

Avant-propos

L'utilisation des composites à matrice organique (CMO) pour des applications structurales à haute température est de plus en plus souvent envisagée, notamment dans certaines zones de turbomachines aéronautiques. L'intégration à ces températures relativement élevées (au-dessus de 100 °C) des CMO ne se fait pas sans difficultés : soumis à des chargements mécaniques (forces centrifuges, forces aérodynamiques, etc.), ils sont directement exposés à l'agression de l'environnement (notamment au couple oxygène/température).

Les phénomènes liés au maintien du matériau dans l'environnement agressif méritent d'être approfondis, puisque les CMO sont très sensibles aux phénomènes de dégradation associés, tels que la thermo-oxydation. D'autre part, le couplage avec les sollicitations mécaniques ne peut pas être négligé, car il peut effectivement accélérer les processus de dégradation.

L'oxydation conduit à une modification des propriétés mécaniques de la matrice polymère, à sa fragilisation, et à la création de déformations résiduelles (retrait), qui induisent l'amorçage et le développement d'endommagements.

Des études précédentes ont montré que la fissuration matricielle peut se développer lors de cycles thermiques sous environnement oxydant, sans qu'aucune charge mécanique ne soit appliquée à l'échantillon. Parallèlement, sur la surface des composites unidirectionnels (UD), à une échelle plus locale, des décohésions aux interfaces fibre/matrice peuvent se développer spontanément au cours d'un vieillissement thermo-oxydant. Ces décohésions fournissent des nouvelles surfaces directement exposées à l'environnement, lesquelles – en facilitant la diffusion de l'oxygène – accélèrent la dégradation du matériau et donnent lieu à un processus de dégradation auto-accélééré.

Avec l'objectif de prévoir l'amorçage de ces endommagements, il est nécessaire de calculer l'état des contraintes à différentes échelles du matériau vieilli. Il faut donc disposer de modèles de comportement du polymère et du composite dépendant du niveau d'oxydation. Deux types de difficultés se présentent : l'une associée à la nature locale de ce phénomène – difficilement captée par des essais classiques (traction, compression, etc.) – et l'autre, de par l'aspect visqueux du comportement mécanique, qui doit être identifié sur les temps courts et sur les temps longs.

Ce travail est consacré à l'étude des effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique d'un polymère (une résine époxy) et des composites à fibres continues de carbone associés, ainsi qu'à la caractérisation de l'amorçage des endommagements induits par la thermo-oxydation de la matrice. Cette étude se compose de trois parties :

- développement de méthodologies expérimentales : ultra micro-indentation (UMI) et microscopie interférométrique (MI) pour la caractérisation du comportement mécanique local, dépendant du vieillissement thermo-oxydant du polymère, et pour le suivi des retraits matriciels associés à la thermo-oxydation dans les composites ;

- développement d'une loi de comportement locale dépendant du vieillissement du polymère – intégrant les déformations inélastiques d'origine chimique – basée sur la thermodynamique des processus irréversibles à variables internes (TIV) ;

- mise en place, développement et validation d'approches numériques/expérimentales par analyse inverse, pour l'identification des paramètres de la loi de comportement du polymère et des déformations d'origine chimique. Les modèles identifiés sont utilisés pour calculer, par simulation numérique, les contraintes internes associées aux phénomènes de thermo-oxydation dans les composites. Une approche numérique simplifiée, basée sur la méthode de Rayleigh-Ritz, est également proposée pour le calcul des retraits matriciels et des contraintes internes dans les composites UD.

Introduction

La conception et la réalisation de pièces composites à matrice organique (CMO), en particulier de pièces structurales, sont un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels : l'automobile, l'aéronautique, le naval, etc. En construction aéronautique, les gains potentiels apportés par ces matériaux, par comparaison aux alliages métalliques, sont connus et nombreux : réduction de la masse, diminution des coûts d'assemblage et des pertes par usinage (grâce à la réalisation de pièces *one-shot* de formes complexes), diminution des coûts de maintenance (grâce à une excellente résistance à la fatigue), intégration de fonctions, etc. Si ces matériaux présentent d'excellentes propriétés spécifiques en conditions « standard », leurs performances se dégradent en présence d'environnements agressifs, suite à l'apparition de phénomènes de vieillissement. Ce vieillissement résulte de l'action parfois combinée de la température, de l'humidité, d'un environnement gazeux, etc., mais aussi des conditions de mise en œuvre des pièces (type de procédé, cycle de cuisson induisant des contraintes résiduelles) et de la structure du matériau. Se pose alors la question de la prévision ou de la certification de la « durée de vie » (notion de « durabilité ») du composant en conditions d'usage. La durée de vie peut être définie comme le temps d'exposition ou d'utilisation au-delà duquel une propriété du matériau constitutif de la pièce atteint un seuil conventionnellement défini.

Dans le cadre de ces travaux, seuls les composites à fibres de carbone et à matrice thermodurcissable constitutifs de pièces d'aéronefs sont étudiés, dans le contexte de leur utilisation dans des zones « tièdes », par exemple pour les parties proches des moteurs.

« Sur un hélicoptère, les capots moteurs sont réalisés en composite ; les températures sont de l'ordre de 150 °C en continu. Les matrices époxydes peuvent être utilisées, mais la température de service – relativement élevée pour ce type de matériau – provoque un vieillissement accéléré de la structure en accélérant les phénomènes de fissuration, ce qui raccourcit la durée de vie de la pièce. » [CIN 02]

Ces composites peuvent être considérés comme des matériaux/structures, dans lesquels seules la matrice polymère et éventuellement les interfaces fibres/matrice sont concernées par le vieillissement. C'est pourquoi, afin de pouvoir prévoir ou certifier la durabilité de ces composites en fonction du vieillissement de leurs matériaux constitutifs, il apparaît judicieux de faire référence en premier lieu aux travaux sur le vieillissement des polymères.

D'après Fayolle et Verdu [FAY 05], on appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la microstructure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parle alors de couplages). Est appelé « lent » tout phénomène qui ne peut être appréhendé dans une échelle de temps compatible avec les contraintes technico-économiques et qui nécessite donc le recours à des essais de vieillissement accéléré et à un modèle permettant d'extrapoler les résultats de ces derniers [RIC 16]. Deux catégories de vieillissement peuvent être distinguées : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

Le vieillissement physique englobe tous les processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée. On y trouve les processus de relaxation structurale (augmentation de la compacité, modification de la conformation des chaînes), de cristallisation lente et tous les processus impliquant des transferts de masse (phénomènes d'absorption-désorption) [FAY 05]. On peut trouver de nombreux travaux concernant ce type de vieillissement – à la fois sur les aspects phénoménologiques et sur leur modélisation – vieillissement qui est du premier ordre, lorsque l'on utilise les polymères à des températures inférieures, mais proches de leur transition vitreuse.

Le vieillissement chimique est une évolution de la structure chimique sous l'influence de l'environnement [VER 13]. Les utilisateurs de matériaux polymères classifient les différents types de vieillissement chimique en fonction de ce qui est supposé être le principal facteur de dégradation : photochimique, radiolytique, hydrolytique, thermo-oxydatif, biochimique, etc. L'intensité lumineuse, le débit de dose des radiations ionisantes, la concentration en eau, en oxygène, etc., sont alors les facteurs influents. Dans le domaine de températures où les mécanismes de vieillissement sont (parfois supposés) identiques, la température joue seulement sur les cinétiques réactionnelles, ce qui autorise la proposition d'essais de « vieillissement accéléré ».

Les difficultés liées à la caractérisation expérimentale des phénomènes de vieillissement (type d'essai, type de conditionnement, type d'éprouvette), à la détermination

de conditions d'accélération fiables et à la « mesure » des durées de vie des composites à matrice organique contribuent à complexifier les travaux de recherche dans ce domaine. Les organismes de certification européens (JAA) ou américains (FAA) ont imposé des normes pour le dimensionnement des structures en composites à matrice organique (CMO) permettant de prendre en compte les conditions environnementales de service et fixant les conditions d'accélération des essais de vieillissement (norme JAR 25 – 603, [MOR 05]) : la plupart de ces normes sont pragmatiques, basées sur des approches empiriques, et validées par retour d'expérience.

Une démarche scientifique de prédiction de la durée de vie d'un CMO, soumis à un environnement agressif conduisant à un vieillissement, nécessite :

- une compréhension fine des mécanismes de dégradation ;
- leur modélisation (fonctions du temps et de la température, voire de l'espace lorsque des phénomènes de diffusion d'espèces sont à prendre en compte) ;
- la mise en place de procédures d'identification des paramètres de ces modèles.

Si toutes ces étapes sont validées, l'extrapolation « à long terme » de ces modèles devient alors possible.

Comme annoncé, un des modes de vieillissement le plus agressif pour les matériaux composites à matrice organique est le vieillissement chimique, plus particulièrement le vieillissement thermo-oxydatif. Ce dernier se traduit par la création et le développement de « retraits » matriciels, éventuellement associés à des décohésions fibres/matrice, observables sur les surfaces exposées à l'environnement oxydant [LAF 04].

Pour étudier les phénomènes associés à ce type de vieillissement, un protocole expérimental spécifique a été élaboré (plus de détails seront fournis dans le premier chapitre du présent ouvrage).

Ce protocole repose essentiellement sur l'observation et la mesure, à l'aide d'un profilomètre optique basé sur la microscopie interférométrique (dans la suite du manuscrit indiquée par l'acronyme « MI »), des reliefs d'une des surfaces extérieures d'échantillons composites carbone/époxy (voir la figure I.1). Dans le cadre de cette étude, le matériau considéré est constitué de fibres continues HTS et de la matrice TACTIX ; des échantillons de dimensions 15 × 15 mm ont été découpés dans une plaque d'épaisseur 10 mm (50 plis unidirectionnels), et les observations ont été effectuées sur une surface orthogonale à la direction des fibres. L'essai comprend les étapes suivantes (figure I.1) :

- polissage de la surface à observer, suivant un protocole optimisé ;
- observation de la surface polie, à l'état initial (vierge) ;

- conditionnement sous un environnement en température et, éventuellement, sous pression du gaz environnant ;
- observation de la surface après vieillissement.

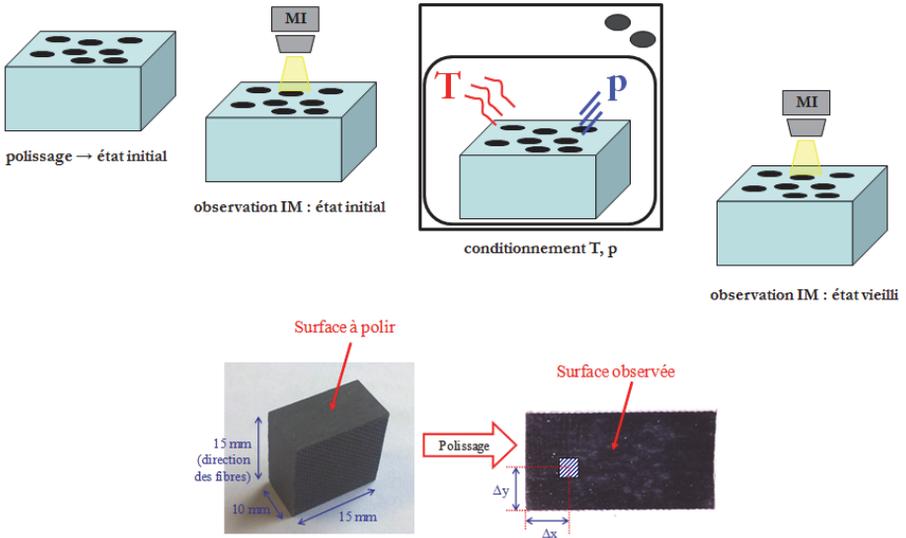


Figure I.1. Schématisation de l'essai d'observation par Microscopie interférométrique (MI) des surfaces d'échantillons UD vieillis

Sur la figure I.2 est schématisé le profilomètre optique utilisé (Talysurf CCI 6 000, Taylor & Hobson®). Son principe est basé sur l'interférométrie :

- un faisceau lumineux est séparé en deux parties, l'une, amenée sur la surface de l'échantillon, et l'autre, sur un miroir de référence. La recombinaison des faisceaux réfléchis, lorsque l'échantillon est à la distance focale, donne une figure de franges d'interférences ;
- en positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, et en éliminant toute lumière provenant des points hors focus, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles une représentation tridimensionnelle de l'objet peut être obtenue ;
- un logiciel de *post-processing* reconstruit une image numérique de la surface.

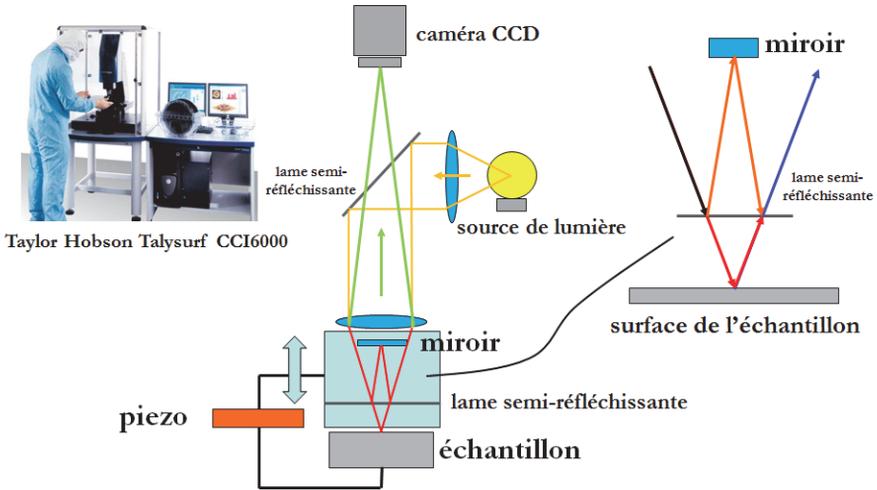


Figure I.2. Schématisation du principe de la MI

Pour ce dispositif, le déplacement vertical de l'objectif est imposé par un actuateur piézoélectrique, qui permet d'obtenir une résolution verticale élevée (0,01 nm, selon le fabricant). En revanche, le champ de mesure et la résolution spatiale dépendent du grossissement de l'objectif. Dans la suite de l'étude, pour nos mesures, un grossissement 50 fois est systématiquement utilisé, permettant l'observation d'une surface de $360 \times 360 \mu\text{m}^2$, avec une résolution spatiale d'environ $0,35 \mu\text{m}$.

Avec l'optique choisie, on ne peut pas mesurer une surface, ou un endroit de la surface, qui présente une pente supérieure à $27,7^\circ$ par rapport au plan horizontal. Cette limite de l'appareil a été exploitée par Vu *et al.* [VU 12] pour l'étude des profils de retrait matriciel sur les surfaces de composites UD. En l'occurrence, les auteurs ont démontré – par comparaison avec des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) – que les décohésions aux interfaces fibre/matrice se traduisent par des points « non mesurés » de la surface.

Un exemple de reconstructions 3D d'une partie ($25 \times 25 \mu\text{m}$) de la surface d'un échantillon UD vierge et vieilli est fourni en figure I.3. Dans cette image, on distingue clairement les fibres de la matrice entre fibres. À l'état initial, le retrait matriciel entre fibres est relativement faible, la valeur maximale est d'environ 250 nm ; ce retrait peut être associé à la phase de refroidissement, qui a lieu à la fin de la cuisson du composite, et au coefficient d'expansion thermique relativement élevé (de l'ordre de $50 \times 10^6 \text{ 1}^\circ\text{C}$) de la matrice polymère. À l'état oxydé, en l'occurrence sur la figure I.3, 72 heures

(3 jours) sous 2 bar d'oxygène à 150 °C, on observe clairement l'augmentation du retrait matriciel, qui passe d'environ 150 nm à environ 1,5 µm, et la présence de décohésions le long du périmètre des fibres.

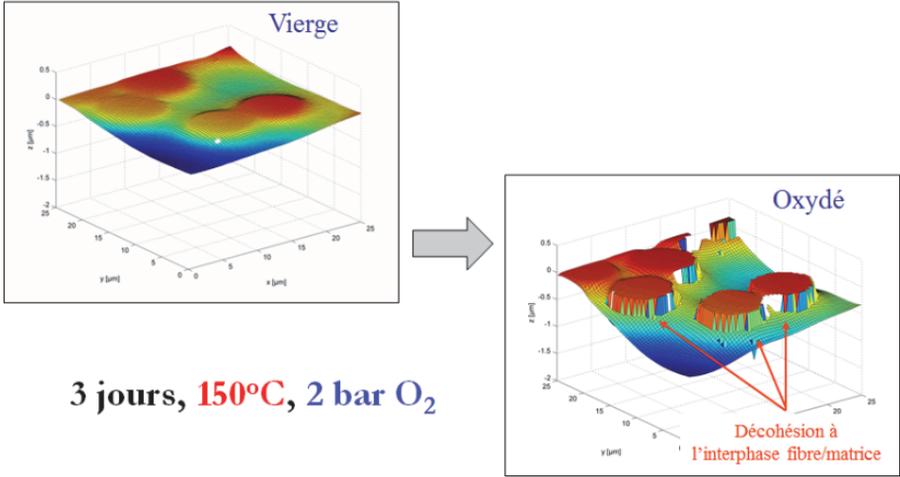


Figure I.3. Reconstruction 3D de la surface (25 × 25 µm) d'échantillons UD (vierge et vieilli) observés par MI

L'interprétation qui a été donnée à ces observations est la suivante : suite à l'exposition à l'environnement à haute température (éventuellement sous haute pression partielle d'oxygène), les fibres de carbone étant inertes jusqu'à des températures de l'ordre de 300 °C, l'O₂ pénètre dans la matrice du composite à partir des surfaces exposées vers le cœur de l'échantillon, avec une cinétique complexe de diffusion/réaction. Cette cinétique a été précisée de façon approfondie dans [COL 12 ; VER 13], en utilisant un schéma mécanistique qui décrit en détail la chronologie des principales réactions chimiques qui se produisent au cours de la thermo-oxydation. La diffusion/réaction d'O₂ engendre des gradients de concentration d'O₂, accompagnés par des gradients de propriétés mécaniques de la matrice (rigidité, ténacité, etc.) et de déformations d'origine chimique.

Les gradients de déformations inélastiques d'origine chimique sont directement liés aux gradients de variations de masse et de densité, associées au départ de produits volatiles de réaction [DEC 03 ; COL 12], qui peuvent engendrer des changements de forme d'échantillons de polymère pur ou des retraits matriciels dans les composites. Le départ des volatiles de réaction produit en outre des pertes de masse mesurables dans les échantillons polymères et composites [COL 12]. Les gradients de propriétés

mécaniques sont associés, quant à eux, aux coupures de chaînes macromoléculaires provoquées par la réaction d'oxydation, responsables à leur tour de la fragilisation du réseau macromoléculaire et des changements de son comportement dépendant du temps (phénomène d'« antiplastification » [VER 13]).

L'objectif de ce manuscrit est de préciser les effets du vieillissement thermo-oxydant sur le comportement mécanique de composites à fibres de carbone et à matrice thermodurcissable, à travers une approche expérimentale/numérique basée sur l'emploi de techniques expérimentales dédiées, et dans le contexte de la thermodynamique des processus irréversibles à variables internes (TIV). Les phénomènes de fragilisation ne seront pas explicitement traités : l'attention sera portée sur les changements locaux de comportement mécanique, caractérisés par des essais d'ultra micro-indentation (UMI), et sur les déformations inélastiques d'origine chimique, mesurées par microscopie interférométrique (MI) sur échantillons composites unidirectionnels (UD).

L'ouvrage est organisé comme suit :

- le premier chapitre présente les aspects phénoménologiques du vieillissement thermo-oxydant des CMO, avec la présentation des essais d'ultra micro-indentation pour la caractérisation du comportement mécanique local de résines vierges et vieilles, par thermo-oxydation, et l'utilisation de la microscopie interférométrique pour la caractérisation du retrait matriciel induit par la thermo-oxydation dans les composites UD ;

- le deuxième chapitre présente la modélisation du vieillissement thermo-oxydant des composites, avec une introduction à la thermodynamique des processus irréversibles à variables internes (TIV), le développement d'une loi de comportement de la résine polymère dépendant du vieillissement et la prise en compte des déformations inélastiques d'origine chimique ;

- le troisième chapitre présente l'étape d'identification des modèles, des simulations numériques de composites à l'échelle microscopique, et des validations par comparaison avec des mesures expérimentales.