité "S", perméabilité "P" et de diffusion de l'oxygène "D" de la matrice DGEBA-DDS ont été mesurés à 120°C avec des échantillons de 0,7 mm d'épaisseur (Figure V-1), (Tableau V-2).

Température (°C)	$D \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	$P \cdot 10^{-9}$ cm ³ (STP)/(cm bar s)	S cm ³ (STP)/(cm ³ bar)	$S \cdot 10^{-5}$ mol/m ³ /Pa
120	0,95	2,04	0,215	9,6

Tableau V-2 : Coefficients de solubilité, perméabilité et diffusion de la matrice DGEBA-DSS

Une seule mesure a été effectuée, le coefficient de diffusion est très proche de la valeur mesurée pour la matrice DGEBA-TGAP-DDS.

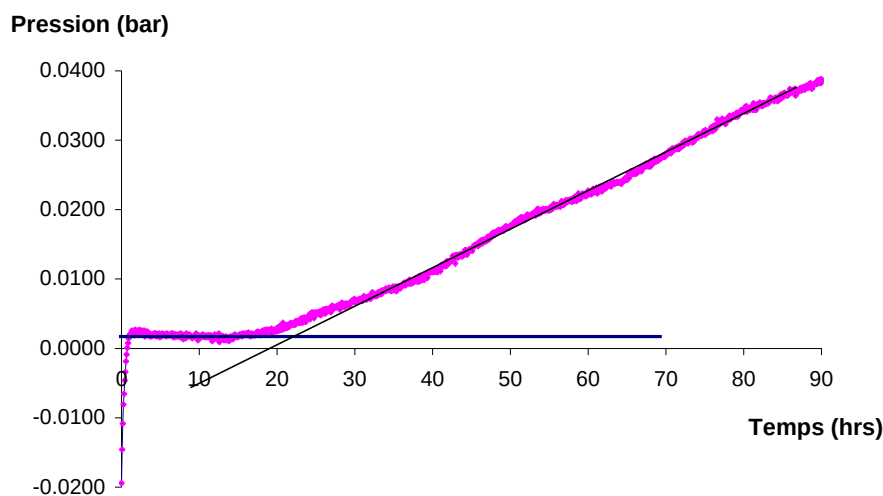


Figure V-1 : Courbe d'essai de diffusion de la matrice DGEBA-DDS, de 0,7 mm d'épaisseur à 120°C et 7 bars d'oxygène

1.3. Matrice DGEBF-TGAP-DDS

Les propriétés de transport de l'oxygène de la matrice DGEBF-TGAP-DDS ont été déterminées à trois températures (80°C, 100°C et 120°C) par des essais de perméabilité avec des échantillons de 1 mm d'épaisseur (Tableau V-3).

Température (°C)	D 10 ⁻¹² (m ² /s)
80	0,6
100	1,05
120	1,2

Tableau V-3 : Coefficient de diffusion de la matrice DGEBF-TGAP-DSS

La connaissance des ses valeurs permet en premier lieu, d'exprimer la variation du coefficient de diffusion par une loi d'Arrhenius (Eq. (V.1)) dans l'intervalle de température exploré et ensuite d'extrapoler vers des températures plus élevées.

$$D = D_{0m} \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad (V.1)$$

"D_{0m}" et "E_m" sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du processus de diffusion de l'oxygène dans la matrice époxy-amine. Ils sont calculés à partir des valeurs expérimentales (Figure V-2). Une valeur moyenne de la solubilité est calculée, elle est supposée indépendante de la température (Tableau V-4).

Matrice	D _{0m} 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	E _m (kJ/mol)	S cm ³ (STP)/(cm ³ bar)	S 10 ⁻⁵ mol/m ³ /Pa
DGEBF-TGAP-DDS	4,3	12	0,2	8,9

Tableau V-4 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation de la matrice DGEBF-TGAP-DSS

Les valeurs mesurées de la solubilité et l'énergie d'activation sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Colin [94] (Figure V-2) et Decelle [9].

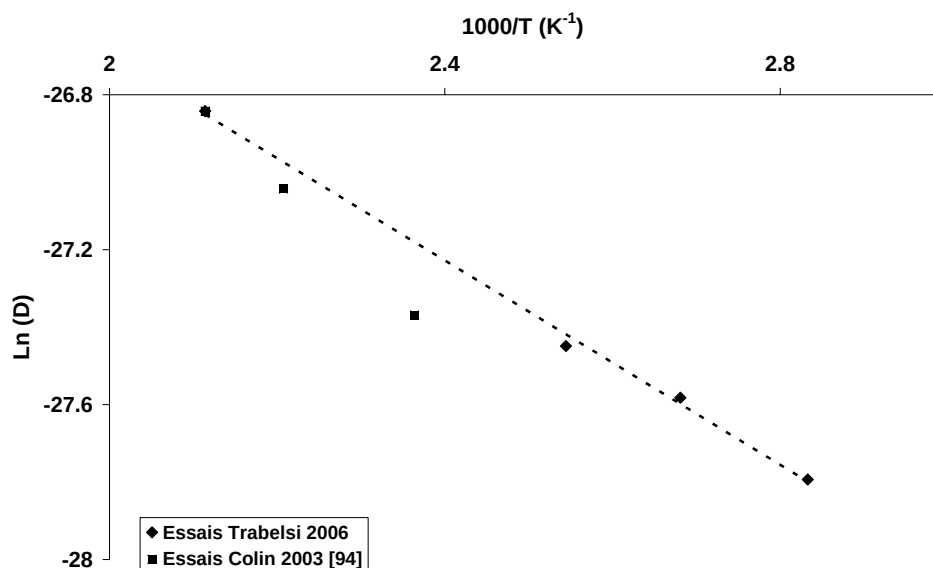


Figure V-2 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de la matrice DGEBA-TGAP-DDS

Celina [36] a souligné le caractère non linéaire de cette loi sur un large intervalle de température de 25°C à 225°C. La diffusion de l'oxygène a été mesurée pour six élastomères de structure différente en tenant compte des effets de l'oxydation thermique pendant l'essai de perméabilité. A basse température, l'énergie d'activation varie de 30 kJ/mol à 50 kJ/mol selon l'élastomère étudié et à haute température de 15 kJ/mol à 30 kJ/mol. Rappelons toutefois que notre matrice est à l'état vitreux, que l'énergie d'activation est très faible (12 kJ/mol) et que l'extrapolation de données expérimentales sur un court intervalle de température (60°C) est probablement entachée d'une faible erreur.

1.4. Composite UD

Les propriétés de transport de l'oxygène dans le composite unidirectionnel ont été mesurées dans le sens perpendiculaire aux fibres à trois températures (80°C, 100°C et 120°C) (Tableau V-5). Le coefficient de diffusion de l'oxygène "D₂" sera déterminé expérimentalement. Il est égal à "D₃".

Température (°C)	D ₂ 10 ⁻¹³ (m ² /s)	P 10 ⁻¹⁰ cm ³ (STP)/(cm bar s)
80	3,3	5,6
80	3,5	8,3
100	4,3	8,9
100	3,9	12,0
120	4,2	8,3

Tableau V-5 : Coefficient de diffusion et perméabilité du composite

A partir de ces valeurs, on détermine le facteur pré-exponentiel " D_{20} " et l'énergie d'activation " E_2 " du coefficient de diffusion " D_2 " (Tableau V-6). Une valeur moyenne de la solubilité est calculée (Tableau V-6).

Matrice	$D_{0m} 10^{-11}$ (m ² /s)	E_m (kJ/mol)	S cm ³ (STP)/(cm ³ bar)	S 10^{-5} mol/m ³ /Pa
DGEBF-TGAP-DDS	4,62	15,3	0,2	8,9

Tableau V-6 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation du coefficient de diffusion du composite UD

2. Vieillissement isotherme

Les essais de vieillissement isotherme ont été menés sur des échantillons de matrice époxy non renforcée et sur des échantillons de stratifiés (UD, $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$) à des températures supérieures à la température de mise en service en cours du vol supersonique (120°C) mais inférieures à la température de transition vitreuse (190°C $\pm$ 3°C) sous deux atmosphères oxydantes (air et oxygène). La pression maximale d'oxygène est fixée délibérément à 3 bars pour limiter l'effet de l'accélération de l'oxydation.

La démarche expérimentale du vieillissement isotherme de la matrice et du composite est détaillée dans le chapitre III.

2.1. Vieillissement isotherme de la matrice non renforcée

Les échantillons de matrice de dimensions 20X20X1,5 mm³ ont été exposés sur une longue durée (40000 heures) de vieillissement isotherme à 120°C sous 1 bar d'air (2 10^4 Pa d'O₂).

2.1.1. Perte de masse

Des mesures ponctuelles de masse ont été effectuées afin de déterminer la perte de masse à différents temps de vieillissement (Figure V-3).

Au cours des premières 300 heures de vieillissement (Figure V-4), on observe le comportement « classique » de la thermo-oxydation des polymères [96] : une prise de masse est constatée dans ces premières heures suivie d'une perte de masse. La prise de masse provient de l'addition de l'oxygène sur les macromolécules (acte de propagation II) tandis que la perte de masse se produit pendant l'étape d'amorçage/terminaison. L'état stationnaire est atteint rapidement et du point de vue cinétique, on ne distingue plus l'amorçage de la terminaison.

La longueur des chaînes cinétiques décroît progressivement au cours du vieillissement. Dans un premier temps, les actes de propagation (greffe d'oxygène) prédominent et on observe une prise de masse puis les actes de terminaison – amorçage deviennent plus nombreux et on observe alors une perte de masse.

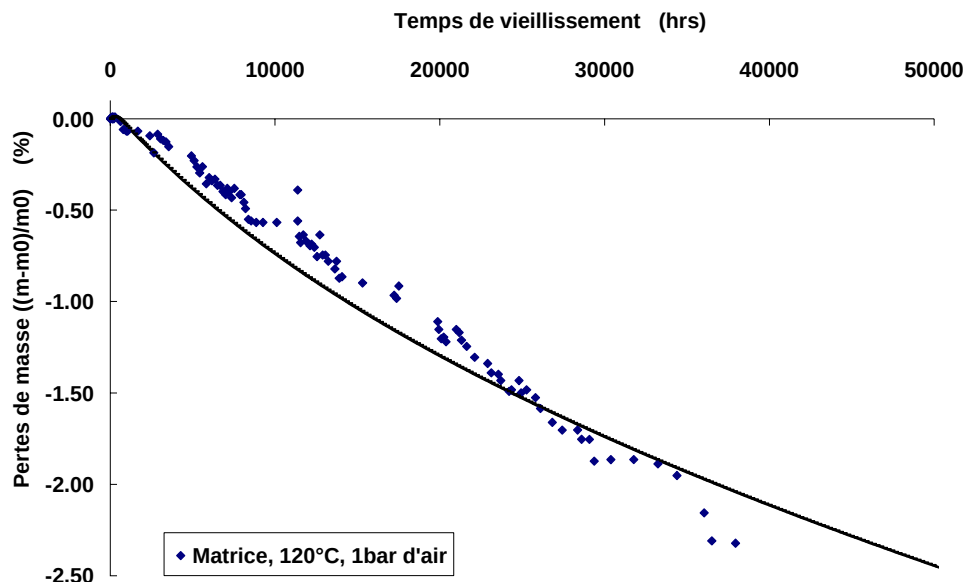


Figure V-3 : Perte de masse moyenne expérimentale et simulée d'échantillons de matrice (20X20X1,5mm³) vieilli à 120°C sous 1 bar d'air

La courbe de simulation prédisant la perte de masse de la matrice au cours du vieillissement (Chapitre IV) donne une bonne approximation des points expérimentaux. Elle permet de bien distinguer un plateau correspondant à un équilibre entre prise et perte de masse (Figure V-4) puis une vitesse de perte de masse linéaire avec le temps correspondant à l'état stationnaire.

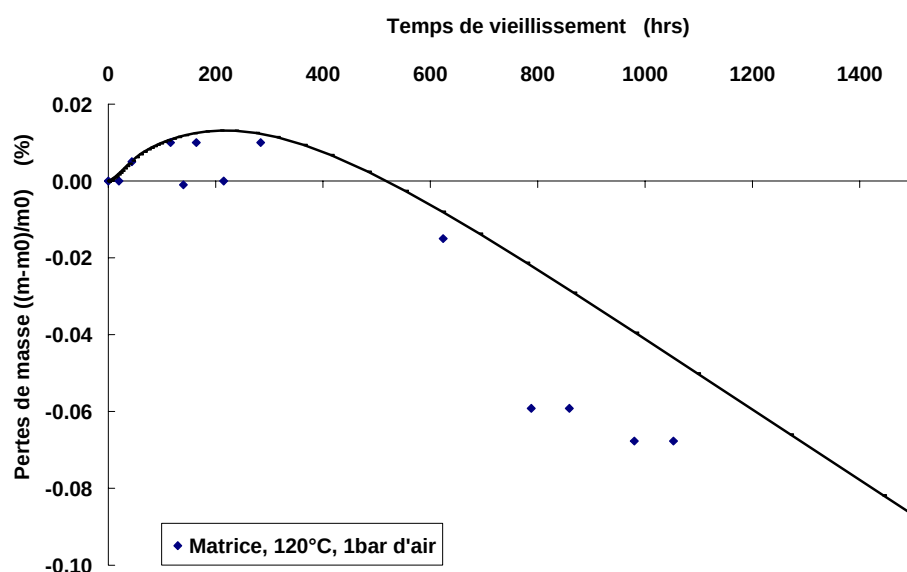


Figure V-4 : Evolution de la Perte de masse au début du vieillissement

A 35000 heures de vieillissement, on observe une légère divergence des points expérimentaux par rapport à la courbe de simulation. Une telle divergence est en général due à l'amorçage de fissures [6] sur l'échantillon, ce qui augmente alors la surface d'échange avec l'air et donc une augmentation de la perte de masse par oxydation. L'observation microscopique de l'un des échantillons vieillis peut permettre de confirmer l'explication du phénomène.

Les échantillons de matrice vieillis 35000 heures observées au microscope ne présentent pas de fissures amorcées ou d'endommagement particulier que ce soit sur les bords ou à cœur. Il est donc difficile d'expliquer la possible divergence des points expérimentaux de perte de masse par rapport à la courbe simulée (Figure V-3).

2.1.2. Epaisseurs de couche oxydée : observations microscopiques

Après vieillissement, des sections polies d'éprouvettes de 1,5mm d'épaisseur ont été examinées au microscope optique (Chapitre III). Le phénomène de la thermo-oxydation est superficiel et n'affecte que les bords de l'échantillon [1]. Le but des observations sera donc de détecter des couches de couleur différente sur le bord et à cœur de l'échantillon (Figure V-5).

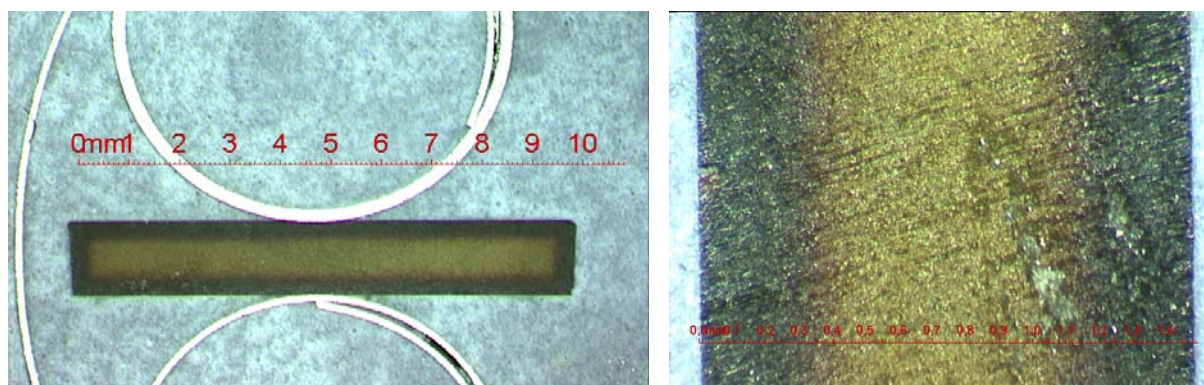


Figure V-5 : Observation microscopique d'un échantillon de matrice (20X20X1,5mm³) vieilli 35000 heures à 120°C sous 1 bar d'air

La coloration est très marquée sur les bords en contact avec l'atmosphère et elle diminue rapidement vers le centre de l'échantillon. Suivant les conditions d'observation utilisées, le profil d'oxydation apparaît sous la forme d'un dégradé de couleur (Figure V-5) ce qui permet de mieux distinguer la couche oxydée du cœur de l'échantillon.

Colin [94] a envisagé deux critères distincts pour déterminer la frontière entre zone oxydée et non oxydée. Le premier critère correspond à la partie superficielle de la couche oxydée elle mesure, 300µm. Le second critère correspond à la totalité de la zone où les effets de l'oxydation sont détectables, dans ce cas 400µm (Figure V-6).

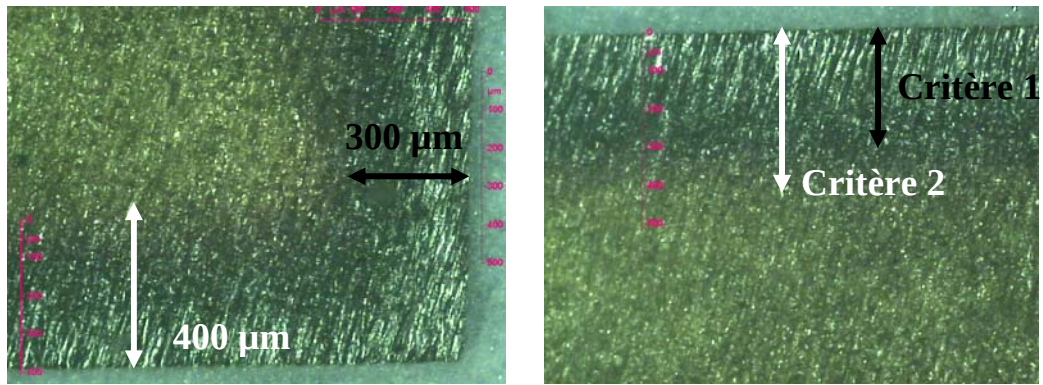


Figure V-6 : Epaisseur de couche oxydée expérimentale d'un échantillon de matrice (20X20X1,5mm³) vieilli 35000 heures à 120°C sous 1 bar d'air

Ces deux critères sont utilisés pour suivre la pénétration de l'oxygène dans la profondeur de l'échantillon en fonction du temps à chaque température de vieillissement en suivant le changement de couleur entre les bords et le cœur de l'échantillon.

Comme la perte de masse, les épaisseurs de couche oxydée sont comparées aux résultats issus de la simulation qui permet de prédire la concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur des échantillons tout au long du vieillissement (Figure V-7).

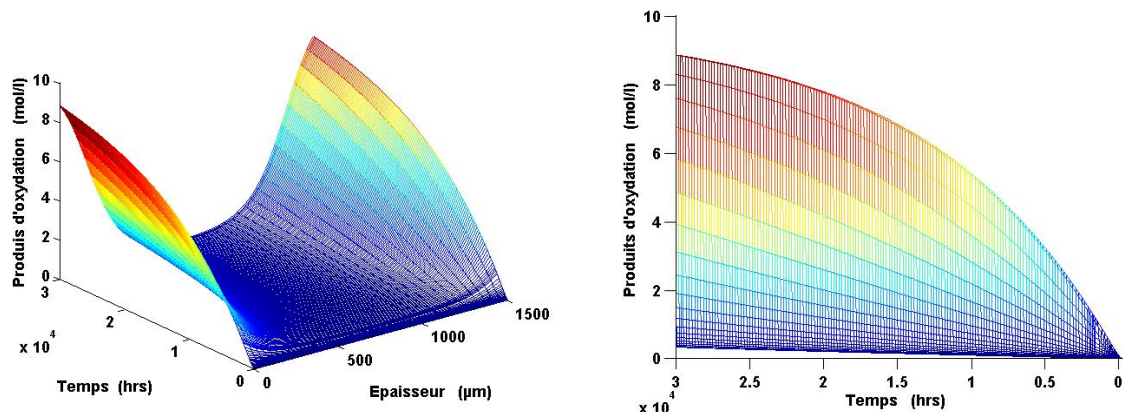


Figure V-7 : Simulation des produits d'oxydation d'un échantillon de matrice (20X20X1,5mm³) vieilli 35000 heures à 120°C sous 1 bar d'air

La concentration des produits d'oxydation présente, dès les premières heures de vieillissement, un profil aux bords des échantillons. L'oxydation n'est pas homogène (Figure V-7). Tandis que le cœur est presque inaffecté par la thermo-oxydation, le bord est sévèrement oxydé. La variation de concentration des produits d'oxydation a une forme exponentielle dans la profondeur de l'échantillon ; la concentration augmente rapidement aux premières heures de vieillissement, ensuite, on peut penser qu'elle atteint une limite asymptotique ou tout du moins, elle croît très lentement.

L'épaisseur de couche oxydée simulée est déterminée conventionnellement par le point d'inflexion de la courbe de variation de concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur.

A 35000 heures de vieillissement, l'épaisseur de couche oxydée déterminée à partir de la simulation est d'environ 300 μm (Figure V-8) ce qui correspond au premier critère déterminé par observation microscopique (Figure V-6). Le second critère donne une valeur plus élevée de la couche oxydée et correspond, sur la courbe simulée, à la totalité de la partie oxydée de l'échantillon.

Il est préférable de choisir comme critère d'oxydation la partie oxydée la plus affectée et la plus visible en microscopie optique (critère 1). C'est la même valeur donnée par la simulation.

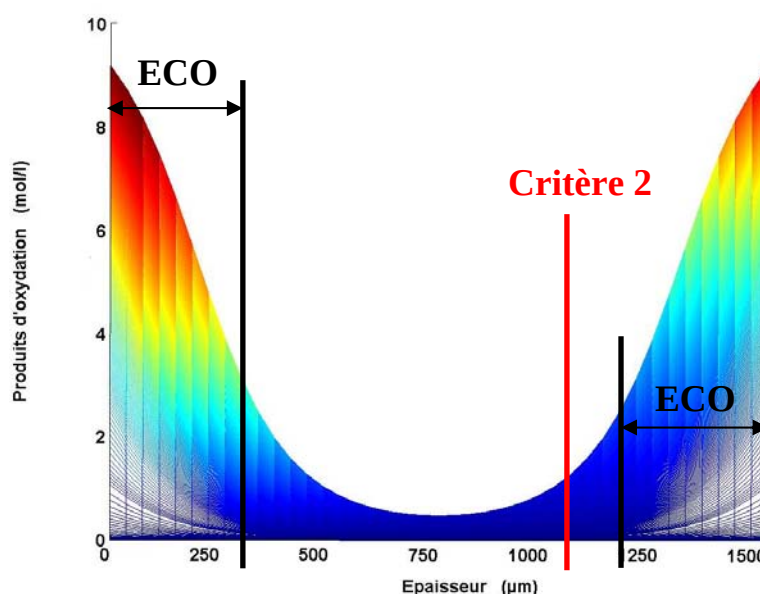


Figure V-8 : Epaisseur de couche oxydée d'un échantillon de matrice (20X20X1,5mm³) vieilli 35000 heures à 120°C sous 1 bar d'air

La valeur expérimentale par microscopie optique, combinée à la courbe de perte de masse confirme la validité du programme de simulation pour les deux critères d'endommagement choisis (perte de masse et épaisseur de couche oxydée) de la matrice en cours du vieillissement isotherme à une température proche de celle de la mise service du matériau.

2.2. Vieillissement isotherme des stratifiés

Les échantillons de stratifiés ont été exposés sur une longue durée (5000 à 8000 heures) dans les conditions suivantes :

- ◆ 150°C sous 1 bar d'air ($2 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 150°C sous 3 bars d'air ($6 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 150°C sous 3 bars d'oxygène ($3 \cdot 10^5$ Pa d'O₂)
- ◆ 180°C sous 1 bar d'air ($2 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)
- ◆ 180°C sous 3 bars d'air ($6 \cdot 10^4$ Pa d'O₂)

2.2.1. Epaisseurs de couche oxydée par observations microscopiques

Après vieillissement, des sections polies d'éprouvettes de stratifiés (UD, [0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s) ont été examinées au microscope optique.

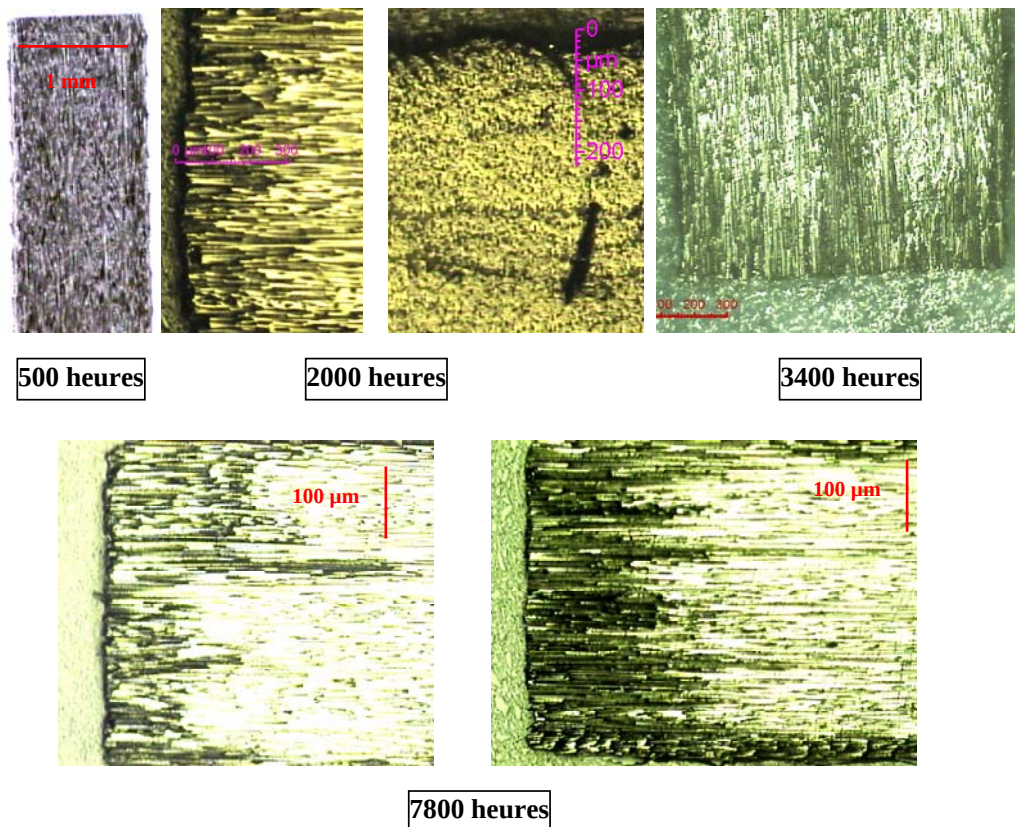


Figure V-9 : Observations microscopiques d'échantillons de composite UD (20X20X1,04 mm³) vieillis à 150°C et 3 bars d'air

La figure V-9 représente des observations microscopiques d'échantillons de composite unidirectionnel (UD) vieillis à 150°C et 3 bars d'air. Après 2000 heures de vieillissement, la couche oxydée devient de plus en plus importante et visible dans le sens des fibres (ECO₁) ou dans le sens perpendiculaire aux fibres (ECO₂) mais le matériau n'est pas encore endommagé et on n'observe aucune fissure sur les échantillons enrobés. La pénétration de l'oxygène est limitée aux bords de l'échantillon, comme prévu. La couche oxydée présente une couleur dégradée : foncée sur les bords et de plus en plus claire vers le cœur de l'échantillon.

A partir de 7800 heures de vieillissement, l'oxydation est combinée avec un effet de fissuration dans le sens des fibres. La couche oxydée devient de plus en plus importante dans les deux directions (ECO_1 et ECO_2). L'oxygène arrive à atteindre le cœur de l'échantillon et la couche oxydée est difficile à limiter.

Les couches oxydées dans les directions Y et Z deviennent visibles, de la même manière que pour la direction X, après un temps d'induction. L'épaisseur de cette couche croît rapidement avec le temps pour atteindre une valeur asymptotique. L'épaisseur des couches oxydées est inférieure à celle de la couche oxydée formée dans la direction des fibres à cause du coefficient de diffusion plus faible dans la direction transverse aux fibres.

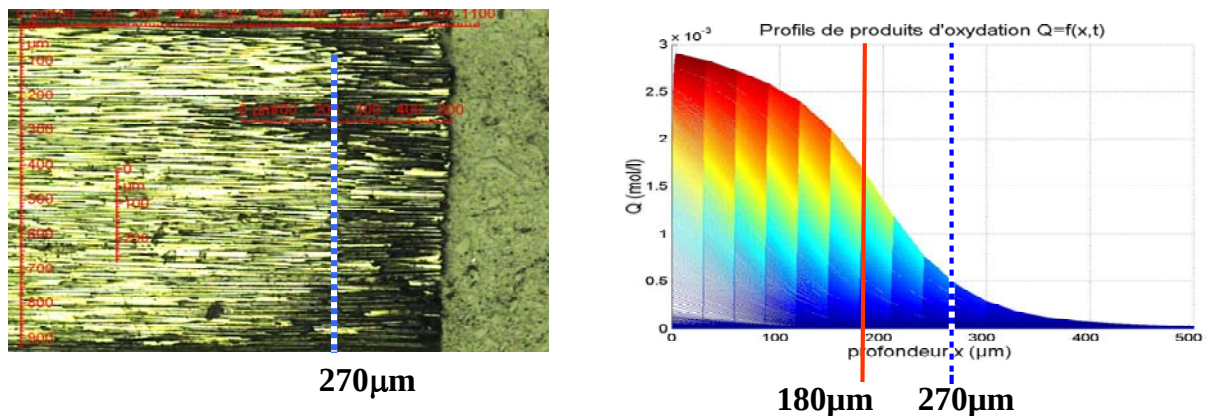


Figure V-10 : Epaisseur de couche oxydée (ECO_1) d'un échantillon de composite UD ($20 \times 20 \times 1,04 \text{ mm}^3$) vieilli 8700 heures à 150°C et 1 bar d'air

L'épaisseur de couche oxydée dans les trois directions du composite UD, notées ECO_1 , ECO_2 et ECO_3 sont estimées à partir du profil des produits d'oxydation simulé (Chapitre IV). ECO_2 et ECO_3 sont égales puisque les deux coefficients de diffusion respectifs D_2 et D_3 sont supposés égaux.

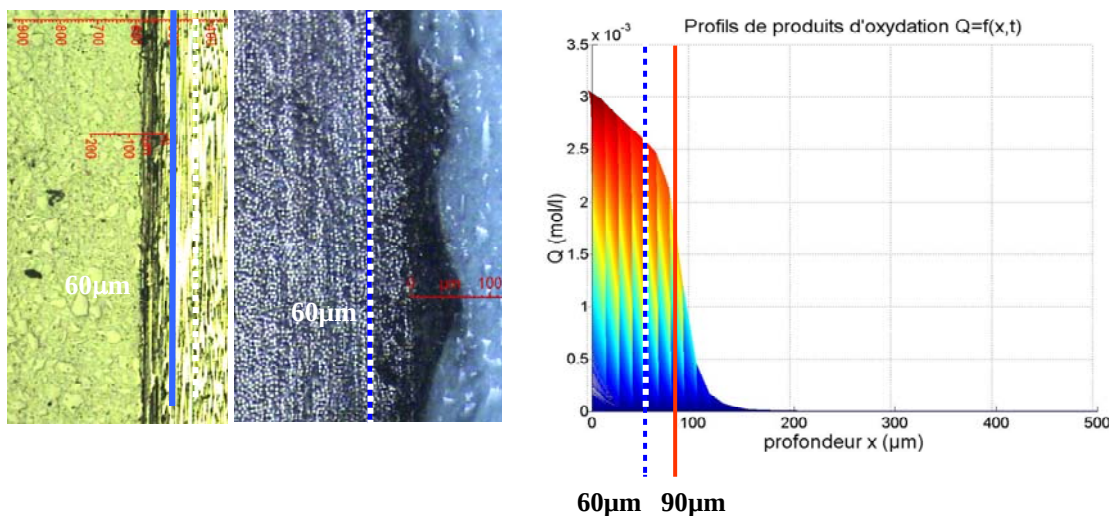


Figure V-11 : Epaisseur de couche oxydée (ECO_2 & ECO_3) d'un échantillon de composite UD ($20 \times 20 \times 1,04 \text{ mm}^3$) vieilli 8700 heures à 150°C et 1 bar d'air

Tout comme le cas de la matrice, par convention, l'épaisseur de couche oxydée, est mesurée au point d'inflexion sur le profil des couches oxydées simulées. Le trait en pointillés représente l'épaisseur mesurée expérimentalement (Figure V-10 & Figure V-11).

Les valeurs expérimentales des épaisseurs des couches oxydées issues des observations microscopiques sur les échantillons vieillis sont proches des valeurs estimées à partir de la simulation.

	ECO ₁		ECO ₂	
	mesurée	simulée	mesurée	simulée
150°C, 1 bar d'air, 8700hrs	270	180	60	90
150°C, 3 bars d'air, 4600hrs	350	230	70	125
150°C, 3 bars d'oxygène, 3000hrs	300	250	100	150
180°C, 1 bar d'air, 4600h	300	180	60	90
180°C, 3 bars d'air, 3000hrs	350	270	90	150

Tableau V-7 : Epaisseurs de couche oxydée de l'UD

Les valeurs sont résumées dans le tableau V-7. L'épaisseur de couche oxydée ECO₁, est sous-estimée par simulation, tandis que ECO₂ est surestimée. Cette différence entre les valeurs simulées et expérimentales est essentiellement due au critère choisi pour déterminer l'épaisseur de couche oxydée sur le profil des produits d'oxydation dans les trois dimensions de l'échantillon. En dépit de cette légère différence, le modèle permet de simuler de manière satisfaisante la distribution des produits d'oxydation dans le composite unidirectionnel et surtout la variation du profil de l'oxydation en fonction du temps du vieillissement, ce qui permettra par la suite de prédire en fonction des conditions d'oxydation, une oxydation totalement homogène dans l'épaisseur de l'échantillon.

En ce qui concerne le cas des composites stratifiés [0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s, les observations microscopiques ont eu lieu sur des échantillons vieillis 500 heures et 2000 heures à 150°C et 3 bars d'air (Figure V-12 & Figure V-13).

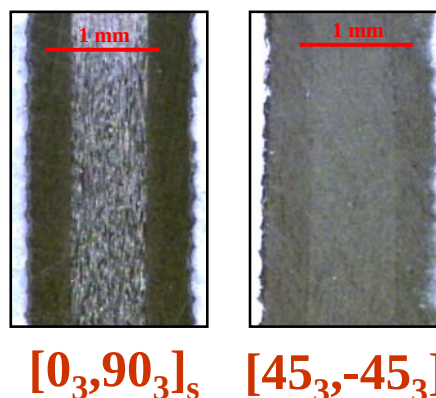


Figure V-12 : Epaisseurs de couches oxydées d'échantillons de stratifiés [0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s vieillis 500 heures à 150°C et 3bars d'air

Après 500 heures de vieillissement (Figure V-12), une très mince couche oxydée est observée sur les bords des échantillons de $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$, mais aucune fissure n'est visible sur les interfaces ou les bords.

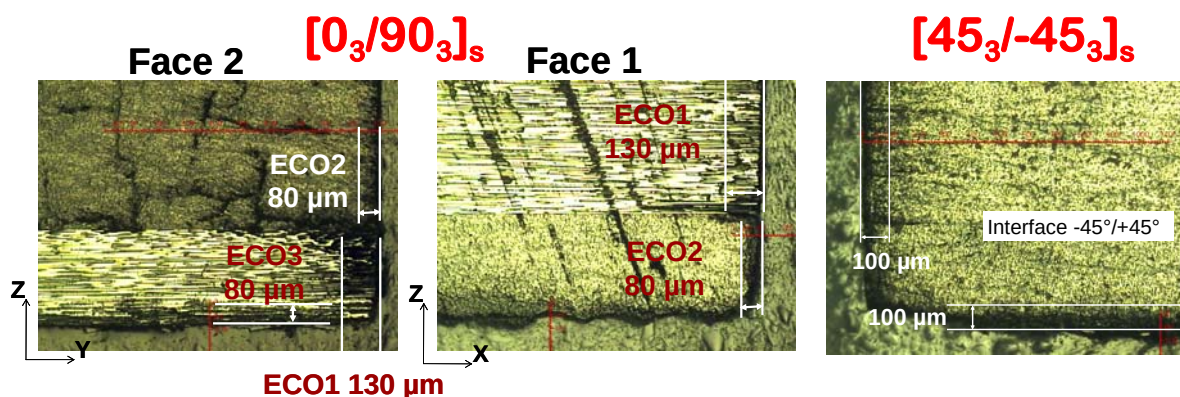


Figure V-13 : Epaisseurs de couches oxydées d'échantillons des stratifiés $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$ vieillis 2000 heures à 150°C et 3bars d'air

A 2000 heures de vieillissement (Figure V-13), les couches oxydées sont détectables sur les bords des échantillons des stratifiés $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$. Des fissures se propagent au cœur des stratifiés, elles favorisent la diffusion de l'oxygène et augmentent la surface d'échange.

Par analogie avec le composite unidirectionnel, les mêmes notions sont conservées pour le stratifié $[0_3/90_3]_s$. Le coefficient de diffusion D_1 dans la direction des fibres, D_2 et D_3 dans la direction transverse aux fibres ainsi les mêmes notations pour les épaisseurs de couches oxydées ECO_1 , respectivement à D_1 , ECO_2 et ECO_3 respectivement à D_2 et D_3 . Les épaisseurs de couche oxydée du stratifié $[0_3/90_3]_s$ sont pratiquement égales aux ECO_1 et ECO_2 du composite unidirectionnel (Tableau V-8).

UD		$[0_3/90_3]_s$		Simulation		$[45_3/-45_3]_s$
ECO_1	ECO_2	ECO_1	ECO_2	ECO_1	ECO_2	ECO_{45}
120	60	130	80	170	90	100

Tableau V-8 : Epaisseur des couches oxydées d'échantillons UD, $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$ exposés 2000 heures à 150°C et 3 bars d'air.

En ce qui concerne le stratifié $[45_3/-45_3]_s$, un coefficient de diffusion D_{45} est considéré sur les faces 1 et 2 alors que dans la direction perpendiculaire aux fibres sur la face 3, on considère le coefficient de diffusion D_3 . Une seule épaisseur de couche oxydée est considérée dans ce cas. Elle est comprise entre la valeur de l' ECO_1 et ECO_2 du composite unidirectionnel (Tableau V-8).

2.2.2. Fissuration matricielle

Sur le composite unidirectionnel, constitué de plis de même orientation, les fissures résultent du retrait induit par l'oxydation et des contraintes locales microscopiques induites par la différence de coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice.

Les fissures peuvent se créer dans le sens des fibres de carbone sur la face 1 du composite unidirectionnel, elles résultent directement de la décohésion entre les fibres et la matrice. Dans les stratifiés UD, toutes les fissures ne sont pas transverses (fissures perpendiculaires au pli et traversant toute l'épaisseur de la couche), de nombreuses fissures partielles ont été observées sur les échantillons vieillis 7800 heures à 150°C et 3 bars d'air (Figure V-14).

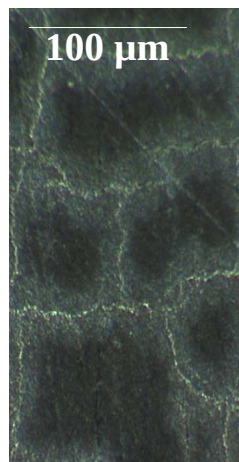


Figure V-14 : Observation microscopique à 7800 heures de vieillissement d'échantillon de composite UD (20X20X1,04 mm³) à 150°C & 3 bars d'air (Face 2)

Ces fissures partielles se décomposent en petites fissures droites et fissures obliques ou inclinées partant des bords des échantillons et suivent leur chemin entre les plis. Au fur et à mesure du vieillissement, ces fissures avancent dans le matériau jusqu'à leur coalescence.

Les fissures apparaissent et s'amorcent dans la couche oxydée après un certain temps de vieillissement qui dépend, certainement, de plusieurs paramètres dont les conditions de vieillissement, l'état initial du matériau (mise en œuvre) et le type de composite étudié. Ce temps est appelé temps d'induction. Dans le cas étudié, elles sont détectables à partir de 2000 heures de vieillissement mais des microfissures peuvent apparaître avant leur détection [22].

Leur propagation à travers la couche oxydée est lente, plusieurs petites fissures observées ne traversent pas la totalité de la zone oxydée au début du vieillissement. Une zone oxydée est présente entre le front de fissuration et le cœur des éprouvettes.

Leur propagation s'accélère au fur et à mesure du vieillissement, comme en témoigne la zone endommagée sur la couche oxydée (Figure V-14). De longues fissures sont entourées

d'une zone très oxydée qui devient de plus en plus étroite au fur et à mesure qu'on s'approche de la pointe de la fissure. Ainsi, plusieurs fissures traversent entièrement la couche oxydée, zone fragilisée, et atteint le cœur du matériau.

Dans les direction Y et Z transverses aux fibres, on observe très peu de fissures. De plus celles-ci restent essentiellement superficielles. Contrairement aux observations dans la direction X parallèle aux fibres, les fissures peuvent se former sur toute la face, elles sont enveloppées d'une mince couche oxydée.

En ce qui concerne les deux autres composites stratifiés étudiés $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$, les mêmes types de fissures sont observés mais le phénomène est accentué par la différence de la dilatation thermique entre les plis d'orientation différente. A 2000 heures de vieillissement (Figure V-15), des fissures s'amorcent sur les faces du stratifié, elles se développent à partir des interfaces (45/-45 ou 0/90) et se propagent jusqu'à la couche oxydée, ce qui augmente la surface d'échange avec l'oxygène et favorise la diffusion.

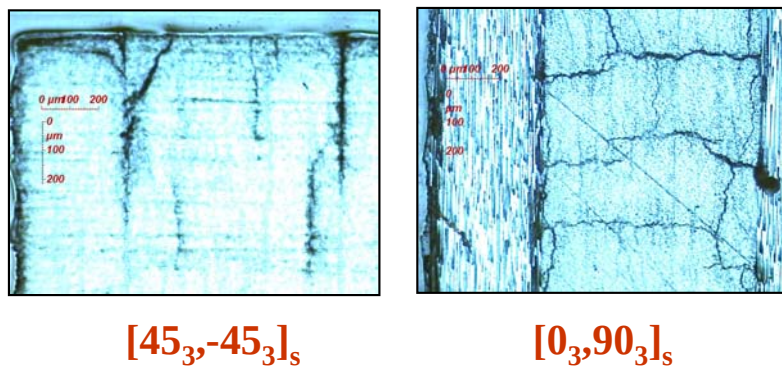


Figure V-15 : Observation microscopique à 4000 heures de vieillissement d'échantillon de stratifiés $[45_3/-45_3]_s$ et $[0_3/90_3]_s$ ($20 \times 20 \times 1,54 \text{ mm}^3$) à 150°C et 3 bars d'air

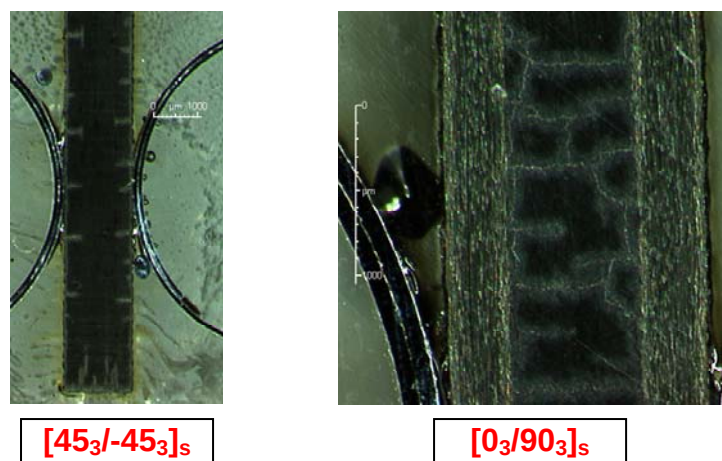


Figure V-16 : Observation microscopique à 55000 heures de vieillissement d'échantillon de stratifiés $[45_3/-45_3]_s$ et $[0_3/90_3]_s$ ($20 \times 20 \times 1,54 \text{ mm}^3$) à 180°C et 3 bars d'air

Les figures V-15 et V-16 représentent des observations microscopiques d'échantillons de $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$ vieillis 4000 heures et 5500 heures à 180°C et 3 bars d'air. Plusieurs

fissures se propagent dans le sens perpendiculaire aux fibres pour le stratifié $[0_3/90_3]_s$. On aperçoit de nombreuses petites fissures en arrière d'un front d'oxydation entourées par de minces couches oxydées, elles s'amorcent à l'interface 0/90, puis se propagent à cœur.

Deux types de fissures sont observées : les fissures qui se développent à partir du bord de l'échantillon et se propagent vers l'intérieur sans pour autant atteindre le cœur et les fissures qui se développent sur l'interface (45/-45) et traversent la couche oxydée.

2.2.3. Perte de masse

2.2.3.1. Cas du composite unidirectionnel

Les points expérimentaux sont comparés à la courbe de simulation (Figure V-17 & Figure V-18), une bonne approximation de la perte de masse prédite valide le modèle.

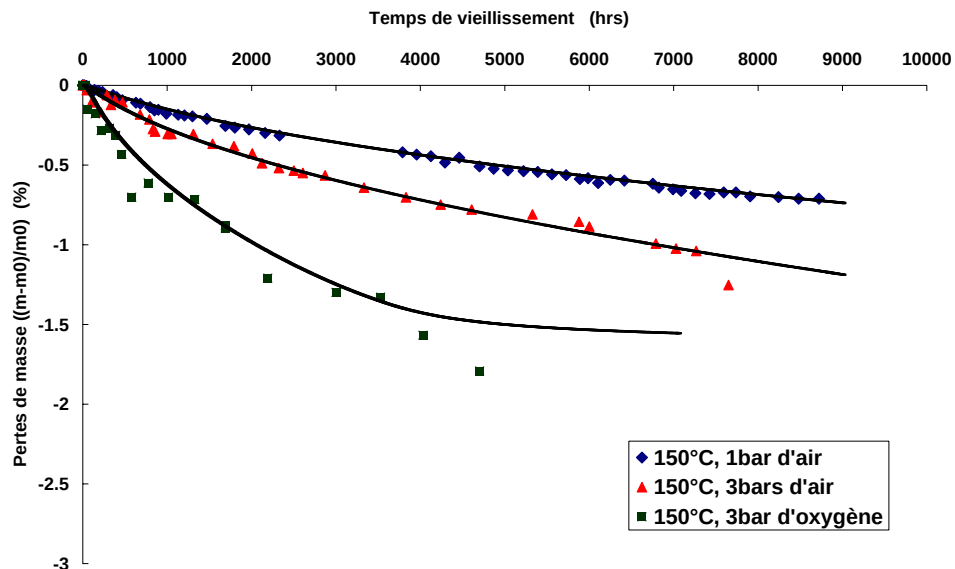


Figure V-17 : Perte de masse expérimentale et simulée d'échantillons UD (20X20X1,04mm³) à 150°C

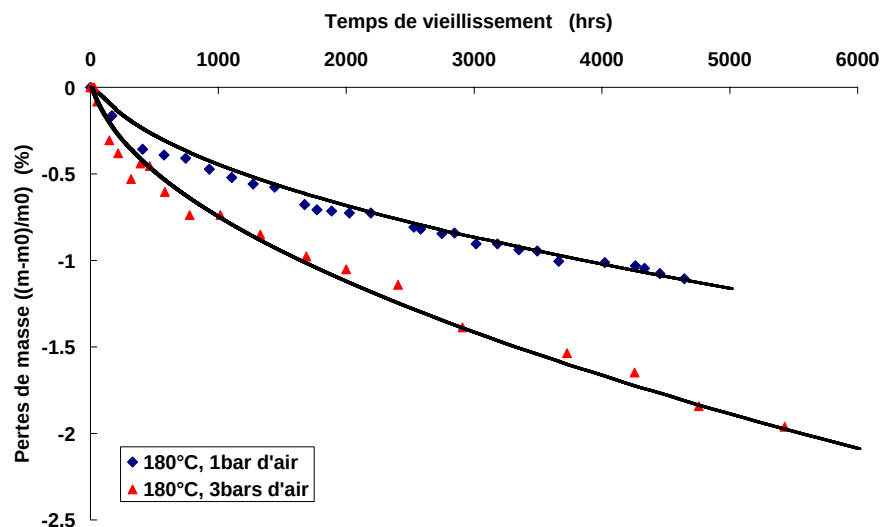


Figure V-18 : Perte de masse expérimentale et simulée d'échantillons UD (20X20X1,04mm³) à 180°C

Ces résultats confortent notre choix de considérer uniquement la thermo-oxydation de la matrice pour la simulation du vieillissement des stratifiés, en assurant l'hypothèse que les fibres de carbone ne jouent aucun rôle en dessous de la température de transition vitreuse de la matrice (190°C). A cet égard, nos résultats sont en contradiction avec les travaux de Colin [47].

Contrairement aux pertes de masses enregistrées sur des échantillons de matrice, la perte de masse des échantillons de composite UD débute dès les premières heures de vieillissement. Néanmoins, l'allure de la courbe passe par deux étapes, une première où la perte de masse est très rapide et concerne les premières heures de vieillissement. La seconde, la vitesse est moins importante mais les pertes de masse sont des fonctions quasi linéaires du temps. Les essais de vieillissement isotherme sur composite ont une durée plus faible que les essais sur matrice à cause de l'observation d'une divergence plus rapide des points expérimentaux par rapport aux courbes issues de la simulation.

Cette divergence entre valeurs théoriques et expérimentales de perte de masse est souvent rapportée dans la littérature et attribuée à l'apparition des fissures [6, 13, 16, 22].

Récemment, les effets de la rugosité de surface [97] ont également été mis en cause. La perte de masse induite par l'oxydation de composites carbone/PEEK a été étudiée après polissage des échantillons par un papier abrasif dont on a fait varier la taille de grain. La rugosité a été déterminée en fonction de nombreux facteurs : le rapport résistance mécanique des fibres/ résistance mécanique de la matrice, la topologie du stratifié, la géométrie des fibres, leur fraction volumique, la taille du grain du papier abrasif,... Elle produit un excédent de surface oxydée par rapport à la surface calculée par une simple loi des mélanges excluant la surface des fibres.

Pour chaque température de vieillissement choisie (Figure V-17 & Figure V-18), la vitesse de perte de masse augmente avec pression partielle d'oxygène dans l'échantillon.

Au cours du vieillissement à 150°C et 1 bar d'air, la courbe de perte de masse simulée permet une excellente prédiction des points expérimentaux (Figure V-17). La perte de masse débute dès les premières heures avec une pente très importante, ensuite la vitesse de perte de masse diminue et garde une valeur presque constante jusqu'à 9000 heures. La même allure est observée pour le cas du vieillissement à 150°C et 3 bars d'air. Les points expérimentaux sont approximés d'une manière très satisfaisante par la courbe simulée jusqu'à 7800 heures de vieillissement. À ce moment, les points divergent et la simulation n'est plus valable.

Au cours du vieillissement à 150°C et 3 bars d'oxygène, les points expérimentaux divergent rapidement de la courbe simulée (Figure V-17). A partir de 4000 heures de vieillissement, la simulation n'est plus valable. Toutefois, la courbe simulée semble présenter une allure différente de celle des deux cas précédemment étudiés. La perte de masse augmente en fonction du temps puis tend vers une valeur asymptotique ou un niveau de saturation. Cette stabilisation de la thermo-oxydation devient réelle lorsque la concentration de l'oxygène dans le matériau atteint une valeur critique. Il semble donc logique qu'on ait atteint rapidement ce seuil uniquement dans ce cas de vieillissement puisque le vieillissement a été délibérément accéléré avec une pression partielle d'oxygène sur les bords de $3 \cdot 10^5$ Pa d'O₂ en surface.

Au cours du vieillissement à 180°C sous 1 bar d'air et 3 bars d'air (Figure V-18), la simulation donne une très bonne prédiction des points expérimentaux sur une durée un peu plus faible (environ 5000 heures) que le cas précédent. Notons que pour la durée de vieillissement étudiée, le modèle de simulation reste valable et le matériau ne présente pas d'endommagement induit par l'oxydation.

2.2.3.2. Cas des stratifiés [45₃/-45₃]_s et [0₃/90₃]_s :

Les points expérimentaux sont bien approximés par la courbe de perte de masse simulée, qui est ici celle du composite unidirectionnel (Figure V-19, Figure V-20, Figure V-21 & Figure V-22).

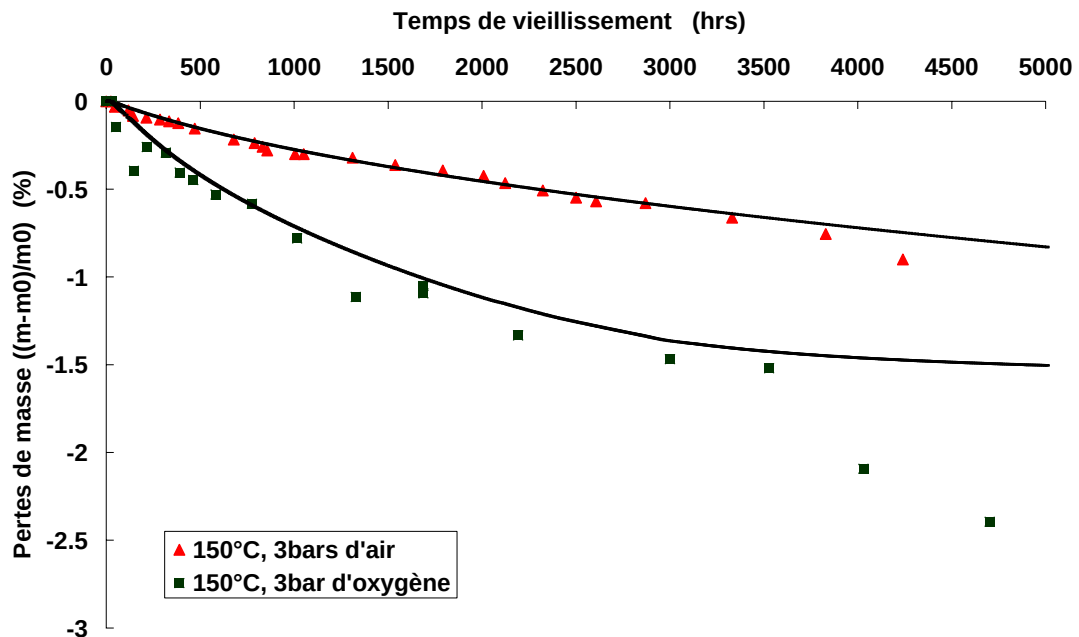


Figure V-19 : Perte de masse moyenne expérimentale et simulée d'échantillons du stratifié [0₃/90₃]_s (20X20X1,54mm³) à 150°C

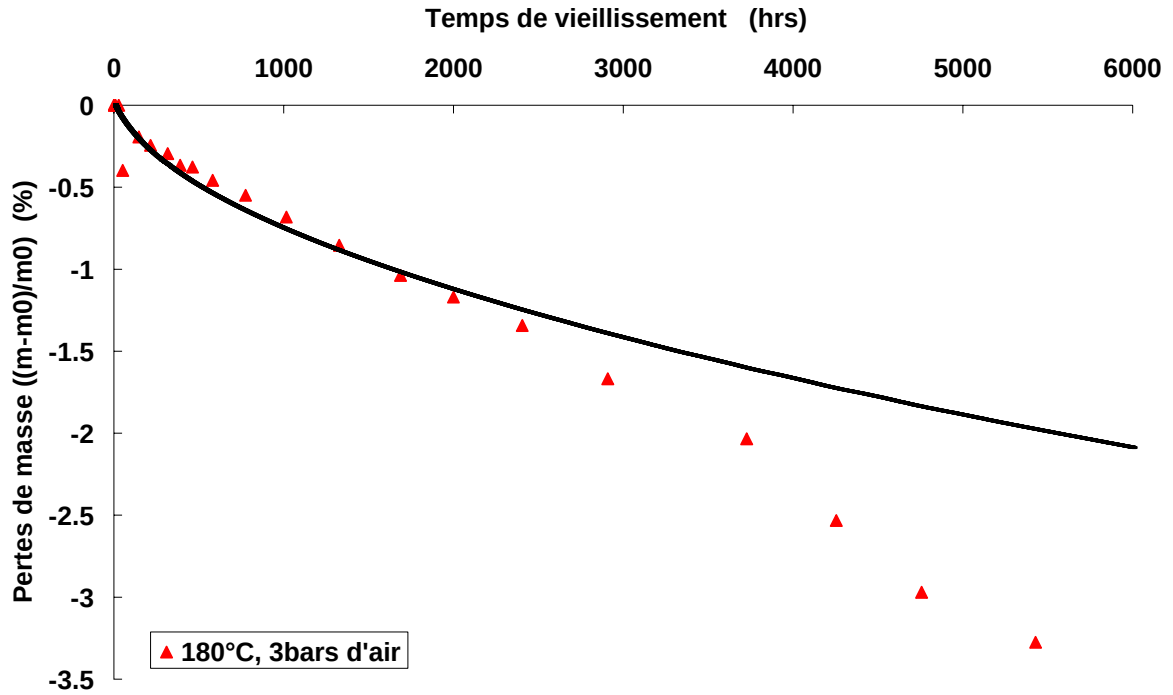


Figure V-20 : Perte de masse moyenne expérimentale et simulée d'échantillons du stratifié $[0_3/90_3]_s$ ($20 \times 20 \times 1,54 \text{ mm}^3$) à 180°C

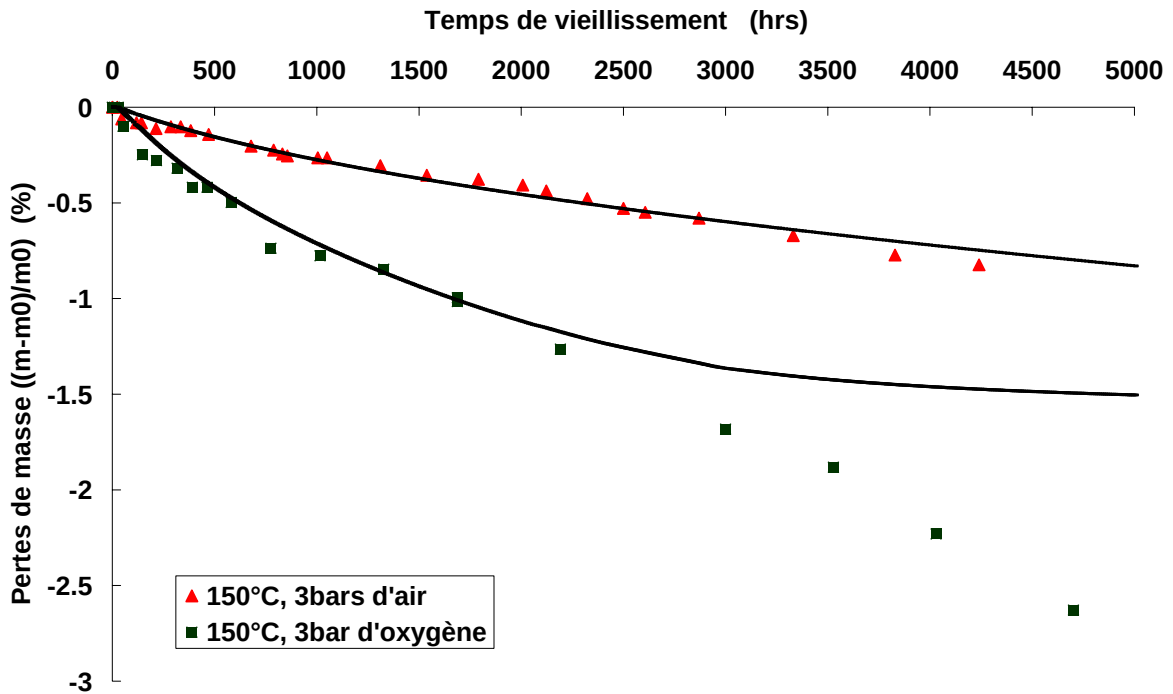


Figure V-21 : Perte de masse moyenne expérimentale et simulée d'échantillons du stratifié $[45_3/-45_3]_s$ ($20 \times 20 \times 1,54 \text{ mm}^3$) à 150°C

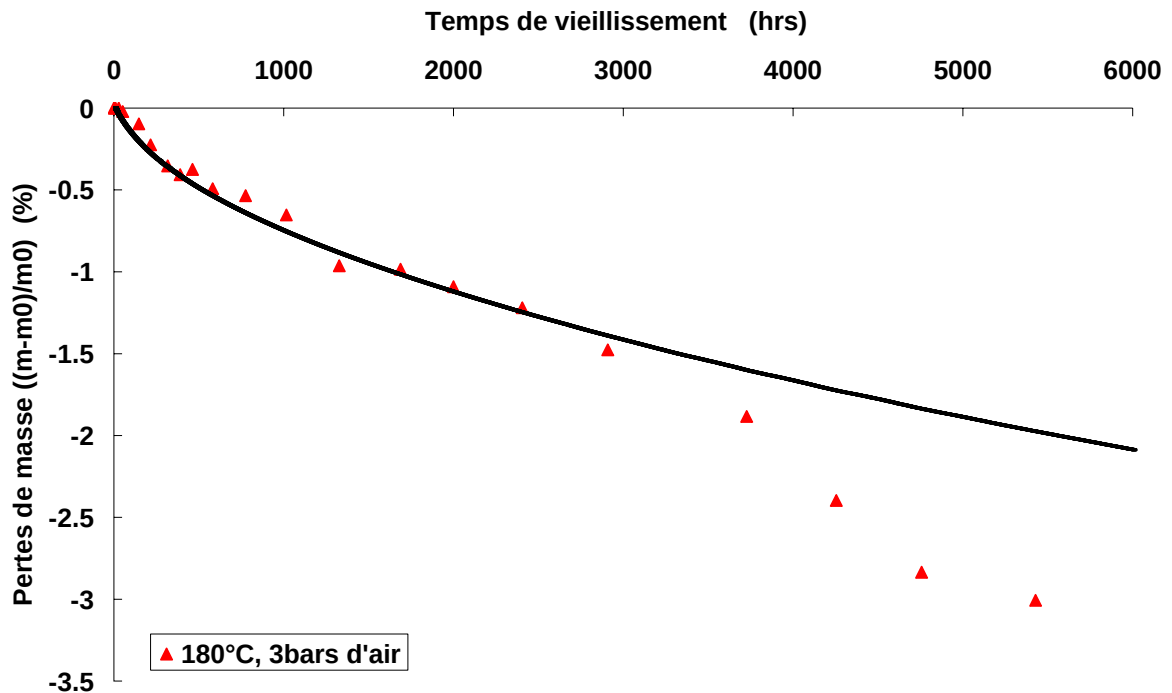


Figure V-22 : Perte de masse moyenne expérimentale et simulée d'échantillons de composite $[45_3/-45_3]_s$ ($20 \times 20 \times 1,54 \text{ mm}^3$) à 180°C

L'allure des courbes de perte de masse des stratifiés $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$ est similaire au cas du composite unidirectionnel. Pendant les premières heures de vieillissement, la vitesse de perte de masse initiale est très importante, ensuite la vitesse diminue et les pertes de masse sont des fonctions quasi linéaires du temps.

A 150°C , 3 bars d'air (Figure V-19 & Figure V-21) et 150°C , 3 bars d'oxygène et 180°C , 3 bars d'air (Figure V-20 & Figure V-22), le même comportement est observé pour les stratifiés $[0_3/90_3]_s$ et $[45_3/-45_3]_s$. Les points expérimentaux divergent et le modèle n'est plus valable.

3. Cyclage thermique du composite unidirectionnel

Les essais de vieillissement par cyclage thermique ont été menés sur des échantillons de composite unidirectionnel (UD) à pression atmosphérique. Trois cycles thermiques ont été choisis : $-50/180^\circ\text{C}$, $-50/150^\circ\text{C}$ et $+50/180^\circ\text{C}$ sous une atmosphère oxydante (1bar d'air). La température maximale de cyclage ne dépasse pas la température de transition vitreuse mesurée par des essais sur torsiomètre ($190^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$).

L'étude des cycles thermiques des composites s'inscrit dans la volonté d'analyser le comportement des stratifiés pendant les phases de décollage et d'atterrissage lors de mise en service des pièces de structure. En effet, le matériau subit un gradient thermique en passant de

la température ambiante à -50°C dans un premier temps, ensuite à 120°C en vol supersonique à pression atmosphérique.

Pour simplifier le problème, les trois cycles imposés sont triangulaires avec différentes vitesses de chauffage et de refroidissement (Chapitre III). La température maximale imposée (180°C) a été choisie afin d'accélérer les processus de vieillissement du matériau et notamment la thermo-oxydation de matrice. Elle est très supérieure à celle que subira le matériau en mise en service (120°C).

La démarche expérimentale du vieillissement thermique par cyclage du composite est détaillée dans le chapitre III. Les résultats expérimentaux de pertes de masse des cycles $-50/180^{\circ}\text{C}$ et $-50/150^{\circ}\text{C}$ ont été déterminés respectivement par Rouquié [22] et Ho [98] au LMPM à l'ENSMA Poitiers, alors que les essais de cyclage à $+50/180^{\circ}\text{C}$ ont été réalisés au LIM à l'ENSAM Paris.

Quant aux épaisseurs de couches oxydées, les observations ont été uniquement mises en place sur des échantillons de composite UD ayant subi un cyclage thermique entre 50°C et 180°C à 1 bar d'air.

3.1. Epaisseurs de couches oxydées

Seules les éprouvettes de composite UD soumis au cyclage thermique ($+50/180^{\circ}\text{C}$) ont été examinées au microscope optique. Trois durées de vieillissement ont été choisies : 2000, 3000 et 4000 heures. Le but de ces observations est de détecter les couches oxydées sur les bords de l'échantillon (Figure V-23).

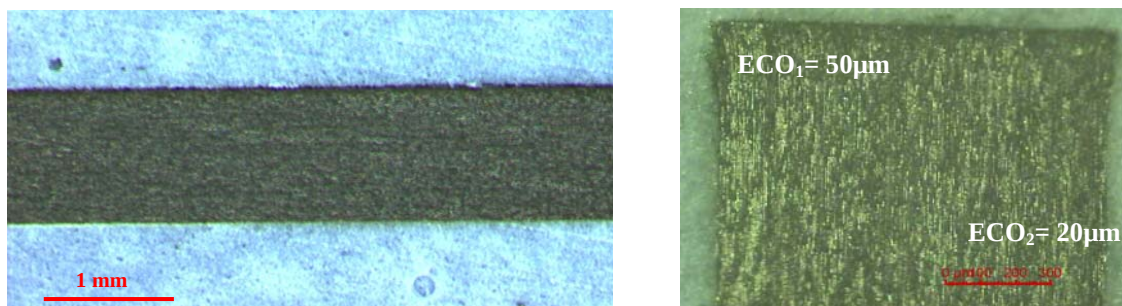


Figure V-23 : Observations microscopiques (dans le sens des fibres) d'échantillon de composite UD vieilli 4000 heures sous cyclage ($+50/180^{\circ}\text{C}$)

De très minces couches oxydées se sont formées sur les bords de l'échantillon du composite UD pendant le vieillissement. Elles sont difficiles à détecter au microscope optique. La valeur des ECO_1 et ECO_2 à 2000 heures et 3000 heures de vieillissement est délicate à déterminer.

A 4000 heures de vieillissement (Figure V-23), les couches oxydées sont plus visibles par microscopie optique. L'échantillon ne semble pas endommagé par le cyclage thermique et aucune amorce de fissure n'est observée. Ainsi les zones oxydées se limitent aux bords de l'échantillon sans que l'oxygène arrive à pénétrer au cœur du composite unidirectionnel.

A la différence du cas du vieillissement thermique où les échantillons sont exposés à une température élevée (150°C et 180°C) et proche de la température de transition vitreuse du matériau dans des conditions plus sévères (3 bars d'air et 3 bars d'oxygène), le cyclage est effectué entre une température minimale (-50°C et 50°C) et une température maximale (150°C et 180°C). Les échantillons subissent moins l'effet de la thermo-oxydation à haute température.

La thermo-oxydation n'affecte pas les échantillons de composite d'une manière assez sévère qu'à partir d'une température de vieillissement supérieure à 70°C. Dans le cas du cyclage thermique et pour les cycles choisis pour cette étude, les échantillons passent plus de la moitié du temps de vieillissement à une température en dessous de 70°C.

En ce qui concerne les deux cycles -50/180°C et -50/150°C, les échantillons passent le quart de la durée totale du vieillissement à une température négative (entre -50°C et 0°C). Il est donc évident que la thermo-oxydation n'affecte pas les échantillons dans ces conditions.

Dans le cas du cyclage thermique (50/180°C) réalisé au LIM, les échantillons UD ne semblent pas encore dégradés après 4000 heures de vieillissement et aucun mécanisme d'endommagement n'est observé contrairement au cas du vieillissement thermique. Seul l'effet de la thermo-oxydation est observé.

En concordance avec les observations microscopiques, les épaisseurs de couches oxydées simulées ont de très faibles valeurs (Figure V-24). Sur les bords des échantillons, on enregistre une importante concentration des produits d'oxydation (3,2 mol/l) mais elle décroît rapidement pour atteindre une concentration nulle au cœur du matériau.

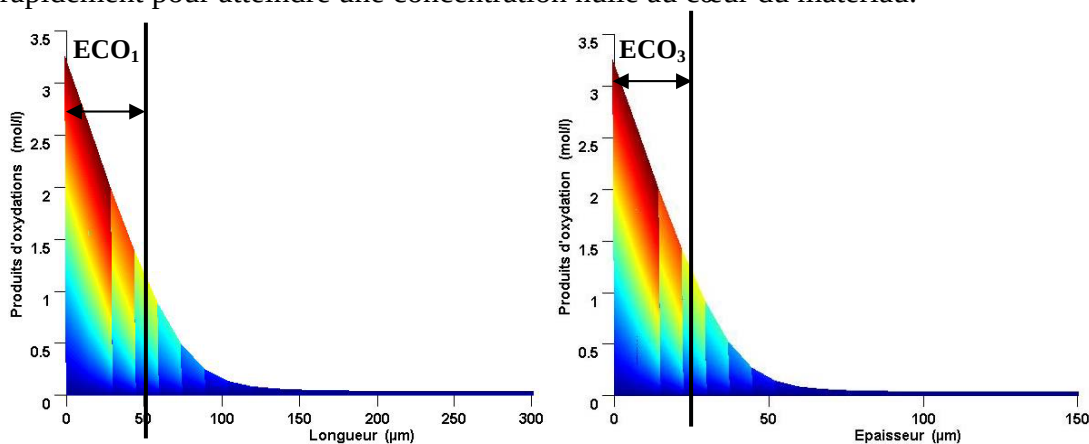


Figure V-24 : ECO₁ et ECO₂ simulées du composite UD vieilli 4000 heures sous cyclage (+50/180°C)

A 4000 heures de cyclage thermique (50/180°C sous 1 bar d'air) du composite UD, les valeurs des épaisseurs de couches oxydées déterminées par observation microscopique sont prédites d'une manière satisfaisante par le modèle (Tableau V-9). Il est ainsi validé et permet de prédire l'évolution des ECO_1 et ECO_2 pour un temps de cyclage plus important.

Temps de cyclage (h)	2000		3000		4000	
	ECO_1	ECO_2	ECO_1	ECO_2	ECO_1	ECO_2
Simulation (μm)	30	15	40	20	50	25
Expérimental (μm)	-	-	40	20	50	20

Tableau V-9 : ECO_1 et ECO_2 simulées et expérimentales d'échantillons composite UD cyclés à 50/180°C sous 1 bar d'air

3.2. Pertes de masse

Les pertes de masse expérimentales déterminées à l'aide d'une balance analytique (précision relative 10^{-4}) sont présentées avec les valeurs simulées sur la Figure V-25.

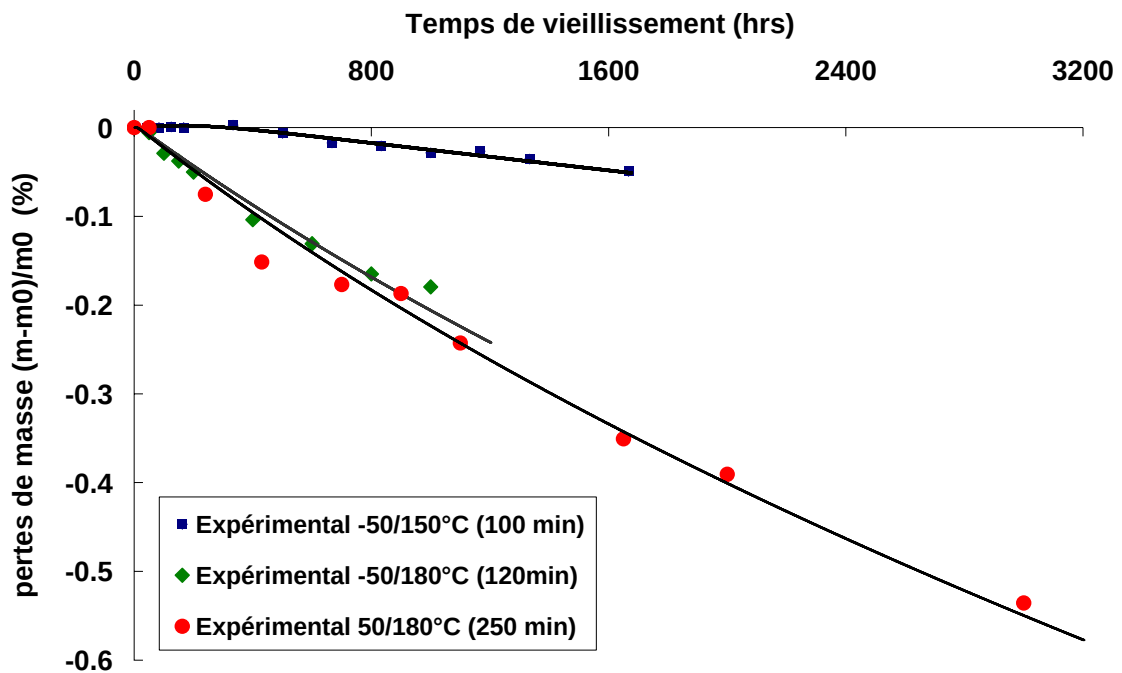


Figure V-25 : Pertes de masse expérimentales et simulées d'échantillons de composite UD

En ce qui concerne le cycle (-50/150°C, 1 bar d'air), les pertes de masse sont très faibles et ne dépassent pas 0,1% de la masse initiale au bout de 1000 cycles (~ 1660 heures de vieillissement). La courbe déterminée par la simulation donne une bonne approximation des points expérimentaux (Figure V-25). Au cours des 300 premières heures de cyclage (Figure V-26), une prise très légère de masse est constatée par simulation. Au-delà, la masse de

l'échantillon diminue avec une vitesse presque constante de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ \% / h}$ (Figure V-25).

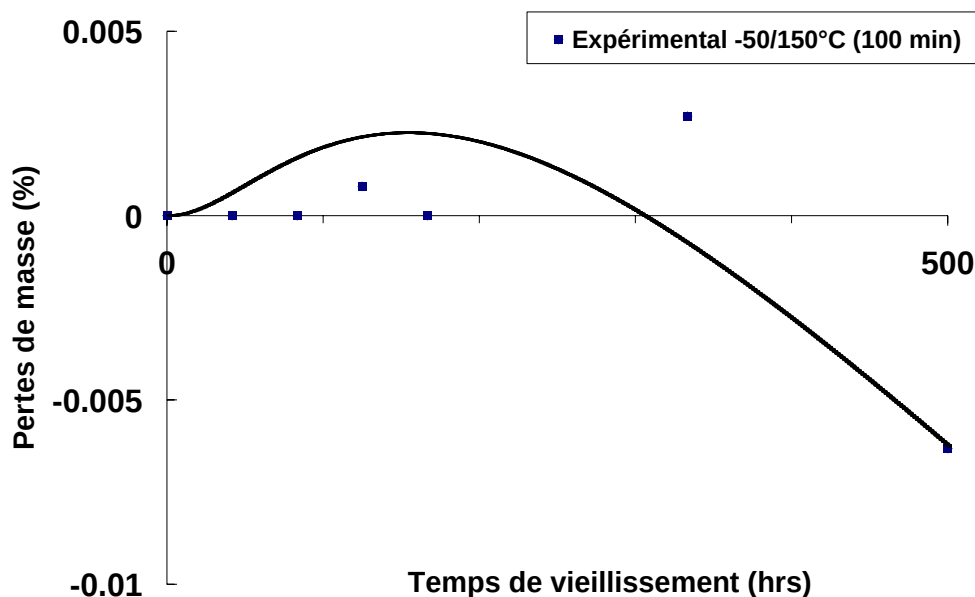


Figure V-26 : Pertes de masse expérimentales et simulées d'échantillons de composite UD sous cyclage thermique : -50/150°C et un bar d'air.

Pour les deux autres cycles étudiés (-50/180°C, 1 bar d'air et 50/180°C, 1 bar d'air), la perte de masse est plus importante par rapport au premier cas de cyclage, et atteint 0,55% de la masse initiale au bout de 3000 heures de cyclage. Ce résultat n'est pas surprenant même si dans le premier cas, la température minimale du cycle est -50°C alors que pour le deuxième, elle vaut 50°C. Mais la durée des deux cycles est différente (Figure V-25) : 120 minutes par cycle pour le (-50/180°C, 1 bar d'air) et 250 minutes par cycle pour le (50/180°C, 1 bar d'air). Si on considère que la thermo-oxydation peut affecter les échantillons de composite à partir d'une température de 70°C, la durée totale que passe le matériau au dessus de cette température dans le cas du cyclage à -50/180°C, 1 bar d'air est 583 heures sur 1000 heures de vieillissement, alors que dans le cas du cyclage 50/180°C et 1 bar d'air est 816 heures sur 1000 heures. Il est donc logique que les valeurs perte de masse soient proches l'une de l'autre.

En comparant les trois cycles étudiés, on constate l'effet de la température maximale de cyclage sur la vitesse de perte de masse (Tableau V-10). Dès que le vieillissement a lieu à une température proche de la température de transition vitreuse du matériau, la vitesse de perte de masse augmente d'une manière très importante.

Température maximale de cyclage thermique (°C)	150	180
Vitesse de perte de masse (% / h)	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Tableau V-10 : Effet de la température maximale de cyclage sur la vitesse de la perte de masse

4. Température de transition vitreuse

Une des caractéristiques importantes des polymères et les matériaux composites est la température de transition vitreuse (T_g) qui sépare le domaine vitreux du domaine caoutchoutique.

Il est peu probable que la création d'une couche oxydée de 150 à 300 μm puisse modifier la T_g d'un échantillon de plus de 1 mm d'épaisseur. Toutefois, on ne peut pas écarter l'hypothèse d'un autre phénomène qui se produirait pendant l'exposition à 150°C et 180°C tel que une éventuelle post réticulation, un vieillissement physique,...[99].

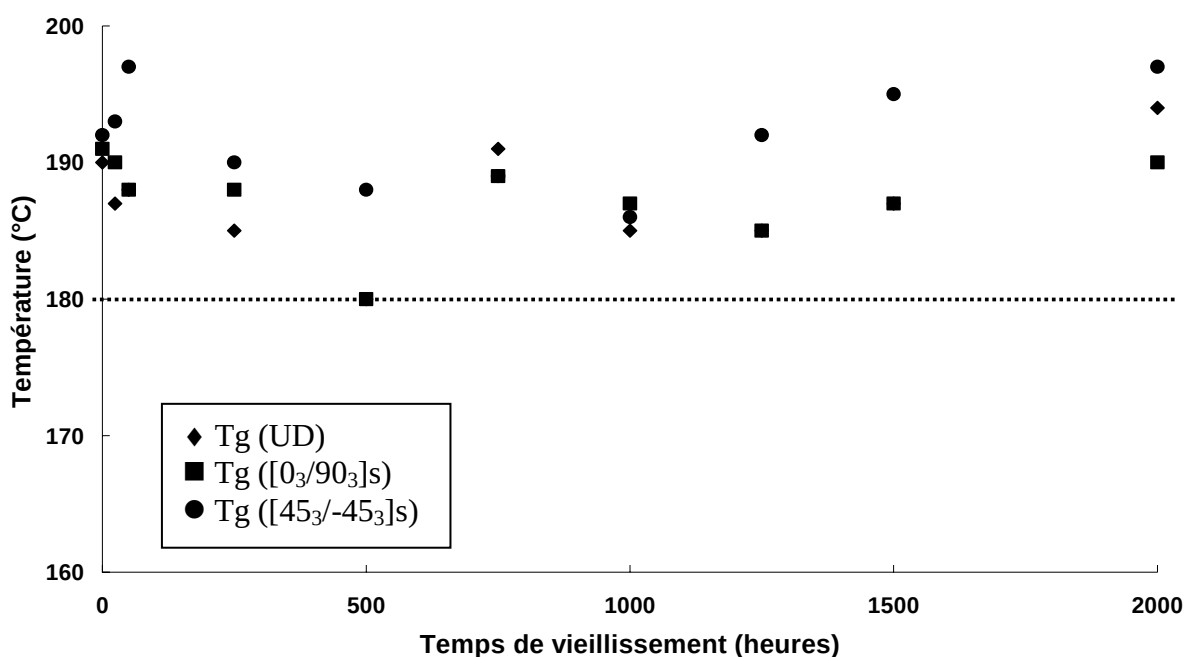


Figure V-27 : Evolution de la température de transition vitreuse (T_g) en °C d'échantillons d composite vieillis à 150°C et 3bars d'air

La variation de la T_g est mesurée sur les échantillons pendant plus de 2000 heures de vieillissement isotherme à 150°C, 180°C et 3 bars d'air, 150°C et 3 bars d'oxygène. Elle est négligeable compte tenu de l'incertitude de mesure qui est de l'ordre de 3°C (Figure V-27).

La T_g est, pendant tout l'intervalle de temps exploré, supérieure à la température de vieillissement maximale (180°C). Ces résultats sont en accord avec ceux de Devanne [100] qui a suivi l'évolution de la température de transition vitreuse d'une matrice époxy en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures (180°C, 200°C, 220°C). Il constate que la température de transition vitreuse reste constante au cours du vieillissement.

Trois effets de vieillissement sont possibles : la modification de la rigidité des chaînes, les coupures de chaînes et la réticulation. S'ils se produisent, ces trois effets s'équilibrent. Néanmoins les résultats de perte de masse et des épaisseurs de couche oxydée montrent que le

matériau est affecté par la thermo-oxydation. Mais le vieillissement oxydant est confiné dans une couche superficielle trop fine pour affecter la température de transition vitreuse.

Par contre Schieffer [99] observe une évolution de la Tg différente sur des échantillons de composite carbone/époxy vieilliss à 150°C, 180°C et 210°C. Tout d'abord une augmentation rapide de la Tg est observée (jusqu'à 1000 heures de vieillissement). Ce phénomène est expliqué par une post-réticulation (augmentation de la densité de réticulation). Ensuite, pour les températures élevées et des temps de vieillissement très long, une diminution de la Tg est observée. Une dégradation du matériau pouvant correspondre à des mécanismes de coupures de chaînes entraînerait une diminution de la densité de réticulation.

Notons que la température de transition vitreuse déterminée par Schieffer varie entre 205°C et 225°C. Les essais de vieillissement que nous avons réalisés pour des durées assez courtes ne nous permettent pas de relever une évolution similaire à celle de Schieffer.

En ce qui concerne l'effet du cyclage thermique sur la température de transition vitreuse, trois mesures de température de transition vitreuse ont été déterminés sur des échantillons de stratifiés composite UD, [0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s cyclés à 50/180°C et 1 bar d'air (Tableau V-11). Comme dans le cas du vieillissement isotherme, la température de transition vitreuse est stable.

Temps (hrs)	0	1500	3000
Tg (UD) (°C)	190 ± 3	189 ± 3	191 ± 3
Tg ([0 ₃ /90 ₃] _s) (°C)	191 ± 3	190 ± 3	186 ± 3
Tg ([45 ₃ /-45 ₃] _s) (°C)	192 ± 3	190 ± 3	187 ± 3

Tableau V-11 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de cyclage sur des échantillons de composite cyclé à 50/180°C et 1 bar d'air.

5. Discussion & Conclusions

Au cours de cette étude, le vieillissement de la matrice époxy et de trois stratifiés (UD, [45₃/-45₃]_s et [0₃/90₃]_s) a été étudié. Deux paramètres ont été choisis pour évaluer la dégradation du matériau au cours du vieillissement : la perte de masse et les épaisseurs des couches oxydées.

L'étude de la thermo-oxydation de la matrice a concerné uniquement le vieillissement isotherme, de même que les composites stratifiés ([0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s). Seuls les échantillons du composite UD ont été soumis aux deux types de vieillissement, isotherme et cyclage thermique.

Le modèle de simulation de la thermo-oxydation permet de prédire le profil de la concentration des produits d'oxydation à partir duquel on détermine les épaisseurs simulées

des couches oxydées et les pertes de masse. La comparaison des valeurs expérimentales et simulées de l'épaisseur des couches oxydées et la perte de masse ont permis de valider le modèle.

La concentration des produits d'oxydation simulée dépend des propriétés de diffusion de l'oxygène dans le matériau (composite ou matrice). Un montage spécial a été mis en place pour déterminer le coefficient de diffusion et la solubilité à plusieurs températures. Le capteur de pression ne supportant pas une température supérieure à 120°C, la loi d'Arrhenius est utilisée pour calculer les valeurs du coefficient de diffusion à 150°C et 180°C malgré les mises en garde de la littérature [36]. Rappelons que l'extrapolation porte sur un faible intervalle de températures et que notre énergie d'activation n'est que de 12 kJ/mol.

Le premier phénomène observé est une prise de masse pendant les premières heures de vieillissement. Il peut être interprété de la manière suivante : au début du vieillissement, les chaînes cinétiques sont longues et les actes de propagations sont plus nombreux que les actes d'amorçage. La greffe d'atomes d'oxygène sur les chaînes macromoléculaires est responsable de la prise de masse. Progressivement, les chaînes cinétiques se raccourcissent. Le départ du H₂O et des produits volatils « V » compense la greffe de l'oxygène, on observe alors une perte de masse.

Les observations microscopiques des échantillons de composite vieillis révèlent la présence de fissures au bout de quelques centaines d'heures de vieillissement. Ces fissures s'amorcent généralement sur les bords en contact avec l'atmosphère oxydante et se propagent vers le cœur de l'échantillon en traversant la couche oxydée. L'interface fibre/matrice constitue un chemin fragilisé pour la propagation de la fissure.

Le modèle de simulation permet une bonne prédiction de la perte de masse mais les points expérimentaux divergent des courbes simulées au bout de quelques milliers d'heures de vieillissement. Ce phénomène est probablement dû à l'apparition de fissures sans écarter toutefois l'hypothèse d'un effet de la rugosité. Actuellement, il est impossible de prédire la perte de masse au delà de l'apparition de ces fissures car il faut prendre en compte les facteurs propres au matériau et les facteurs externes déclencheurs liés par exemple à l'élaboration des pièces.

La perte de masse est accélérée par une augmentation de la température de vieillissement ou par une augmentation de la pression partielle de l'oxygène, ce qui a permis de valider le modèle de simulation élaboré à partir du schéma mécanistique en « boucle fermée ».

L'effet de la température d'exposition a été détecté puisque en passant de 150°C à 180°C, la perte de masse a augmenté et la dégradation du matériau est accélérée. Toutefois, ces deux températures sont supérieures à la température de mise en service et plus proche de la température de transition vitreuse, il est donc logique que le matériau se dégrade au bout d'un temps de vieillissement plus faible que celui de la matrice soumis à un vieillissement thermique à 120°C et 1 bar d'air (conditions de mise en service).

A partir des observations microscopiques des échantillons des stratifiés composite, les épaisseurs de couche oxydées (ECO_1 et ECO_2) déterminées par cyclage sont très faibles par rapport à celle déterminée sur des échantillons ayant subi un vieillissement thermique à une température élevée (150°C et 180°C).

Les mesures de la température de transition vitreuse confortent notre démarche puisque la variation enregistrée est négligeable. On peut considérer, alors, que la T_g du matériau est pratiquement insensible aux conditions de vieillissement imposées.

Selon plusieurs études, le cyclage provoque un vieillissement physique qui est à l'origine de la création de fissures et délivre un chemin pour la pénétration de l'oxygène dans le matériau, phénomène participant à la perte de masse. Or dans notre cas, il n'en est rien ; d'une part, on n'observe pas de fissures ; d'autre part, le modèle de simulation ne prenant en compte que la thermo-oxydation valide les résultats expérimentaux.

Existe-il un seuil à partir duquel l'effet de l'endommagement sur les pertes de masse est détectable ?

Chapitre VI

Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de la matrice

1. Vieillissement de la matrice Epoxy-Amine DGEBA-DDS	131
1.1. Modélisation de l'oxydation de la matrice	131
1.2. Caractérisation physico-chimique de la matrice au cours du vieillissement	132
1.3. Propriétés mécaniques de la matrice	133
1.4. Cinétique de dégradation du réseau tridimensionnel	137
2. Evolution des propriétés mécaniques instantanées de la matrice DGEBF- TGAP-DDS	140
2.1. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vierge	140
2.2. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vieillie	142
3. Etude de la ténacité de la matrice	146
3.1. Vieillissement	146
3.2. Résultats	147
3.3. Discussion	150
4. Conclusion	151



près avoir analysé la formation des couches oxydées des composites stratifiés, l'objectif de ce chapitre est l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux subissant un vieillissement isotherme. Puisque la thermo-oxydation ne touche que la matrice et en considérant que les fibres de carbone sont intactes aux températures de vieillissement choisies ($< 180^{\circ}\text{C}$), seuls des échantillons de matrice seront soumis à des essais.

Les caractéristiques mécaniques de la zone de peau oxydée peuvent être différentes de celles du cœur du matériau et le projet porte sur les effets peu connus de cet état de contraintes et de ces modifications de structure chimique sur le comportement mécanique. Il serait possible de pouvoir intégrer dans les codes de calcul de structure par éléments finis, la loi de comportement mécanique d'une pièce en polymère compte tenu de sa géométrie et de son épaisseur de couche oxydée. L'ambition est, grâce à ces codes de calcul, d'intégrer les conséquences de la thermo-oxydation dans le dimensionnement des pièces.

Dans un premier temps, les propriétés mécaniques d'une matrice époxy-amine (DGEBA-DDS) sont étudiées en fonction de la durée du vieillissement thermique. Cette matrice a des propriétés très proches de celle utilisée pour la mise en œuvre des stratifiés et présente l'avantage de la possibilité d'élaboration de plaques au LIM. Les moyens techniques (spectrophotométrie IR, essais de traction,...) ont permis la caractérisation initiale et après vieillissement de la matrice.

Le but est de déterminer une éventuelle relation entre les propriétés mécaniques (le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture) de la matrice et l'avancement de l'oxydation (concentration des produits d'oxydation).

En seconde partie, des échantillons de matrice (utilisée pour la mise en œuvre des stratifiés) vierges et vieillis, conformément aux normes, ont subi des essais de traction en vue de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques instantanées à trois températures différentes (23°C , 80°C et 150°C).

Le protocole expérimental (Chapitre III) a été validé pour la détermination de la ténacité sur des échantillons minces de matrice (1mm et 0,7 mm). Le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m^2) ont été déterminés par des essais de traction en fonction de la concentration des produits d'oxydation à différentes températures (23°C , 60°C , 80°C , 100°C et 120°C).

Les échantillons de matrice ont été vieillis d'une manière homogène grâce au programme de simulation qui a permis de déterminer les conditions (pression partielle de

l'oxygène et température) optimales nécessaires pour l'obtention des concentrations de produits d'oxydation choisis (0,1 mol/l, 0,2 mol/l, 1 mol/l et 4 mol/l).

Les résultats expérimentaux des propriétés mécaniques instantanées et la ténacité de la matrice vierge et vieillie seront présentés, analysés, comparés aux résultats issus de la littérature et critiqués.

1. Vieillessement de la matrice Epoxy-Amine DGEBA-DDS

1.1. Modélisation de l'oxydation de la matrice

Le modèle de simulation a été utilisé avec les constantes cinétiques déterminées pour la matrice du stratifié (cf. Chapitre IV). La cinétique de réaction est supposée inchangée quelque soit la matrice époxyde étudiée.

La densité initiale du matériau a été déterminée par pesée dans l'air et dans l'eau, elle vaut $1237 \pm 4 \text{ kg/m}^3$. En utilisant l'Unité Constitutive Répétitive (UCR), il est possible de déterminer le nombre d'hydrogènes « arrachables » lors du processus d'oxydation, conduisant à la formation de CO.

Les hydrogènes fixés aux noyaux benzéniques sont difficilement arrachables et les hydrogènes du méthylène en position α de l'azote conduisent à des amides [101]. On a donc 12,5 hydrogènes arrachables par UCR. La concentration initiale de PH est donnée par l'équation (Eq. (VI.1)).

$$[\text{PH}]_0 = \frac{2(6+5 \cdot 0,05)}{0,97} \cdot 1,237 = 16 \text{ mol/l} \quad (\text{VI.1})$$

La comparaison de différentes conditions d'oxydation a permis de retenir les conditions illustrées par la figure VI-1 (120°C et 6 bars d'oxygène).

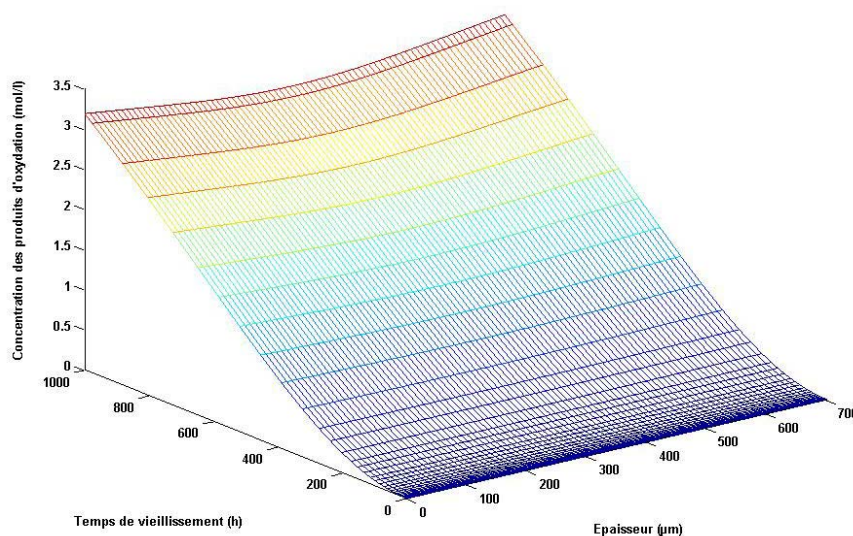


Figure VI-1 : Profils de produits d'oxydation pour un essai à 120°C sous 6 bars d'oxygène

1.2. Caractérisation physico-chimique de la matrice au cours du vieillissement

L'analyse spectrophotométrie IR d'un film mince (environ 40µm) permet la caractérisation physico-chimique initiale de la matrice, en particulier, la concentration en produits d'oxydation (groupes $\text{C}=\text{O}$ absorbant à 1720 cm^{-1}).

L'application de la loi de Beer Lambert [102] permet de calculer les concentrations suivantes (Tableau VI-1) qui ont été comparées au modèle théorique pour vérifier l'avancement de l'oxydation (Figure VI-2).

Temps de vieillissement (hrs)	Q calculée (mol/l)	Q simulée (mol/l)
0	0,11	0
189	0,40	0,21
330	0,73	0,58
452	1,14	0,99
760	2,10	2,14
1000	2,50	2,87

Tableau VI-1 : Concentrations en produits d'oxydation sur films minces

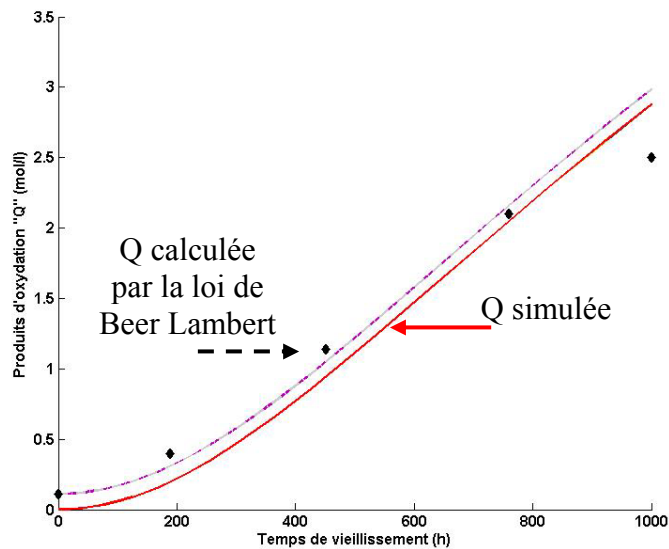


Figure VI-2 : Comparaison de la concentration en produit d'oxydation simulée et calculée par la loi de Beer Lambert

Afin de confirmer ces résultats et de contrôler l'homogénéité de l'oxydation, des essais de Spectrophotométrie Infrarouge en ATR ont été réalisés en surface et au cœur des éprouvettes à différents stades du vieillissement (Tableau VI-2).

Temps de vieillissement (hrs)	Q en surface (mol/l)	Q à cœur (mol/l)	Ecart relatif (%)
0	0,10	0	-
189	0,59	0,60	-2,50
330	0,68	0,65	4,35
760	2,07	2,03	2,13
1000	2,41	2,35	1,22

Tableau VI-2 : Concentrations en produits d'oxydation en ATR

L'oxydation apparaît donc comme homogène dans le matériau, l'écart relatif n'excédant pas 5% entre la surface et le cœur du matériau. Que ce soit en transmission ou en ATR, les essais en spectrophotométrie IR sur des films minces donnent les mêmes résultats. Ces résultats ont donc été comparés à la courbe donnée par la simulation sous Matlab (Figure VI-2). Si la concentration initiale Q mesurée expérimentalement est rajoutée à la courbe théorique (courbe en pointillés), un très bon accord est observé entre simulation et expérimentation.

1.3. Propriétés mécaniques de la matrice

Les éprouvettes vieilles ont été soumis à des essais de traction afin d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques. Par souci de précision des mesures de l'allongement, un extensomètre a été employé.

La fragilité des éprouvettes vieilles a rendu impossible le montage de l'extensomètre au delà de 610 heures. Rappelons que les déformations de matrice époxy-amine à température ambiante sont faibles (<10%). Nous avons vérifié que l'utilisation de la vitesse de déplacement des traverses n'entraînait pas une divergence importante des résultats (Cf Chapitre III).

1.3.1. Caractérisation mécanique de matrice au cours du vieillissement

Au cours du vieillissement, une baisse des propriétés à la rupture est observée (Tableau VI-3).

Temps de vieillissement (h)	Module d'Young (MPa)		σ_r (MPa)		ε_r (%)	
	Moyenne	Ecart Type	Moyenne	Ecart Type	Moyenne	Ecart Type
0	3084	204	52	7	2,4	0,4
96	3120	230	52	6	2,2	0,5
260	2016	220	40	6	1,8	0,4
383	3832	412	28	7	0,9	0,3
610	2330	113	12	1	0,5	0,1
760	2585	752	8	3	0,4	-*
1000	2190	247	6	0	0,3	-*

Tableau VI-3 : Propriétés mécaniques de la matrice époxy-amine au cours du vieillissement

En reportant dans un même graphe l'enveloppe de rupture (σ_r , ε_r) des échantillons vieillis et une courbe de traction initiale moyenne (Figure VI-3), un résultat identique à celui de la photo-oxydation du PE_{BD} [65] est observé : l'enveloppe de rupture se superpose à la courbe de traction initiale.

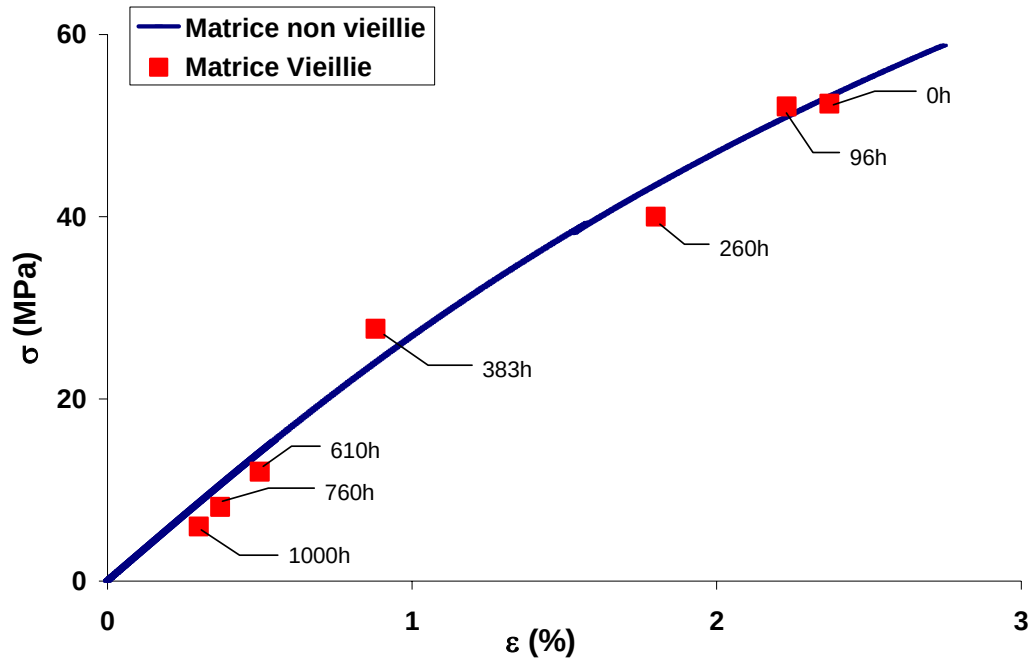


Figure VI-3 : Superposition Courbe de traction initiale – Points de rupture au cours du vieillissement

1.3.2. Modélisation des caractéristiques mécaniques de la matrice vieille

Les propriétés à la rupture des éprouvettes vieilles suivent la courbe de traction initiale (Figure VI-3). Il serait intéressant de déterminer ces valeurs en fonction de la concentration en produits d'oxydation, mesurée par spectrophotométrie IR.

Les mesures expérimentales permettent d'obtenir une relation entre les propriétés mécaniques et l'avancement de l'oxydation (Figure VI-4 et Figure VI-5).

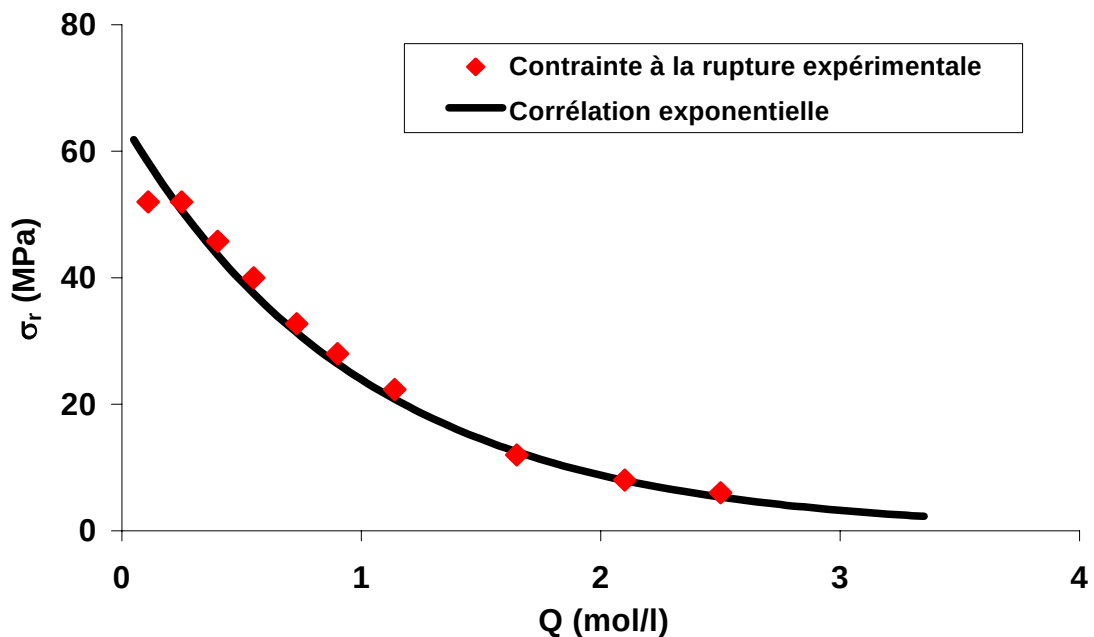


Figure VI-4 : Tracé de la contrainte à la rupture en fonction de la concentration en produits d'oxydation

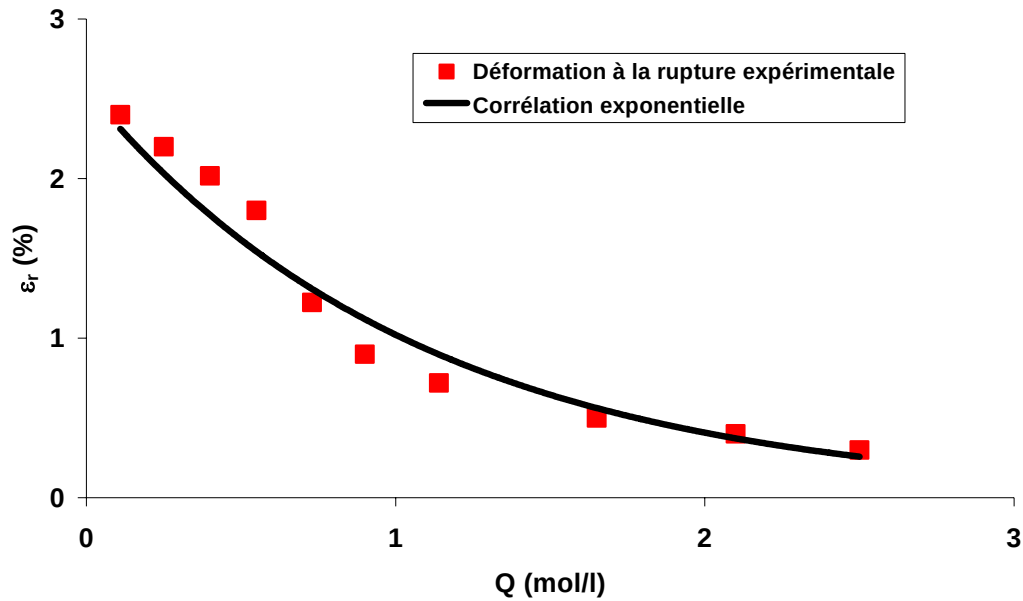


Figure VI-5 : Tracé de l'allongement à la rupture en fonction de la concentration en produits d'oxydation

Les deux tracés semblent suivre une loi exponentielle. Cependant la modélisation par une loi exponentielle de l'évolution de σ_r en fonction de Q donne une meilleure corrélation ($R^2=0,994$) avec les points expérimentaux (Eq. (VI.2)).

$$\sigma_r(Q) = 1,25 \sigma_{r_0} e^{-Q} \quad (VI.2)$$

σ_{r0} est la contrainte à la rupture des éprouvettes non vieilles (52 MPa).

Q est la concentration des produits d'oxydation en mol/l

Le coefficient de 1,25 apparaît à cause d'une période d'induction initiale où l'oxydation a peu d'influence sur la contrainte à la rupture.

Il a donc été nécessaire de relier la contrainte à la déformation par une loi qui décrit le comportement initial de la matrice. La courbe de traction initiale est modélisée par la loi de Maxwell (Eq. (VI.3)) qui permet de décrire le comportement viscoélastique simple (η est la viscosité).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (VI.3)$$

La vitesse des traverses est constante et égale à $\dot{\varepsilon}_0$. La contrainte σ est exprimée en fonction du temps par l'équation (VI.4) et en fonction de la déformation par l'équation (Eq. (VI.5)).

$$\sigma(t) = \eta \dot{\varepsilon}_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{E t}{\eta}\right) \right) \quad (VI.4)$$

$$\sigma(\varepsilon) = \eta \dot{\varepsilon}_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{E \varepsilon}{\eta \dot{\varepsilon}_0}\right) \right) \quad (\text{VI.5})$$

La viscosité " η " est déterminée en faisant passer la loi par le point initial $(\sigma_{r0}, \varepsilon_{r0})$, on obtient une valeur égale à 1170 MPa s. La pente à l'origine est égale à E suivant la loi de Hooke $(\sigma(\varepsilon) = E \varepsilon)$.

Même si ce modèle est trop simpliste, il permet d'approximer d'une manière très satisfaisante les points expérimentaux de la courbe de traction de la matrice non vieillie (Figure VI-6).

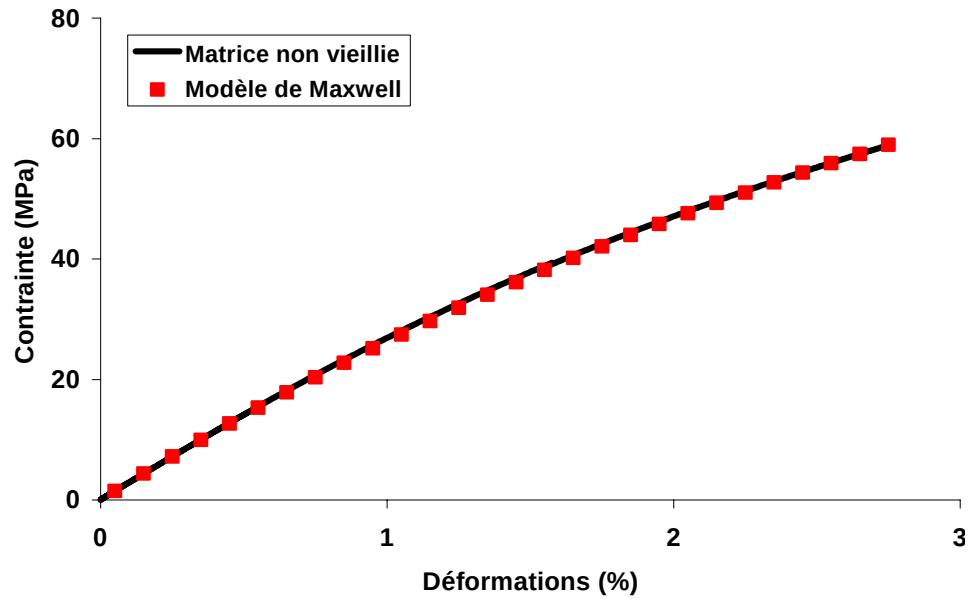


Figure VI-6 : Tracé de la courbe de traction initiale et du modèle de maxwell

Le développement limité à l'ordre 2 de la loi de Maxwell conduit à une loi polynomiale du même ordre (Eq. (VI.6)) qui décrit la contrainte en fonction de la déformation.

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{\sigma_{r0} - E \varepsilon_{r0}}{\varepsilon_{r0}} \varepsilon^2 + E \varepsilon \quad (\text{VI.6})$$

Les propriétés mécaniques à la rupture $(\sigma_R, \varepsilon_R)$ du matériau en fonction de la concentration en produits d'oxydation sont donc modélisables par le système d'équations (Eq. (VI.2) et Eq. (VI.6)). Afin de rester cohérent avec les résultats expérimentaux, des deux solutions possibles dans la résolution du trinôme, la solution retenue est :

$$\varepsilon_r = \frac{-E \varepsilon_{r0}^2 + \sqrt{E^2 \varepsilon_{r0}^4 + 4(\sigma_{r0} - E \varepsilon_{r0}) \varepsilon_{r0}^2 \sigma_r}}{2(\sigma_{r0} - E \varepsilon_{r0})} \quad (\text{VI.7})$$

Soit pour exprimer la déformation à la rupture en fonction de Q :

$$\varepsilon_r(Q) = \frac{-E \varepsilon_{r_0}^2 + \sqrt{E^2 \varepsilon_{r_0}^4 + 4(\sigma_{r_0} - E \varepsilon_{r_0})\varepsilon_{r_0}^2 1,25 \sigma_{r_0} e^{-Q}}}{2(\sigma_{r_0} - E \varepsilon_{r_0})} \quad (\text{VI.8})$$

Il est maintenant possible de tracer l'enveloppe de rupture (ε_r , σ_r) en fonction de Q en utilisant les équations (Eq. (VI.2)) et (Eq. (VI.8)). La figure VI-7 représente la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture en fonction de la concentration expérimentale des produits d'oxydation.

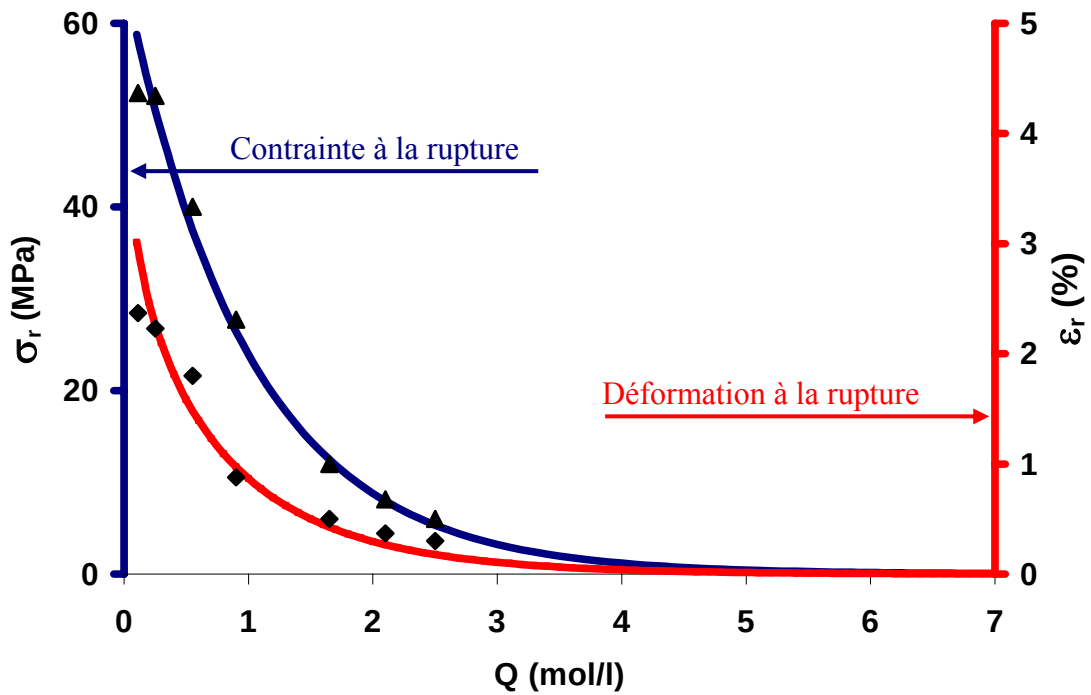


Figure VI-7 : Evolution des propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la concentration des produits d'oxydation.

1.4. Cinétique de dégradation du réseau tridimensionnel

La densité de réticulation d'un réseau 3D peut être calculée [103] en fonction de la température de transition vitreuse (T_g) mesurée expérimentalement par la loi de Di Marzio (Eq. (VI.9)).

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - K F n} \quad (\text{VI.9})$$

"K" est une constante dépendant de la fonctionnalité des nœuds.

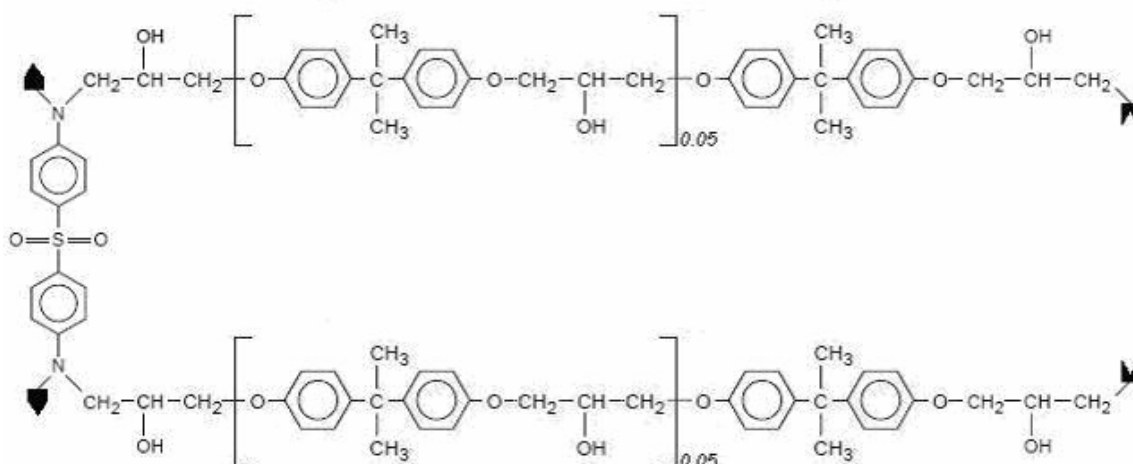
"F" est un paramètre de flexibilité.

"n" est la densité de réticulation.

T_{gl} est la T_g du copolymère hypothétique de même structure que l'UCR sans les nœuds de réticulation. Cette valeur est obtenue à partir des contributions (M_i/T_{gi}) par une loi d'additivité (Eq. (VI.10)).

$$\frac{M_l}{T_{gl}} = \sum \frac{M_i}{T_{gi}} \quad (VI.10)$$

Rappelons la structure de l'UCR :



La masse totale M_l des 3 segments est égale à :

$$M_l = \sum M_i = M_{UCR} - M_{nœuds} = 960 - 28 = 938 \text{ g/mol}$$

La somme $\sum(M_i/T_{gi})$ est calculée à partir des contributions M_i/T_{gi} relevés dans la littérature (Tableau VI-4).

		<table> <tr> <th>$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$</th><th>$T_{gi} \text{ (K)}$</th><th>$M_i \text{ (g/mol)}$</th></tr> <tr> <td>0,2426</td><td>236</td><td>58</td></tr> </table>	$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$	0,2426	236	58
$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$						
0,2426	236	58						
		<table> <tr> <th>$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$</th><th>$T_{gi} \text{ (K)}$</th><th>$M_i \text{ (g/mol)}$</th></tr> <tr> <td>0,78</td><td>364</td><td>284</td></tr> </table>	$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$	0,78	364	284
$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$						
0,78	364	284						
		<table> <tr> <th>$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$</th><th>$T_{gi} \text{ (K)}$</th><th>$M_i \text{ (g/mol)}$</th></tr> <tr> <td>0,16770</td><td>453</td><td>76</td></tr> </table>	$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$	0,16770	453	76
$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$						
0,16770	453	76						
		<table> <tr> <th>$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$</th><th>$T_{gi} \text{ (K)}$</th><th>$M_i \text{ (g/mol)}$</th></tr> <tr> <td>0,08186</td><td>782</td><td>64</td></tr> </table>	$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$	0,08186	782	64
$M_i/T_{gi} \text{ (g mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$T_{gi} \text{ (K)}$	$M_i \text{ (g/mol)}$						
0,08186	782	64						

Tableau VI-4 : Contribution à T_g des groupes constituant l'UCR [103]

$$\sum \frac{M_i}{T_{gi}} = (2,1 \ 0,78) + (2 \ 0,2426) + (2 \ 0,1677) + 0,08186 = 2,54046 \text{ g/K} \quad (\text{VI.11})$$

Soit en combinant les équations (Eq. (VI.9)) et (Eq. (VI.11)) :

$$T_{gl} = \frac{938}{2,54046} = 369 \text{ K} \quad (\text{VI.12})$$

K est égal à 2,9 pour un nœud trifonctionnel. Calculons à présent le paramètre de flexibilité F en faisant la moyenne des rapports (m/γ) de chaque segment où m est la masse et γ le nombre de liaisons simples du segment (Eq. (VI.13)).

$$F = \frac{1}{3} \left[\left(2 \frac{358}{12,4} \right) + \frac{216}{4} \right] = 37,25 \text{ g/mol} \quad (\text{VI.13})$$

La densité de réticulation initiale n_0 est égale à $\frac{2}{960} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$ d'où une Tg

$$\text{initiale théorique } T_g = \frac{369}{1 - 2,9 \cdot 37,25 \cdot 2,08 \cdot 10^{-3}} = 476 \text{ K soit } 203^\circ\text{C}.$$

Cette valeur théorique est en accord avec notre valeur expérimentale, $204 \pm 2^\circ\text{C}$. La densité de réticulation " n_t " va diminuer au cours du vieillissement (Tableau VI-6).

$$n_t = \frac{1}{K \cdot F} \left(1 - \frac{T_{gl}}{T_g} \right) \quad (\text{VI.14})$$

La masse molaire moyenne entre nœuds est donnée par l'équation (VI.15) (2 nœuds de réticulation et 3 segments par UCR).

$$\overline{Mc} = \frac{2}{3n} \quad (\text{VI.15})$$

Il est possible de déduire le nombre de coupure de chaînes (Tableau VI-6) en fonction du temps x_t par l'équation (VI.16).

$$x_t = \frac{1}{Mc_0} - \frac{1}{Mc_t} \quad (\text{VI.16})$$

Temps de Vieillissement (hrs)	Tg (°C)	n_t (mol/g)	x_t (mol/g)
0	204	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0
189	198	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
330	161	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
760	145	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$
1000	114	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Tableau VI-5 : Evolution de la densité de réticulation au cours du vieillissement

Le nombre de coupures de chaînes ne varie pas de façon monotone avec le temps de vieillissement, une période d'induction est observée comme dans le cas de la contrainte à la rupture (Figure VI-8). Le nombre de coupures de chaînes augmente jusqu'à 600 heures, temps de vieillissement pour lequel la température d'essai devient égale à température de transition vitreuse ($T_g(600\text{hrs}) = 125^\circ\text{C}$). Lorsque le vieillissement est appliqué à la matrice dans un état caoutchoutique, la cinétique de coupures de chaînes est fortement ralentie. Les coupures de chaînes sont assistées par la présence de contraintes internes qui sont plus nombreuses à l'état vitreux. A l'état caoutchoutique, ces contraintes internes sont rapidement relaxées en raison d'une mobilité moléculaire élevée. L'influence des contraintes internes sur la cinétique de coupures de chaînes a déjà été constatée lors de l'oxydation de reticulats époxy-amine [104].

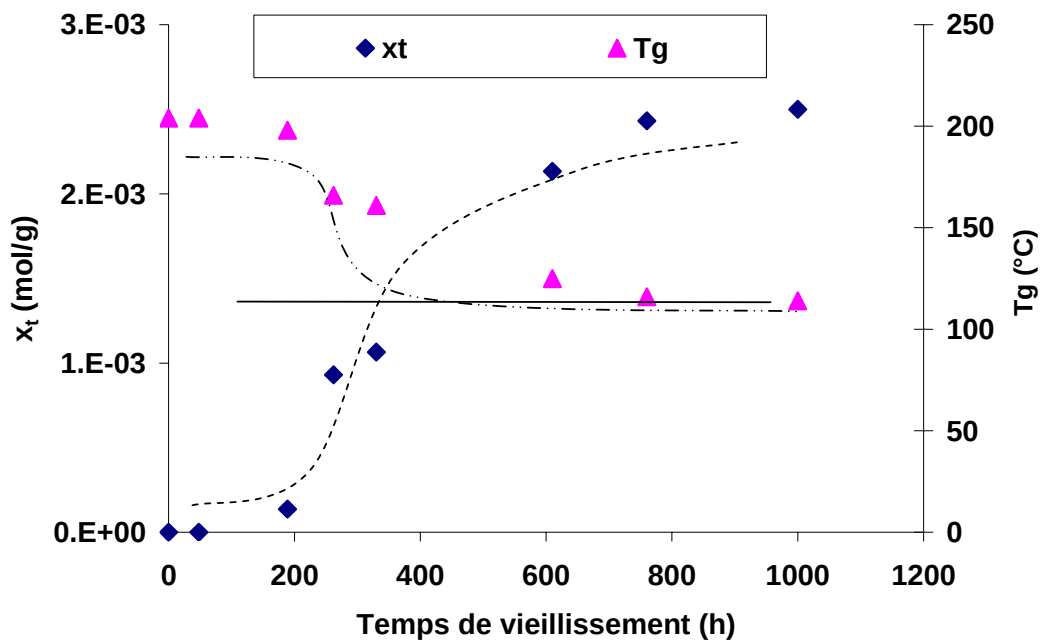


Figure VI-8 : Evolution de x_t en fonction du vieillissement

2. Evolution des propriétés mécaniques instantanées de la matrice DGEBF-TGAP-DDS

2.1. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vierge

Les essais de traction sont mis en place à trois températures (23°C , 60°C , 80°C , 100°C , 120°C et 150°C) sur des éprouvettes de matrice vierge de 1 mm d'épaisseur en suivant le protocole détaillé dans le chapitre III. Le module d'Young, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et l'énergie emmagasinée au cours de l'essai de traction sont déterminés (Tableau VI-6).

Température de l'essai	23°C	60°C	80°C	100°C	120°C	150°C
Module d'Young (MPa)	3272 ± 87	2822 ±107	2501 ± 209	2225 ±169	2182 ±87	2161 ± 85
Contrainte à la rupture (MPa)	63 ± 5	60 ±3	51 ± 7	52 ±4,5	52 ±1,1	52 ± 2
Allongement à la rupture (%)	2,8 ± 0,7	2,9 ±0,2	2,7 ± 0,52	3,36 ±0,41	3,8 ±0,48	3,9 ± 0,54
Energie totale emmagasinée G (Nm)	0,044 ± 0,01	0,036 ±0,005	0,041 ± 0,009	0,050 ± 0,009	0,055 ± 0,003	0,062 ± 0,014

Tableau VI-6 : Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vierge

Le module d'Young (Figure VI-9) diminue quand la température de l'essai augmente. Entre la température de mise en service (120°C) et la température de transition vitreuse (190°C), une diminution du module de 35% est observée.

La contrainte à la rupture (Figure VI-10), compte tenu de l'écart type, garde une valeur constante entre 80°C et 150°C. Cette valeur est sensiblement inférieure à la valeur déterminée à température ambiante.

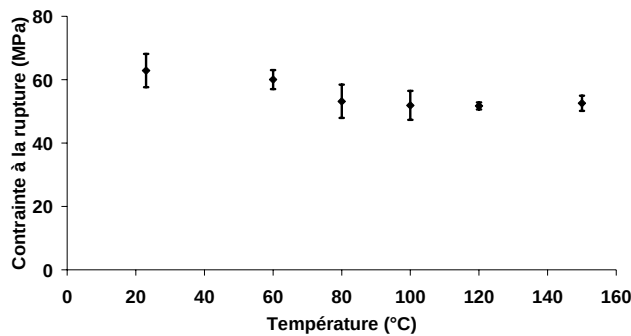


Figure VI-10 : Contrainte à la rupture de la matrice vierge

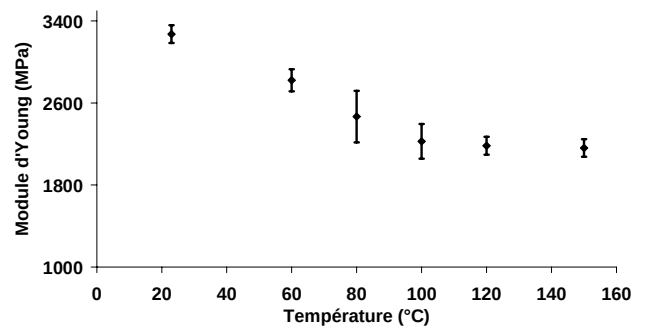


Figure VI-9 : Module d'Young de la matrice vierge

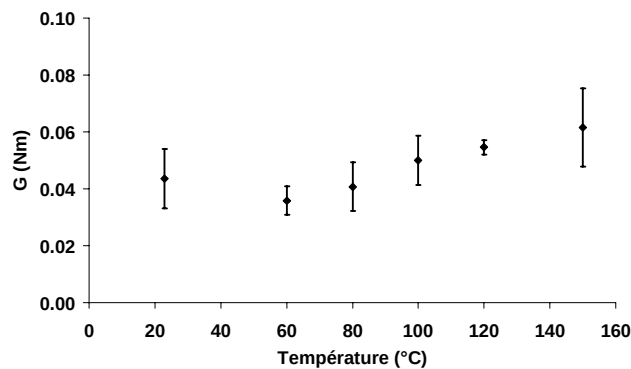


Figure VI-12: Energie emmagasiné de la matrice vierge

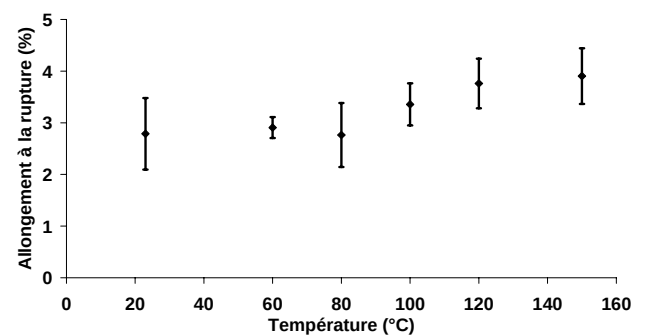


Figure VI-11: Allongement à la rupture de la matrice vierge

L'allongement à la rupture (Figure VI-11) augmente dès que la température de l'essai s'approche de la température de transition vitreuse. Pour les températures d'essai modérées (inférieures à la température de mise en service), l'allongement est presque constant. A partir de 80°C, la valeur affiche une légère hausse. L'énergie emmagasinée au cours de l'essai (Figure VI-12), qui englobe toutes les propriétés instantanées de la matrice, affiche la même tendance que l'allongement à la rupture. Elle garde une valeur constante pour les faibles températures d'essais et augmente à partir de 80°C.

2.2. Propriétés mécaniques instantanées de la matrice vieillie

Les conditions de vieillissement sont choisies au moyen du programme de simulation du vieillissement isotherme de la matrice. Le but est d'accélérer au maximum l'oxydation homogène d'une éprouvette de 1mm et rechercher les conditions optimales pour aboutir à une concentration des produits d'oxydation de 0,1 mol/l et de 4 mol/l.

Les conditions choisies pour une concentration de 0,1 mol/l sont 150°C et 6 bars d'oxygène pendant 15 heures (Figure VI-13) et pour une concentration de 4 mol/l, sont 115°C et 6 bars d'oxygène pendant 2000 heures (Figure VI-14).

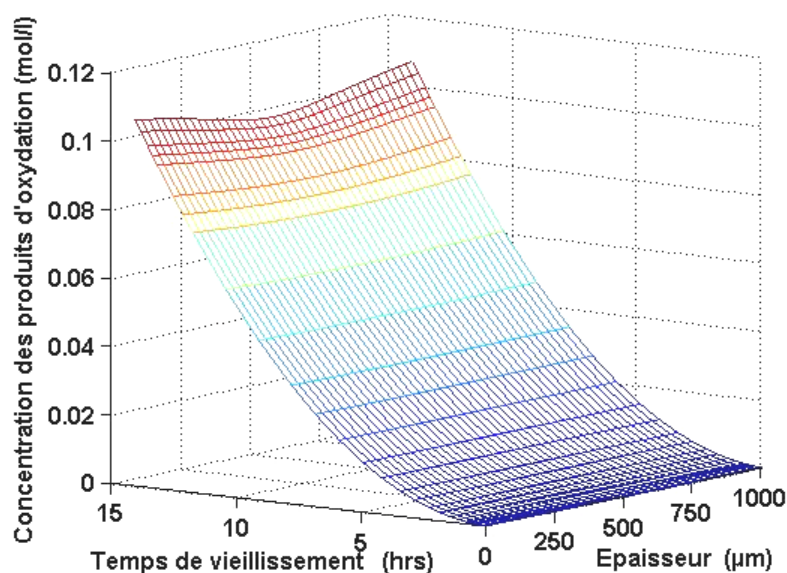


Figure VI-13 : Simulation du vieillissement d'une éprouvette de matrice DGEBF-TGAP-DDS de 1 mm d'épaisseur à 150°C et 6 bars d'oxygène (15 heures)

Les éprouvettes subissent des essais de traction à trois températures différentes (23°C, 80°C et 150°C) pour le premier type de vieillissement et uniquement à température ambiante pour le second, afin de déterminer les propriétés instantanées.

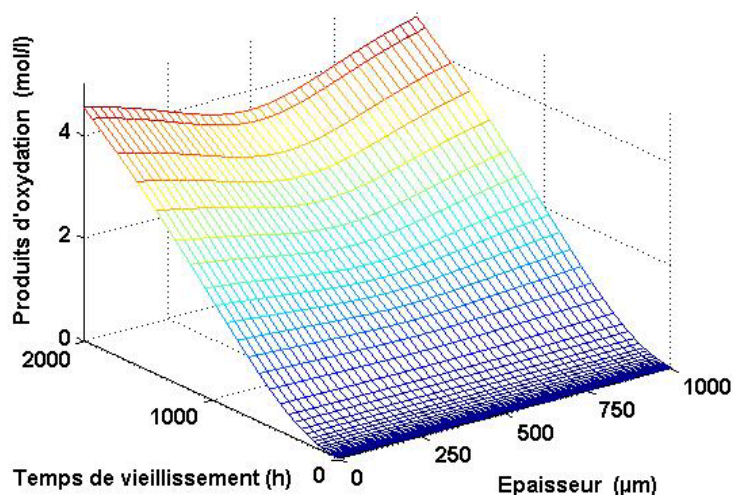


Figure VI-14 : Simulation du vieillissement d'une éprouvette de matrice DGEBF-TGAP-DDS de 1 mm d'épaisseur à 115°C et 6 bars d'oxygène (2000 heures)

Le tableau VI-7 représente un récapitulatif des résultats des propriétés mécaniques de la matrice vierge et vieillie.

Température de l'essai		23°C	80°C	150°C
Module d'Young (MPa)	Matrice non Vieillie	3272 ± 87	2501 ± 209	2161 ± 85
	Matrice Vieillie (0,1 mol/l)	3053 ± 70	2807 ± 176	2225 ± 204
	Matrice Vieillie (4 mol/l)	1144 ± 42	-	-
Contrainte à la rupture (MPa)	Matrice non Vieillie	63 ± 5	51 ± 7	52 ± 2
	Matrice Vieillie (0,1 mol/l)	53 ± 7	47 ± 5	51 ± 2
	Matrice Vieillie (4 mol/l)	16 ± 1,5	-	-
Allongement à la rupture (%)	Matrice non Vieillie	2,8 ± 0,7	2,7 ± 0,5	3,9 ± 0,5
	Matrice Vieillie (0,1 mol/l)	1,9 ± 0,4	1,9 ± 0,2	4,6 ± 0,9
	Matrice Vieillie (4 mol/l)	0,7 ± 0,3	-	-
Energie totale emmagasinée G (Nm)	Matrice non Vieillie	0,044 ± 0,01	0,041 ± 0,009	0,062 ± 0,014
	Matrice Vieillie (0,1 mol/l)	0,024 ± 0,009	0,027 ± 0,008	0,72 ± 0,004
	Matrice Vieillie (4 mol/l)	0,018 ± 0,004	-	-

Tableau VI-7 : Propriétés mécaniques instantanées d'échantillons de matrice vierge et oxydée

Pour les éprouvettes dont la concentration des produits d'oxydation est de 0,1 mol/l, les propriétés instantanées de la matrice vieilles affichent la même tendance que la matrice vierge pour les trois températures de mesure étudiées.

Une baisse générale des valeurs des propriétés instantanées est observée entre la matrice vierge et la matrice oxydée quelque soit la concentration des produits d'oxydation. Toutefois, les propriétés des éprouvettes ayant une concentration de 0,1 mol/l, et compte tenu des écarts types, ont des valeurs très proches, pour les trois températures, de celles de la matrice vierge. Cette concentration est très faible par rapport aux valeurs que peut atteindre la couche oxydée de la matrice pendant un vieillissement isotherme. La concentration de 4 mol/l est beaucoup plus élevée et plus proche d'un cas réel. Les valeurs des propriétés mécaniques instantanées de la matrice vieillie à cette dernière concentration chutent d'une manière spectaculaire à température ambiante.

Vu la fragilité des éprouvettes oxydée à 115°C, 6 bars d'O₂ pendant 2000 heures, seuls des essais à température ambiante ont pu être réalisés.

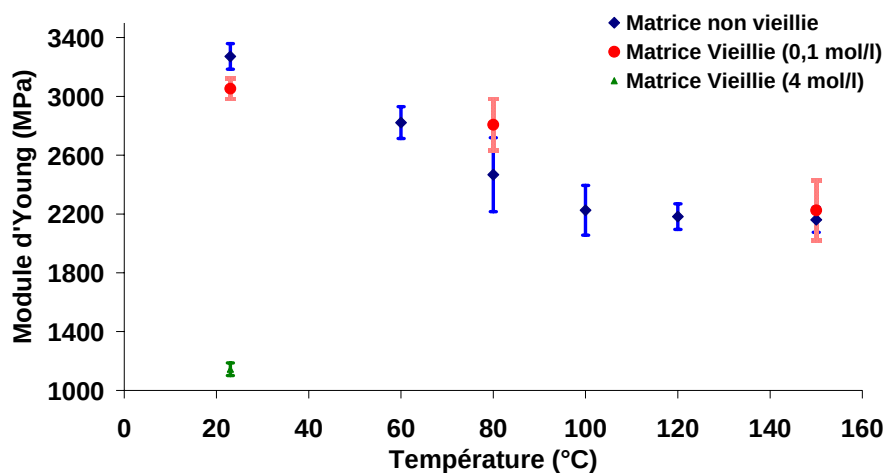


Figure VI-15 : Module d'Young de la matrice vierge et vieillie

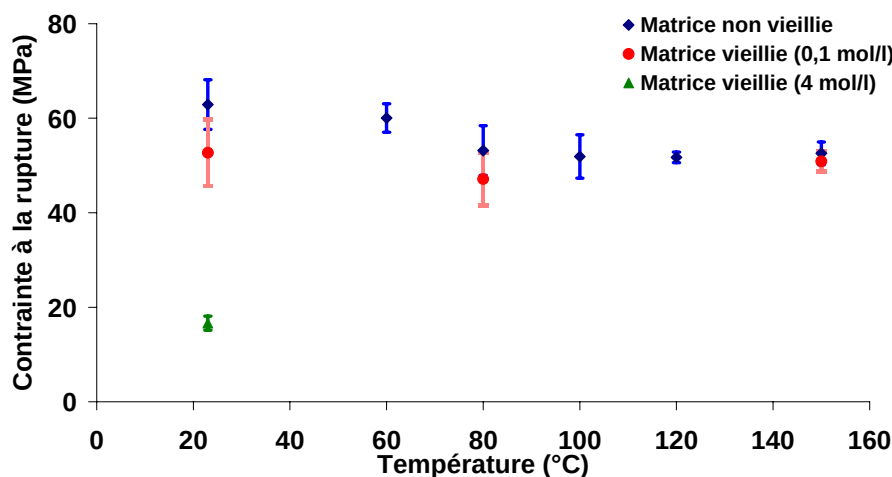


Figure VI-16 : Contrainte à la rupture de la matrice vierge et vieillie

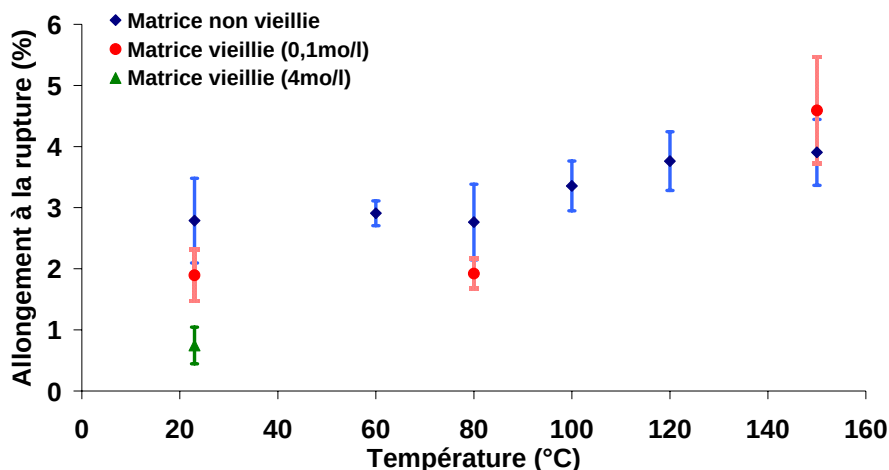


Figure VI-17 : Allongement à la rupture de la matrice vierge et vieillie

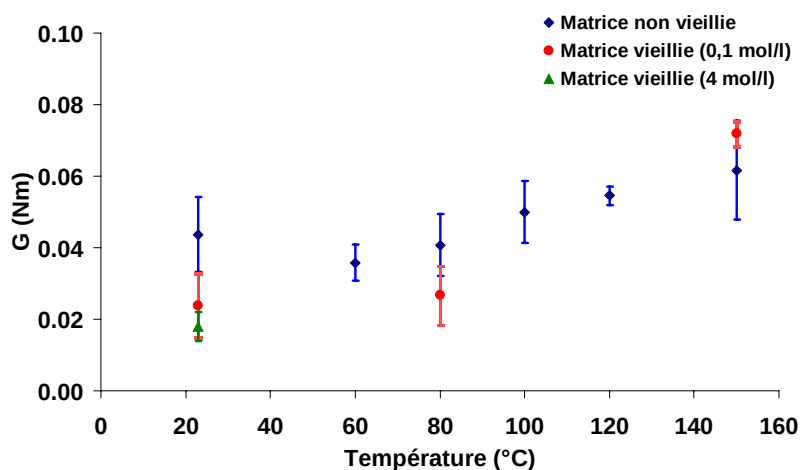


Figure VI-18 : Energie emmagasiné de la matrice vierge et vieillie

A température ambiante, la matrice oxydée à une concentration de 4 mol/l affiche une valeur de module largement inférieure à la valeur de la matrice vierge (Figure VI-15). Ce résultat est en désaccord avec les résultats rapportés dans la littérature [9, 2, 67, 68] indiquant une augmentation du module d'élasticité dans la couche oxydée. La valeur de la contrainte est très faible par rapport aux deux autres valeurs déterminées à température ambiante (Figure VI-16); l'allongement à la rupture diminue de 75% (Figure VI-17).

L'énergie emmagasinée au cours de l'essai (Figure VI-18), permet de mieux constater l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de la matrice. A température ambiante, l'énergie de matrice diminue sensiblement en fonction de la concentration des produits d'oxydation.

Pour les éprouvettes vieilles à 0,1 mol/l, l'énergie emmagasinée suit la même tendance que la matrice vierge, elle augmente brutalement dès que la température de l'essai s'approche de la température de transition vitreuse (190°C).

Bien que le phénomène de l'oxydation soit superficiel, il provoque une modification du comportement mécanique [4]. Les essais de traction sur des échantillons de matrice vierge et totalement oxydée à plusieurs températures (dont une voisine de la température de mise en service et la température de transition vitreuse) l'ont confirmé.

La comparaison des module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture de la matrice oxydée et vierge montre l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau. Les résultats des échantillons totalement oxydés révèlent à une concentration élevée des produits d'oxydation (4 mol/l), un comportement fragile de la couche oxydée ce qui change globalement le comportement du matériau lors de la mise en service. Etant donné que les fibres de carbone sont stables en dessous de 300°C [41], et que les propriétés mécaniques des stratifiés dépendent des celles de la matrice, les propriétés mécaniques intrinsèques du composite baissent au fur et à mesure du vieillissement.

3. Etude de la ténacité de la matrice

Comme nous l'avons montré dans le chapitre V, l'oxydation engendre la création et la propagation des fissures dans la couche mince oxydée et parfois même au cœur du matériau. L'étude de la propagation des fissures au cours du vieillissement est très importante pour la compréhension du comportement mécanique des stratifiés en cours d'utilisation.

Des essais de flexion 3 points et traction ont été réalisés sur des éprouvettes de matrice DGEBF-TGAP-DDS. L'objectif est d'étudier l'évolution de la ténacité (à plusieurs températures) en fonction de la concentration des produits d'oxydation.

3.1. Vieillissement

Les conditions choisies pour obtenir une oxydation homogène d'éprouvettes de 2 mm d'épaisseur à une concentration de 0,2 mol/l sont 6 bars d'oxygène à 106°C pendant 600 heures (Figure VI-19). Des éprouvettes de 0,7 mm d'épaisseur ont été oxydées sous 6,5 bar d'oxygène à 115°C pendant 700 heures ce qui permet d'obtenir une concentration des produits d'oxydation de 1 mol/l (Figure VI-20).

Pour obtenir des éprouvettes vieilles avec une concentration des produits d'oxydation de 4 mol/l, les conditions choisies sont 115°C et 6 bars d'oxygène pour une durée de 2000 heures de vieillissement.

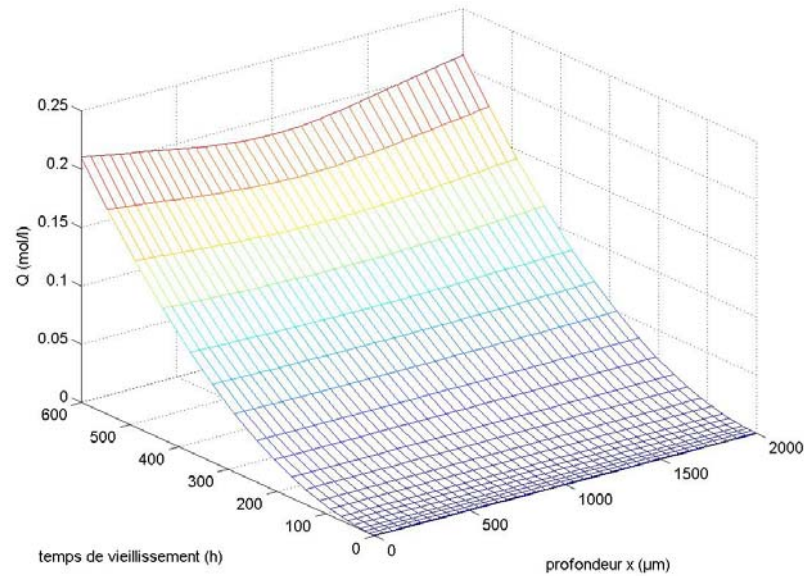


Figure VI-19 : Simulation du vieillissement d'une éprouvette de matrice DGEBF-TGAP-DDS de 1 mm d'épaisseur à 106°C et 6 bars d'oxygène (600 heures)

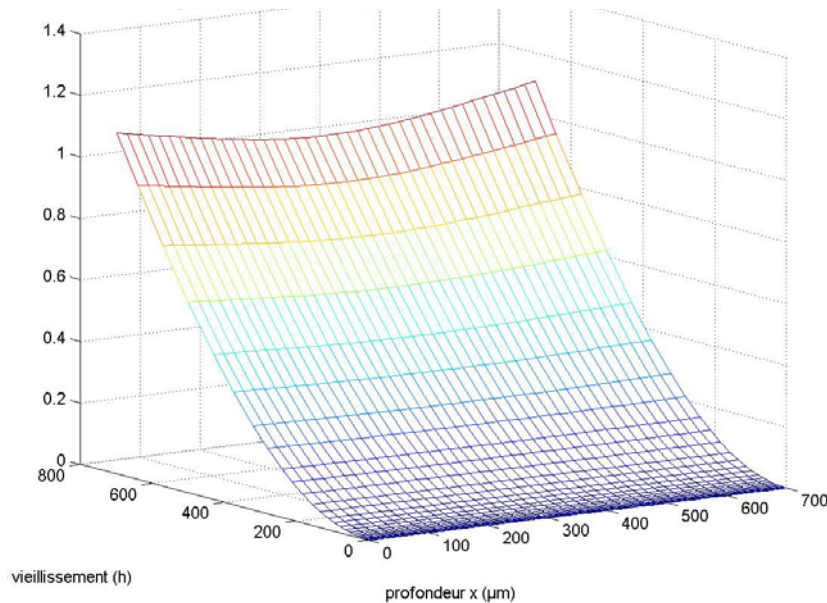


Figure VI-20 : Simulation du vieillissement d'une éprouvette de matrice DGEBF-TGAP-DDS de 1 mm d'épaisseur à 115°C et 6,5 bars d'oxygène (700 heures)

3.2. Résultats

Une fois, les éprouvettes de matrice vieilles aux conditions déterminées précédemment, elles sont soumises à des essais de traction et flexion (selon l'épaisseur) afin de déterminer le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m^2) à différentes températures.

Le tableau VI-8 résume les résultats du le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$).

Température de l'essai	23°C	60°C	80°C	100°C	120°C
Tg-T	167	130	110	90	70
Matrice non Vieillie	0,86 $\pm 0,12$	0,82 $\pm 0,16$	0,86 $\pm 0,12$	0,95 $\pm 0,06$	0,99 $\pm 0,1$
Matrice Vieillie (0,2 mol/l)	0,83 $\pm 0,05$	0,85 $\pm 0,06$	0,84 $\pm 0,06$	-	0,91 $\pm 0,07$
Matrice Vieillie (1 mol/l)	0,71 $\pm 0,11$	-	0,72 $\pm 0,05$	-	0,83 $\pm 0,12$
Matrice Vieillie (4 mol/l)	0,6 $\pm 0,12$	-	0,64 $\pm 0,11$	-	0,69 $\pm 0,12$

Tableau VI-8 : Evolution du $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) de la matrice DGEBF-TGAP-DDS vieillie en fonction de la température et la concentration des produits d'oxydation

Le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ de la matrice vierge garde une valeur constante, compte tenu des écarts types, entre la température ambiante et 80°C. Au delà, la ténacité augmente (Figure VI-21). Ceci est dû à une augmentation de la mobilité moléculaire qui apparaît dès qu'on s'approche de la température de transition vitreuse (190°C).

La même allure est observée pour les éprouvettes vieillies (Figure VI-21). A 120°C, la valeur du $K_{I,c}$ est plus élevée. Par contre, une fragilisation de la matrice est détectée après vieillissement. Le $K_{I,c}$ diminue de façon catastrophique pour la concentration des produits d'oxydation maximale étudiée (4 mol/l).

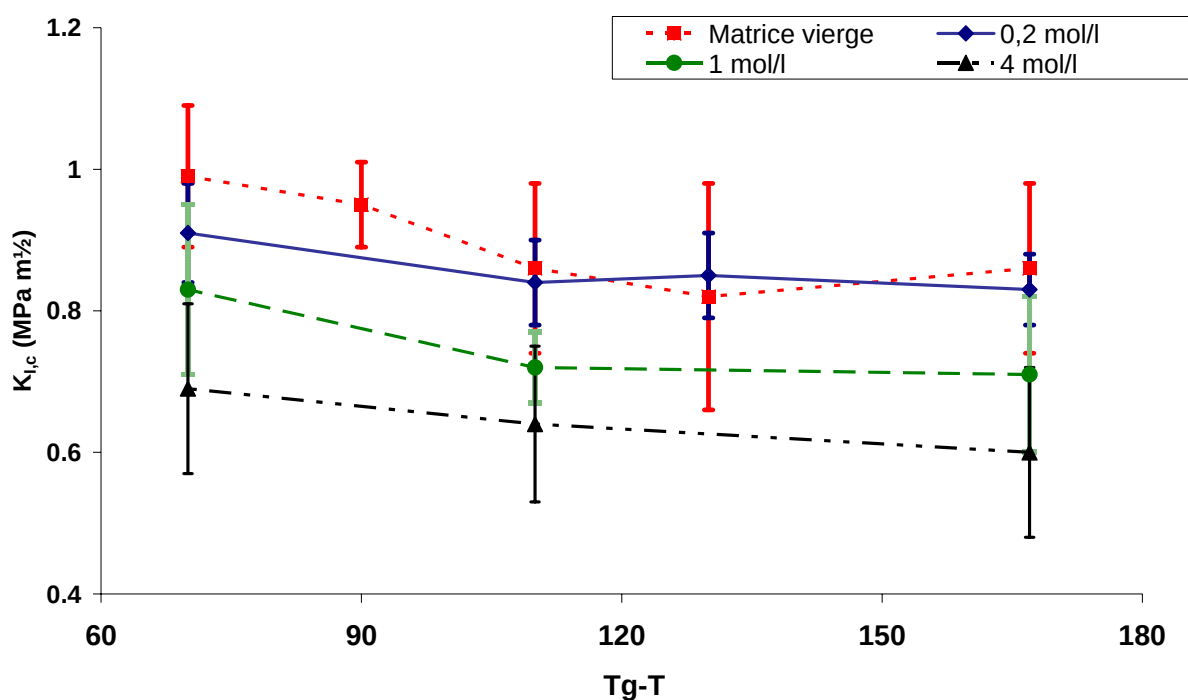


Figure VI-21 : Evolution du $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) de la matrice DGEBF-TGAP-DDS vieillie

Le tableau VI-9 résume les résultats de l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m²) des différents essais réalisés sur des éprouvettes de matrice vierges et oxydées.

Température de l'essai	23°C	60°C	80°C	100°C	120°C
Tg-T	167	130	110	90	70
Matrice non Vieillie	200 ±53	254 ±99	265 ±76	341 ±65	369 ±70
Matrice Vieillie (0,2 mol/l)	218 ±15	257 ±37	252 ±36	-	325 ±48
Matrice Vieillie (1 mol/l)	176 ±55	-	183 ±20	-	260 ±69
Matrice Vieillie (4 mol/l)	120 ±48	-	167 ±54	-	182 ±58

Tableau VI-9 : Evolution du $G_{I,c}$ (J/m²) de la matrice DGEBF-TGAP-DDS vieillie en fonction de la température et la concentration des produits d'oxydation

L'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ de la matrice vierge et oxydée présente une allure similaire, elle augmente en fonction de la température d'essai (figure VI-22), c'est-à-dire lorsque l'écart à Tg diminue.

L'oxydation de la matrice induit une fragilisation de la partie oxydée qui se traduit par une chute du $G_{I,c}$. Elle est d'autant plus importante que la concentration des produits d'oxydation est plus élevée.

Dans la couche oxydée de la matrice, les fissures se propagent facilement et plus rapidement. A une concentration de 4mol/l, l'énergie nécessaire diminue plus que moitié par rapport à la matrice vierge.

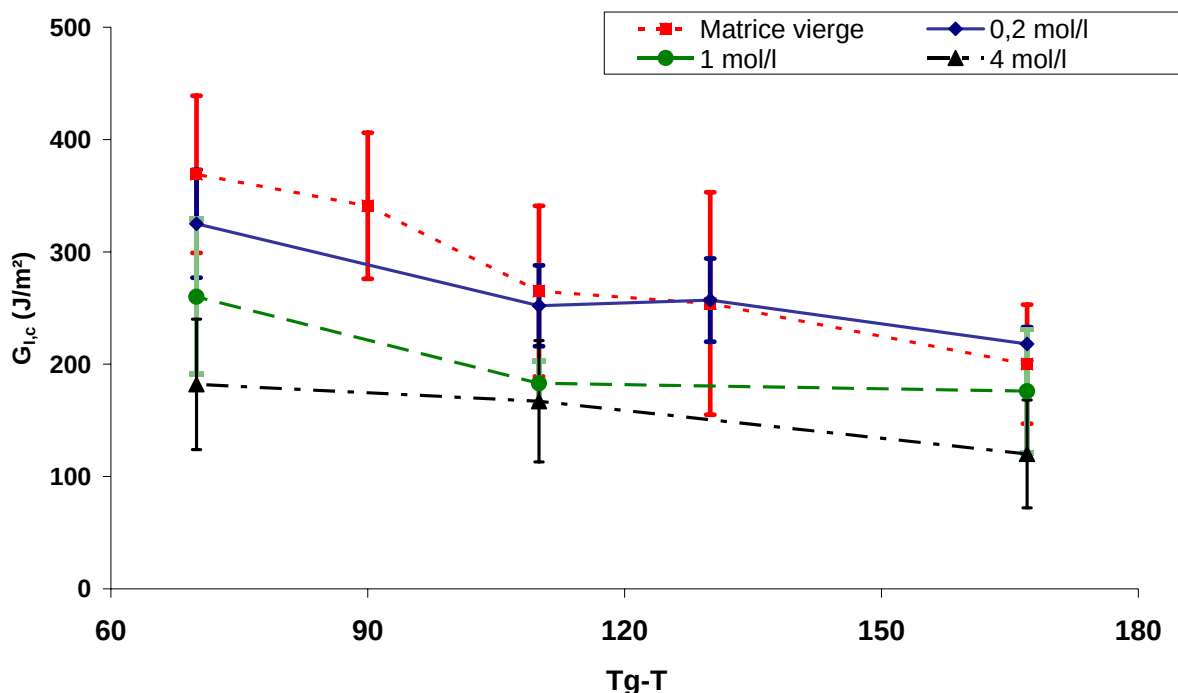


Figure VI-22 : Evolution du $G_{I,c}$ (J/m²) de la matrice DGEBF-TGAP-DDS vieillie

Etant donnés les écarts types enregistrés pour les valeurs de $K_{I,c}$ et $G_{I,c}$, il est difficile de donner une allure définitive de la variation de la ténacité en fonction de la température et la concentration des produits d'oxydation.

Néanmoins à partir de ces résultats, il est possible de déduire une évolution globale de la ténacité. Elle est peu (ou pas) sensible aux basses températures (très inférieures à la température de transition vitreuse). Elle augmente petit à petit dès qu'on atteint une température voisine de la température de transition vitreuse.

La fragilisation de la matrice par thermo-oxydation induit une chute spectaculaire et du facteur de concentration de contrainte et énergie de propagation de fissure. La présence de cette couche oxydée est néfaste pour le comportement mécanique de la pièce, elle s'accompagne de fissuration de plus en plus importante en fonction du temps de vieillissement de la matrice.

3.3. Discussion

Le tableau VI-10 permet de comparer nos valeurs expérimentales avec les valeurs de la littérature [74, 75, 76, 77, 78].

	Matrice époxy	$G_{I,c}$ (J/m ²)	$K_{I,c}$ (MPa m ^{1/2})	T _g (°C)
Trabelsi	DGEBA/TGAP/DDS	200±0,12	0,86±0,12	190
MISAKI [74]	DGEBA	-	1,12	173
VERDU [75]	DGEBA/TGAP/DDMe	225	0,758	183
HWANG [76, 77]		260	1,00	186
Min [78]	DGEBA/DSS	150	-	190

Tableau VI-10 : Comparaison des valeurs de $G_{I,c}$ (J/m²) et $K_{I,c}$ (MPa m^{1/2}) à 23°C

Le cas le plus proche de notre matériau est la matrice DGEBA/TGAP/DDMe dont la T_g vaut 183°C et une valeur très proche de ténacité, 0,758 MPa m^{1/2}.

D'autres études ont abordé l'évolution de la ténacité en fonction de la température. LeMay [79] a étudié plusieurs matrices époxy DGEBA/DDS dont les températures de transition vitreuse varient en fonction du degré de polymérisation de DGEBA. L'évolution du facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ en fonction de la température souligne l'effet de l'écart entre T_g et la température de mesure sur la ténacité (Figure VI-23). Cette évolution est également observée pour les valeurs déterminées sur la matrice oxydée.

Il convient de rappeler que le vieillissement est un phénomène plus ou moins superficiel qui induit la formation de couches oxydées minces. Des fissures se forment facilement dans cette partie du matériau qui se fragilise petit à petit tout au long du vieillissement. Le problème est de savoir si ces fissures vont se propager facilement ou pas

dans la partie oxydée et si les fissures sont capables de traverser la partie ductile (cœur du matériau).

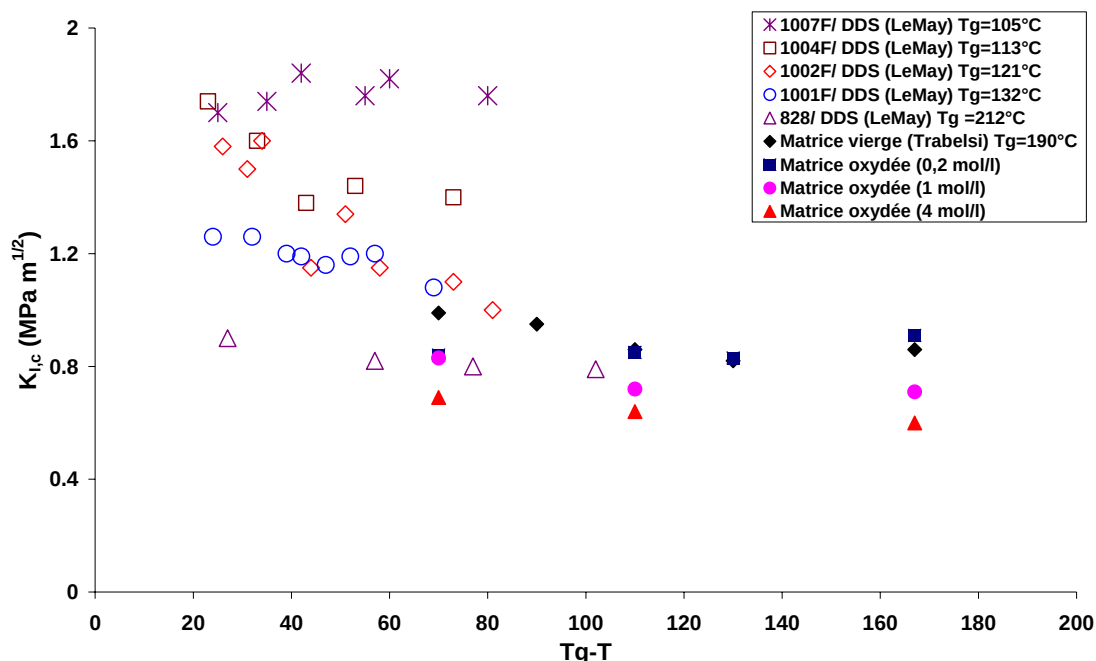


Figure VI-23 : Comparaison des valeurs de K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$) à différentes températures

A partir des valeurs déterminées expérimentalement sur les éprouvettes oxydées d'une manière homogène, il apparaît que l'oxydation induit une fragilisation de matrice ce qui permet aux fissures de se propager plus facilement dans la partie oxydée. L'énergie nécessaire pour le développement des fissures dans la matrice est beaucoup plus faible sur les échantillons oxydés. Elle augmente en fonction de la concentration des produits d'oxydation donc en fonction du temps de vieillissement.

Bien que l'oxydation affecte une partie très fine de la structure, la chute de la ténacité et la fragilisation de la couche oxydée peuvent affecter en premier lieu le comportement «local» de la matrice par une progression de plus en plus rapide des fissures au fur et à mesure que la pièce est vieillie. En second lieu, une fragilisation globale de la structure peut être envisagée : les fissures se propagent même au cœur du matériau.

4. Conclusion

Au cours de ce travail, l'étude des propriétés mécaniques de la matrice a été abordée. Des éprouvettes de matrice vierges et totalement oxydées ont été élaborées et soumises à des essais de traction. Le module d'Young ainsi que les propriétés à la rupture σ_r et ε_r diminuent au cours du vieillissement. Cette évolution a été illustrée par le tracé d'une enveloppe de rupture qui se superpose à la courbe de traction initiale. Le couple $(\sigma_r ; \varepsilon_r)$ peut ainsi être

calculé à partir de deux relations : la première relie la contrainte à la rupture à la concentration en produits d'oxydation, la deuxième retrace la courbe de traction initiale en exprimant l'allongement en fonction de la contrainte. Il est ainsi possible de déterminer l'enveloppe de rupture théorique en fonction de la concentration en produits d'oxydation donnée par le modèle de simulation.

Le vieillissement du matériau se traduit par une dégradation du réseau macromoléculaire, T_g diminue au cours du temps et devient même inférieure à la température de vieillissement, le matériau change donc d'état physique. La cinétique de coupures de chaînes présente alors deux phases, la première est rapide de par le fait que les coupures de chaînes sont assistées par la présence de contraintes internes. Quand T_g devient inférieure à la température de vieillissement, les contraintes internes se relaxent et la vitesse de coupures de chaînes diminue. Un effet indirect de cette diminution de T_g induite par les coupures de chaîne est une augmentation de la ténacité de la matrice qui est sensible à l'écart ($T_g - T_{\text{mise en service}}$). Cet effet est néanmoins insuffisant pour contrebalancer la fragilisation de la matrice.

Une validation supplémentaire de la démarche globale est indispensable avec l'étude d'un autre système époxy. Une observation plus détaillée de la période d'induction et de la période de ralentissement des coupures de chaînes serait intéressante pour compléter ce travail.

L'étude des propriétés instantanées de la matrice montre un changement du comportement global du matériau au cours du vieillissement. Le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture de la matrice oxydée chutent par rapport aux valeurs de la matrice vierge. L'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau est détecté par les résultats sur les échantillons totalement oxydés à une concentration élevée des produits d'oxydation (4 mol/l). Le comportement fragile de la couche oxydée change globalement le comportement du matériau lors de la mise en service. A partir de ce constat, les propriétés mécaniques intrinsèques du composite peuvent baisser pendant le vieillissement.

Les essais de ténacité sur la matrice vieille montre une diminution du facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m^2) à, différentes températures. Néanmoins, la ténacité augmente légèrement à l'approche de la température de transition vitreuse.

L'énergie nécessaire pour le développement des fissures est beaucoup plus faible sur les échantillons oxydés. L'oxydation a induit un état de fragilisation de la couche de peau ce qui peut modifier le comportement global du matériau lors de la mise en service sous des conditions atmosphériques sévères et pour une utilisation à long terme.

Conclusion Générale



u cours de ce travail de recherche, nous avons étudié la thermo-oxydation de composites stratifiés carbone/époxy, matériaux candidats à la mise en œuvre de pièces de structure du futur avion supersonique. Ils sont soumis à des variations de température sous une atmosphère oxydante (air). Dans ces conditions, l'oxydation de la matrice se manifeste par la formation d'une couche oxydée mince sur les bords.

L'objectif de cette thèse était double, il s'agissait d'abord de mettre en place un modèle cinétique qui permet de prédire correctement la dégradation du matériau au cours du vieillissement. Les paramètres choisis sont la concentration des produits d'oxydation et la perte de masse. La seconde partie concerne l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques et la ténacité de la matrice en fonction de l'avancement de l'oxydation (concentration des produits d'oxydation).

La modélisation cinétique est basée sur un schéma mécanistique en "boucle fermée" dérivé du schéma standard d'oxydation mis en place par Bolland dans les années 40 couplé à l'équation de diffusion de l'oxygène. Le modèle de simulation de la thermo-oxydation élaboré pour la matrice seule a été adapté au cas du composite UD soumis à un vieillissement isotherme ou à un cyclage thermique. Pour valider ce modèle, une étude expérimentale a été menée sur des échantillons de matrice et composite.

Les propriétés de diffusion de l'oxygène dans le matériau constituent les premières données expérimentales autour desquelles le modèle est construit. Un montage spécifique a été mis en place pour la réalisation d'essais de perméation d'oxygène qui donnent accès à la diffusivité et à la solubilité d'oxygène dans la matrice et du composite UD. Pour ces derniers, la direction des fibres par rapport à la surface exposée à l'oxydation doit être prise en compte.

L'utilisation de la loi d'Arrhenius permet de calculer les valeurs du coefficient de diffusion à des températures élevées. Même si cette démarche peut être critiquable, la marge d'erreur reste limitée. En plus, des essais de vieillissement isotherme à différentes températures et pressions partielles d'oxygène ont permis de valider ce choix et d'identifier les autres paramètres et les variables du modèle.

Une fois le modèle validé pour le vieillissement isotherme du composite UD, des essais de vieillissement accéléré sur les stratifiés composites (UD, $[45_3/-45_3]_s$ et $[0_3/90_3]_s$) ont été mis en place permettant de tester le comportement du matériau à long terme dans un temps d'étude raisonnable. La température et la pression partielle d'oxygène ont été alors

délibérément augmentées. Seuls les échantillons du composite UD ont été soumis au cyclage thermique sous environnement oxydant.

La mise en place d'un modèle prédictif fiable et d'une méthodologie expérimentale complémentaire a permis d'évaluer l'effet de la thermo-oxydation au cours du vieillissement. Cette étude suggère les conclusions suivantes :

- ◆ Pendant une durée courte au début du vieillissement, une prise de masse est observée expérimentalement et par simulation. Elle est due à la greffe d'atomes d'oxygène sur les chaînes macromoléculaires. A ce moment, les actes de propagations prédominent sur les actes d'amorçage. Ensuite, une perte de masse est observée en raison du raccourcissement des chaînes cinétiques et du départ du H_2O et des produits volatils.
- ◆ La perte de masse est prédite d'une manière satisfaisante jusqu'à l'apparition des fissures. A ce moment, le modèle ne permet plus de simuler correctement les points expérimentaux. L'oxygène arrive à pénétrer de plus en plus au cœur de l'échantillon moyennant les fissures comme chemins préférentiels. Ces fissures s'amorcent généralement sur les bords et traversent la couche oxydée. Les bords du matériau sont fragilisés et la masse des échantillons chute par rapport à la simulation. Chaque fois que les conditions atmosphériques ont été augmentées, la perte de masse augmente.
- ◆ Les épaisseurs de couche oxydée observées par microscopie optique sur des échantillons de composite UD soumis à un vieillissement isotherme sont légèrement différentes des valeurs simulées. Dans le cas du cyclage thermique, les valeurs sont très faibles.

La formation d'une couche oxydée sur les bords des échantillons induit une fragilisation de la zone de peau dont les propriétés mécaniques sont différentes de celles du cœur du matériau. La thermo-oxydation de la matrice peut engendrer une modification totale du comportement mécanique du matériau lors de la mise en service. Une étude expérimentale a été mise en place. Elle permet de déterminer les propriétés mécaniques (le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture) et la ténacité ($K_{I,c}$ et $G_{I,c}$) de la matrice en fonction de l'avancement de l'oxydation (concentration des produits d'oxydation).

L'amorçage des fissures par la thermo-oxydation induit une fragilisation de la zone oxydée. Les essais sur des échantillons de matrice époxy-amine révèlent une diminution du module d'Young et les propriétés à la rupture (σ_r et ε_r) au cours du vieillissement. L'enveloppe de rupture ($\sigma_r(t)=f(\varepsilon_r(t))$), où t représente un temps de vieillissement donné, se superpose à la courbe de traction initiale. On en déduit une relation directe qui relie la contrainte à la rupture théorique à la concentration en produits d'oxydation.

Le facteur de concentration de contrainte $K_{I,c}$ ($\text{MPa m}^{1/2}$) et l'énergie de propagation de fissure $G_{I,c}$ (J/m^2) déterminés pour la couche oxydée diminuent en fonction du temps de vieillissement. La propagation des fissures dans la matrice est beaucoup plus rapide sur les échantillons oxydés fragilisés.

Le comportement mécanique de la couche oxydée est sévèrement affecté par la thermo-oxydation. Les fissures se propagent de plus en plus rapidement à partir des bords et atteignent progressivement le cœur de l'échantillon au fur et à mesure que le matériau est vieilli. Elles peuvent induire une fragilisation totale et un changement global des propriétés mécaniques de l'échantillon. Il est probable que les mêmes effets seront observés sur les composites surtout que les interfaces matrice/fibre sont vulnérables à haute température.

La température de transition vitreuse a été déterminée sur des échantillons du composite soumis à un vieillissement isotherme et au cyclage thermique. Elle est, pendant tout l'intervalle de temps exploré, supérieure à la température de vieillissement maximale (180°C). La création de la couche oxydée ne modifie la T_g globale de l'échantillon. Néanmoins la T_g de la couche oxydée, mesurée sur des échantillons oxydés de façon homogène, diminue sensiblement au cours du temps en raison des coupures de chaîne qui diminuent la densité de réticulation.

Dans ce travail, nous avons essayé de rapporter tous les effets de la thermo-oxydation sur les matériaux composites à matrice organique. Néanmoins, plusieurs points doivent être soulevés et étudiés dans le futur :

- ◆ Le modèle de simulation peut être enrichi en incluant l'effet de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques et l'effet de l'amorçage des fissures dans le matériau. Un modèle cinétique-mécanique pourrait permettre de prendre en compte les deux aspects. Une première étape serait de déterminer à partir de quel seuil l'effet de l'endommagement sur les pertes de masse est détectable.

◆ Des essais mécaniques sur les composites stratifiés seraient utiles pour préciser l'effet de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques instantanées et la ténacité du composite au cours du vieillissement. Ils permettraient de déterminer l'effet de la couche oxydée sur une éventuelle fragilisation globale du composite.

On peut considérer que l'approche cinétique donne des résultats satisfaisants pour le vieillissement isotherme et le cyclage thermique mais un modèle qui prendrait en compte la fissuration permettrait une prédiction correcte sur une longue durée de vieillissement.

Références Bibliographiques

- ¹ Abdeljaoued K., "Etude de l'oxydation thermique de la matrice dans les composites fibres de carbone /PMR-15", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 1999.
- ² Tiganis B.E., Burn L.S. & Davis P., Hill, A.J., "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, v. 3, pp. 425-434, 2002.
- ³ Gillen K.T. & Clough R.L. "Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers", *Handbook of polymer science and technology*, Dekker, New-York, pp. 167, 1989.
- ⁴ Audouin L., Langlois V & Verdu J., "Review, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects", *Journal of Material Science*, v. 29, pp. 569-583, 1994.
- ⁵ Buch X. & Shanahan M.E.R., "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive", *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, pp. 403-411, 2000.
- ⁶ Bowles K.J., Jayne D. & Leonhardt T.A., "Isothermal ageing effects on PMR-15 resin", *Sampe Quarterly*, v. 24, n°2, pp. 2-9, 1993.
- ⁷ Meador M.A.B, Lowel C.E., Cavano P.J. & Herrera-Fierro P., "On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides : I. effects of thermocycling on weight loss and crack formation", *High Performance Polymers*, v. 8, pp. 363-379, 1996.
- ⁸ Alakseeva I.A., Alekseev G.A., Zupnik A.E., Tishenin Yu V. & Sinitsyna T.A., "Study of thermal-ageing processes", *Elektrotekhnica*, v. 49 (12), p. 52, 1978.
- ⁹ Decelle J., Huet N. & Bellenger V., "Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks", *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, pp.239-248, 2003.
- ¹⁰ Teston B., Mortaigne B., Bellenger V. & Verdu J., "Comportement thermique d'un adhésif bismaléimide modifié époxyde", JNC 12, Cachan, pp. 1007-10017, 2000.
- ¹¹ Colin X., Marais C. & Verdu J., "A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices ; application to an amine crosslinked epoxy", *Polymer Testing*, v. 20, n°7, pp 795-803, 2001.
- ¹² Colin X., Marais C. & Cochon JL , "Kinetic modelling of weight changes during the isothermal oxidative ageing of bismaleimide matrix" ,DURACOSYS 99, Brussels, pp. 49-55, 1999.
- ¹³ Colin X., Marais C & Favre J.P., "Damage/weight loss relationship of polymer matrix of polymer matrix composites under thermal ageing", ICCM 12, Paris 1999.
- ¹⁴ Seferis J.C., Chung K., Buehler F.U. & Takatoya T., "Heat and water mass transfer modelling in polyimide based advanced composites", *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, n°1, pp. 43-51, 2000.
- ¹⁵ Nam J.D. & Seferis J.C., "Anisotropic thermo-oxidative stability of carbon fiber reinforced polymeric composites", *Sampe Quarterly*, v. 24, n°1, pp.10-18, 1992.

- ¹⁶ Pederson C.L., Gillespie J.W., McCullough R.L., Rothschilds R.J. & Stanek S.L., "The effect of isothermal aging on transverse crack development carbon fiber reinforced cross ply laminates", *Polymer Composites*, v. 16, n°2, pp.154-160, 1995.
- ¹⁷ Marais C, Colin X., Favre J. & Levadoux, "Relation entre perte de masse d'un composite et thermo-oxydation de la résine : approches locale et globale", *JNC 11*, Arcachon, pp.899-906, 1998.
- ¹⁸ Tsotsis T.K., Keller S., Bradis J. & Bish J., "Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature", *Composites Science and Technology*, v. 61, n°1, pp. 75-86, 2001.
- ¹⁹ Tsotsis T.K., Keller S., Bradis J. & Bish J., "Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites", *Polymer Degradation and Stability*, v. 64, pp.207-212, 1999.
- ²⁰ Parvatareddy H., Wang J. Z., Dillard D. A., Ward T. C. & Rogalski M. E., "Environmental aging of high-performance polymeric composites : Effects on durability", *Composites Science and Technology*, v. 53,n°4, pp. 507-517, 1995.
- ²¹ Salin I.M. & Seferis J.C., "Anisotropic effects in thermogravimetry of polymeric composites.", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 31, pp. 1019-1027, 1993.
- ²² Rouquié S., "Vieillissement de structures composites à matrice organique soumises à des changements thermomécaniques répétés", *Thèse de l'Ecole Supérieure de Mécaniques Fondamentales et Appliquées*, 2003.
- ²³ Favre J., Levadoux H., Ochin T. & Cinquin J., "Vieillissement des composites à matrice organique aux température moyennes", *JNC 10*, Paris, pp. 205-214, 2001.
- ²⁴ Tong J., "Characteristics of fatigue cracks growth in GFRP laminates", *International Journal of Fatigue*, v. 24, n°2-4, pp.291-297, 2002.
- ²⁵ Ogihara S., Takeda N., Kobayashi S. & Kobayashi A., "Damage mechanics characterization of transverse cracking behaviour in quasi-isotropic CFRP laminates with interlaminar-toughened layers.", *International Journal of Fatigue*, v. 24, n°2-4, pp.93-98, 2002.
- ²⁶ Kobayashi S. & Takeda N., "Experimental and analytical characterization of transverse cracking behaviour in carbon/bismaleimide cross-ply laminates under mechanical fatigue loading.", *Composites part B : Engineering*, v. 33, n°6, pp.471-478, 2002.
- ²⁷ Yokozeki T., Aoki T. & Ishikawa T., « Fatigue growth of matrix cracks in the transverse direction of CFRP laminates.", *Composites Science and Technology*, v.62, n°9, pp. 1223-1229, 2002.
- ²⁸ Parvizi A., Garrett K.W. & Bailey J.E., "Constrained cracking in glass-fibre reinforced epoxy cross-ply laminates", *Journal of Composites Materials*, v. 24, n°11, pp. 1225-1243, 1990.

- ²⁹ Ogihara S., Kobayashi S., Takeda N. & Kobayashi A., "Damage mechanics characterization of transverse cracking behaviour in quasi-isotropic CFRP laminates.", *Composites Science and Technology*, v. 61, n°8, pp.1049-1055, 2001.
- ³⁰ Crasto A.S. & Kim R.Y., "On the determination of residual stresses in fiber-reinforced thermoset composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 12, pp. 545-558, 1993.
- ³¹ Timmerman J.F., Tillman M.S., Hayes B.S. & Seferis J.C., "Matrix and fiber influences on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites", *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, v. 33, n°3, pp. 323-329, 2002.
- ³² Hilaire B. & Verdu J., "Thermohydrolytic Aging of the polynadimide IP960", *Polymer & Polymer Composites*, v. 3, n°5, pp. 323-332, 1995.
- ³³ Bowles K.J. & Nowak G. , "Thermo-oxidative stability studies of Celion6000/PMR-15 unidirectionnel composites, PMR-15 and Celion 6000 fiber", *Journal of Composite Material*, v. 22, pp. 966-985, Oct 1988.
- ³⁴ MacCallum J.R., "Thermogravimetric analysis of polymers for assessing thermal degradation", *Thermochimica Acta*, v.96, p.275, 1985.
- ³⁵ Arnold C.A. & Maskell R.K., "Assessing the thermal stability of high performance polymers", 36th Int. SAMPE Symposium, SAMPE, p. 1135, 1991.
- ³⁶ Celina, M., Gillen, K.T. & Assink, R.A., "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes", *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, Issue 3, , Pages 395-404 , pp. 395-404, 2005.
- ³⁷ Celina M. & Gillen, K. T. "Oxygen permeability measurements on elastomers at temperatures up to 225°C", *Macromolecules*, v. 7, pp.2754-2763, 2005.
- ³⁸ Marceau C.& Hilaire B., « Thermal ageing of PMR-15 polyimide matrix », *Polymer*, v. 34, n° 11, pp. 2458, 1993.
- ³⁹ Bowles K.J. & Meyers A., " Specimen Geometry Effects on Graphite/PMR-15 Composites During Thermo-oxidative Aging ", *Proceedings of 31st International SAMPE Symposium and Exhibition*, pp. 1285-1299, 1986.
- ⁴⁰ Nelson.B., « Thermal ageing of graphite/polyimide composites », in « Long-term behaviour of composites », ASTM STP-813, edited by T.K. O'Brien, Philadelphia, p.206, 1983.
- ⁴¹ Bowles K.J., Madhukar M., Papadopoulos D.S., Inghram L. & McCorkle L., "The effects of fiber surface modification and thermal aging on composite toughness and its measurement", *Journal of Composite Materials*, v. 31, n°6, pp. 552-579, 1997.
- ⁴² Madhukar M.S., Bowles K.J. & Papadopoulos D.S., "Thermo-oxidative stability and fiber surface modification effects on the Inplane shear properties of graphite/PMR-15 Composites", *Journal of Composite Materials*, v. 31, n°6, pp. 596-618, 1997.

- ⁴³ Salin I.M. & Seferis J.C., "Mass transfer effects in degradation of bismaleimides matrix composite", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, pp. 1023-1027, 1996.
- ⁴⁴ Skontorp A., Wong M.S. & Wang S.S., "High-temperature anisotropic thermal oxidation of carbon-fiber reinforced polyimide composites: theory and experiment", 10th Intern. Conference. on Composite. Material (ICCM-10), v. 4, pp. 375-382, 1995.
- ⁴⁵ Wong M.S., Skontorp A. & Wang S.S., "Thermal oxidation of carbon fibers and carbon-fiber reinforced high-temperature polyimide composite at elevated temperatures" in "Viscoelasticity and high-temperature effects II ", 9th Technology. Conference., Proc. of the Amer. Soc. Comp., Technomic, Lancaster, p. 458, 1994.
- ⁴⁶ Sheppard C.H., "Thermal and oxidative stability of carbon fibers and composites", 18th International SAMPE Symposium, October 1986.
- ⁴⁷ Colin X.; Marais C. & Verdu, J. "Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites", *Composites Science and Technology*, v. 1, pp. 117-127, 2005.
- ⁴⁸ Pochiraju K. V. & Tandon, G. P. "Modeling thermo-oxidative layer growth in high-temperature resins", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Transactions of the ASME, v. 1, pp. 107-116, 2006
- ⁴⁹ Tandon G. P.; Pochiraju K. V. & Schoeppner, G. A. "Modeling of oxidative development in PMR-15 resin", *Polymer Degradation and Stability*, v. 8, pp. 1861-1869, 2006.
- ⁵⁰ McManus H.L. & Cunningham R.A., "Materials and mechanics analyses of durability tests for high-temperature polymer matrix composites » in « High temperature and environmental effects on polymeric composites : 2nd volume", ASTM STP 1302, edited by T.S. Gates & A.-H. Zureick, Amer. Society for Test and Materials, 1997.
- ⁵¹ Cunningham R.A. & McManus H.L., "Coupled diffusion-reaction models for predicting the distribution of degradation in polymer matrix composites", *Proceeding of the ASME Aerospace Division*, ASME, v. 52, p. 353, 1996.
- ⁵² Bolland J.L. & Gee G., "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials". *Trans. Faraday Soc*, v. 42, pp. 236-243, 1946.
- ⁵³ Gillen K.T. & Clough R.L, "General Solution for the basic autoxidation Scheme, " *Polymer Degradation Stability.* , v. 47, pp. 149-161, 1995.
- ⁵⁴ Colin X.; Audouin L. & Verdu, J. "Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, v.2, pp. 309-321, 2004.
- ⁵⁵ Colin X. & Verdu J., "Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites", *Composites Science and technology*, v.65, pp. 411-419, 2004.
- ⁵⁶ Ruhnke G.M. & Biritz L.F., "Aging behaviour of ABS and ASA plastics", *Kunststoffe*, v. 62, pp. 250-255, 1972.

- ⁵⁷ Wolkowicz M.D., Gaggar S.K., "Effect of thermal aging on impact strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer", *Polymer Engineering and Science*, v. 21, n°9, pp. 571-575, 1981.
- ⁵⁸ Rolland L., Thomson K., Mostovoy S. & Broutman L.J., "Fracture mechanics approach to surface embrittlement in ductile polymers", *proceedings of International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, Cambridge, pp. 1-11, 1982.
- ⁵⁹ Wyzgoski M.G., "Effect of oven aging on polypropylene", *Journal of Applied Polymer*, v. 26, n°5, pp. 1689-1704, 1981.
- ⁶⁰ Fayolle B., "Fragilisation du polypropylène induite par oxydation", *Thèse de Doctorat*, ENSAM Paris, 2001.
- ⁶¹ La Mantia, F.P., Gardette, J., "Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling", *Polymer Degradation and Stability*, v.1, pp. 1-7, 2002.
- ⁶² Jiang-Qing P. & Jie Z., "Study of the ageing behaviour of a new polyester-polyether elastomer", *Polymer Degradation and Stability*, v. 1, pp. 65-72, 1992.
- ⁶³ Luzuriaga S.; Kovárová J.& Fortelný, I., " Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling", *Properties and thermal stability. Polymer Degradation and Stability*, v. 6, pp. 1226-1232, 2006.
- ⁶⁴ Gardon J.L.& Coll. J., "Critical review of concepts common to cohesive energy density, surface tension, tensile strength, interfacial tension and Butt Joint strength", *Interface Science*, v. 59, pp. 582-596, 1977.
- ⁶⁵ Lassiaz M.& Pouyet J., "Effect of photochemical ageing on the tensile properties and behaviour law of unstabilized films of low-density polyethylene", *Journal of Material Science*, v.29, pp. 2177-2181, 1994.
- ⁶⁶ Abdeljaoued K., Bellenger V., Desarmot G., Favre J. & Verdu J., " Etude de l'oxydation thermique de la matrice PMR-15.", *JNC 11*, Paris, pp. 275-284, 1998.
- ⁶⁷ Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T. & Clough R.L., "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene", *Polymer Degradation Stability*, v. 68, pp. 171-184, 2000.
- ⁶⁸ Delobelle P., Guillot L., Dubois C. & Monney L., "Photo-oxidation effects on mechanical properties of epoxy matrices: Young's modulus and hardness analyses by nano-indentation", *Polymer Degradation Stability*, v.77, pp. 465-475, 2002.
- ⁶⁹ Parvatareddy H., Wang J.Z., Lesko J.J., Dillard D.A. & Reifsnider K.L., "An evaluation of chemical aging/oxidation in high performance composites using the Vickers micro-indentation technique", *Journal of Composite Materials*, v. 30, n°2, pp.210-230, 1996.
- ⁷⁰ Bechel V. T., Fredin M. B., Donaldson S. L., Kim R. Y.& Camping J. D., "Effect of stacking sequence on micro-cracking in a cryogenically cycled carbon/bismaleimide composite", *Composites : Part A*, v. 34, pp. 663-672, 2003.

- ⁷¹ Fayolle B., Audouin L. & Verdu J., "Oxidation induced embrittlement in polypropylene – a tensile testing study", *Polymer Degradation and Stability*, v. 4, pp. 195-207, 2000.
- ⁷² Fayolle B., Audouin L. & Verdu J., "Initial steps and embrittlement in the thermal oxidation of stabilised polypropylene films", *Polymer Degradation and Stability*, v. 1, pp. 123-129, 2002.
- ⁷³ Bucknall C.B. & Street D.G., "Fracture behaviour of rubber-modified thermoplastic after ageing", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 12, p. 1311, 1968.
- ⁷⁴ Misaki T., Hirohata T. & Ooshii M., "Properties of networks obtained by internal plasticization of epoxy resin with aromatic and aliphatic glycidyl compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 37, pp. 2617-2625, 1989.
- ⁷⁵ Verdu J., Bellenger V. & Morel E., *Development and design with advanced materials*, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 249-255, 1990.
- ⁷⁶ Hwang J.F., Manson J.A., Hertzberg R.W., Miller G.A. & Sperling L.H., "Fatigue crack propagation of rubber-toughened epoxies", *Polymer Engineering and science*, vol. 29, N°20, pp. 1477-1487, Oct. 1989.
- ⁷⁷ Hwang J.F., Manson J.A., Hertzberg R.W., Miller G.A. & Sperling L.H., "Structure-Property relationships in rubber-toughened epoxies", *Polymer Engineering and Science*, vol. 29, N°20, pp. 1466-1476, Oct. 1989.
- ⁷⁸ Min B.G., Hodgink J. H., & Stachurski Z. H., "The dependence of fracture properties cure temperature in a DGEBA/DDS epoxy system" *Journal of Applied Polymer Science*, v. 48, pp.1303-1312, 1993.
- ⁷⁹ LeMay J.D. & Kelley F.N., "structure and ultimate properties of epoxy resins", *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 116-148, 1986.
- ⁸⁰ Davies P. & De Charentenay F.X., "The effect of temperature on the interlaminar fracture of tough composites", *ICCM 6& ECCM 2*, v. 3, pp. 3284-3294, London, 1987.
- ⁸¹ Williams J.G., "Fracture mechanics of polymer". Ellis Horwood LTD Publ., pp. 302, 1987.
- ⁸² François D., Pineau A. & Zaoui André, "Comportement mécanique des matériaux", Hermes, Octobre 1995.
- ⁸³ Krawczak P., "Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques à long terme et ténacité" *Les techniques de l'ingénieur*, AM 3 511, pp 1-29, 1999.
- ⁸⁴ Verchere D., Pascault J. P., Sautereau H., Moschiar S.M., Riccardi C. C. & Williams J. J., "Rubber-modified epoxies. IV. Influence of morphology on mechanical properties ", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, pp. 293-304, 1991.
- ⁸⁵ Mark J., "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, NewYork, p.74, 1999.

- ⁸⁶ Lafarie-frenot M. C., Rouquié S., Ho N.Q. & Bellenger V., "Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal cycling ", Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, v. 37, n°4, pp. 662-671, 2006,
- ⁸⁷ Ho N. Q., Texereau J. & Lafarie-Frenot M. C., "Cyclage thermique de stratifiés composites sous environnement oxydant : influence des contraintes transversales de bord sur les cinétiques de fissuration matricielle", JNC 14, v. 3, pp : 1205, 1214, 2005.
- ⁸⁸ Kondo K. & Taki T., "Moisture diffusivity of unidirectional composites". Journal of Composite Materials, v. 16, pp. 82-93, 1982.
- ⁸⁹ Kamiya Y. & Niki E., "Aspect of degradation and stabilization of polymers", edited by Jellinek, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- ⁹⁰ Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A. & Verdu J., "Close loop mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation". Journal of Polymer Science, PartA - Polymer Chemistry , v. 33, pp. 921-927. 1995.
- ⁹¹ Uri, N., " Autoxidation and antioxidants ", W. O. Lundberg, ed. New York: Interscience, New York, Chap2, p. 88, 1961.
- ⁹² Rappaz M., Bellet M. & Deville M., Traité des matériaux "Modélisation numérique en science et génie des matériaux" Presse polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1998.
- ⁹³ Howard J.A. & Ingold K.U., "Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation", Canadian Journal of Chemistry, No. 45, pp. 793-802, 1967.
- ⁹⁴ Colin X. "Modélisation cinétique de la thermo oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris, 2000.
- ⁹⁵ Van Krevelen D.W., "Properties of polymers" 3rd Ed, Elsevier, pp. 544-545, 1990.
- ⁹⁶ Matisova-Rychla L., Rychly J., Verdu J., Audouin L. & Csomorova K., "Chemiluminescence and thermogravimetric study of thermal oxidation of polypropylene". Polymer Degradation and Stability, v. 49 n°.1, p.51, 1995.
- ⁹⁷ Kung H. K. "Effects of Surface Roughness on high-temperature oxidation of carbon-fiber-reinforced Polyimide Composites", Journal of Composite Materials, v. 39, pp. 1677-1687, 2005.
- ⁹⁸ Ho N. Q., "Cyclage thermique de stratifiés composites sous environnement oxydant", Thèse de l'Ecole supérieure de mécaniques fondamentales et appliquées, 2006.
- ⁹⁹ Lévêque D., Schieffer A, Mavel A. & Maire J-F., "Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites", Composite Science Technology, v. 65, pp. 395-401, 2005.
- ¹⁰⁰ Devanne T., "Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde", Thèse Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris 2003.

- ¹⁰¹ Bellenger V. & Verdu J., "Structure-Photooxidative stability relationship of amine-crosslinked epoxies", *Polymer Photochemistry*, v.5, pp. 295-311, 1984.
- ¹⁰² Cross A.D., "Spectroscopie Infrarouge", Azoulay, Paris, p.61, 1967.
- ¹⁰³ Bellenger V. & Verdu J., "Effects of Structure on Glass Transition Temperature of Amine Crosslinked Epoxies", *Journal of Polymer Science, Part B*, v. 25, pp. 1219-1234, 1987.
- ¹⁰⁴ Bellenger V. & Verdu J., "Oxidative Skeleton Breaking in Epoxy-Amine Networks", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 30, pp. 363-374, 1985.

Résumé

Les stratifiés composites exposés à haute température subissent une dégradation induite principalement par la thermo-oxydation de la matrice. Celle-ci se manifeste par la formation d'une couche oxydée de faible épaisseur à la surface des pièces. Ce phénomène superficiel induit une perte de masse et provoque une modification du comportement mécanique. L'objectif de cette étude est la prévision du comportement et l'évolution des propriétés de la matrice époxy et de trois stratifiés époxy-carbone (UD, [0₃/90₃]_s et [45₃/-45₃]_s) soumis à un vieillissement isotherme ou un cyclage thermique sous environnement oxydant.

Un modèle de simulation fondé sur un schéma standard d'oxydation de la matrice couplé avec l'équation de diffusion de l'oxygène a été mis en place, il permet de prédire le profil de la concentration des produits d'oxydation à partir duquel on détermine les épaisseurs des couches oxydées et les pertes de masse. Ce modèle a été validé dans le cas du vieillissement isotherme et du cyclage thermique du composite UD. L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent pour la perte de masse jusqu'à l'apparition des fissures et acceptable pour les épaisseurs de couche oxydée.

La thermo-oxydation de la matrice induit une fragilisation de la zone de peau dont les propriétés mécaniques sont différentes de celles du cœur du matériau. L'étude expérimentale des propriétés mécaniques instantanées de la couche oxydée montre une chute du module d'Young et des propriétés à la rupture au cours du vieillissement. De même la ténacité de la couche oxydée de la matrice diminue en fonction de l'avancement de l'oxydation. Les fissures sont créées sur les bords et se propagent vers le cœur de l'échantillon au fur et à mesure que le matériau est vieilli. Elles peuvent induire une fragilisation totale et un changement global du comportement mécanique de l'échantillon.

Mots clés : composites Stratifiés, Thermo-oxydation , Vieillissement thermique, Couche oxydée, Modélisation cinétique, Diffusion, Propriétés mécaniques, Ténacité.

Abstract

At elevated temperature, the matrix oxidation is mainly involved in the thermal degradation of carbon-epoxy composite material. Indeed an oxidized thin layer is built up at the material surface, which induces a weight loss and a mechanical behavior weakening. The aim of this work is to predict such phenomenon through a realistic model built on the interaction of the material with the surrounding atmosphere. Low thickness samples of epoxy matrix and three carbon-epoxy laminates (UD, [0₃/90₃]_s and [45₃/-45₃]_s) are used for experimental study.

For modeling the behaviour, a kinetic model of radical chain oxidation coupled with oxygen diffusion is used. It is based on a "close-loop" oxidation mechanistic scheme and gives the theoretical concentration profile of oxidation products in the sample thickness versus the ageing time. Thicknesses of the oxidized layers and weight losses are then deduced. One of the key parameters which governs the matrix oxidation is the oxygen diffusion. It was experimentally measured at various temperatures for various epoxy matrix and UD composite. Numerical results are compared to experimental ones to check the validity of the model. A good agreement between experimental and numerical results of weight loss and oxidized layer thicknesses is obtained.

The failure of composite parts exposed at elevated temperature for a long period results mostly from the thermal oxidation of the matrix. This one involves an embrittlement of the oxidized layers. Experimental study of the mechanical behavior shows a decrease of the elastic modulus and fracture properties. Toughness seems also to decrease after ageing. Cracks created on the edges can induce a total embrittlement and change drastically the mechanical behavior of the material.

Key words : Laminates composites, Thermo-oxidation, Thermal ageing, Oxidised layers, Kinetic modelling, Diffusion, Mechanical properties, Toughness.
