



HAL
open science

Endommagements induits par la thermo oxydation dans les composites Carbone/Epoxy unidirectionnels et stratifiés.

Dinh Quy Vu

► To cite this version:

Dinh Quy Vu. Endommagements induits par la thermo oxydation dans les composites Carbone/Epoxy unidirectionnels et stratifiés.. Matériaux. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2011. Français. NNT : . tel-00653866

HAL Id: tel-00653866

<https://theses.hal.science/tel-00653866>

Submitted on 20 Dec 2011

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.

THESE

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National - Arrêté du 7 Août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

Présentée par :

VU Dinh Quy

Endommagements Induits par la Thermo Oxydation dans les Composites Carbone/Epoxy Unidirectionnels et Stratifiés

Directeur de Thèse : **Marie-Christine LAFARIE-FRENOT**
Co-Encadrant : **Marco GIGLIOTTI**

Soutenue le 14 Novembre 2011
devant la Commission d'Examen

- JURY -

J. CINQUIN	Ingénieur de Recherche, EADS IW Suresnes	<i>Examineur</i>
X. COLIN	Professeur, ENSAM ParisTech	<i>Rapporteur</i>
F. DAGHIA	Maître de Conférences, ENS Cachan	<i>Examineur</i>
S. DRAPIER	Professeur, Ecole de Mines de Saint Etienne	<i>Examineur</i>
M. GIGLIOTTI	Maître de Conférences, Université de Poitiers, ENSMA	<i>Examineur</i>
F. JACQUEMIN	Professeur, Université de Nantes	<i>Rapporteur</i>
M. C. LAFARIE-FRENOT	Professeur, Université de Poitiers, ENSMA	<i>Examineur</i>

Table des Matières

Table des Matières

Table des Matières	3
Introduction	7
Chapitre I : Etudes Bibliographiques	11
1. Effet de la thermo oxydation sur la résine pure	13
1.1. Formation de la couche oxydée.....	13
1.2. Perte de masse, retrait matriciel et endommagement induits par la thermo-oxydation 16	
1.3. Modification des propriétés du matériau.....	18
1.3.1. Résultats à l'échelle locale (microscopique).....	18
1.3.2. Résultats à l'échelle globale (macroscopique).....	20
1.3.3. L'effet de la thermo oxydation sur les propriétés à rupture	21
2. Effet de la thermo oxydation sur le composite.....	21
3. Accélération des essais de vieillissement.....	30
3.1. Utilisation de la température pour l'accélération des essais de vieillissement	31
3.2. Utilisation de la pression d'oxygène pour l'accélération des essais de vieillissement 32	
Chapitre II :	39
Caractérisation du retrait matriciel et de l'endommagement induit par la thermo oxydation dans le composite à l'échelle fibre/matrice	39
1. Présentation des moyens expérimentaux.....	41
1.1. Banc d'essai COMEDI.....	41
1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42
1.3. Microscopie Confocale Interférométrique (MCI)	43
1.3.1. Présentation générale.....	43
1.3.2. Quantification du retrait matriciel par MCI	46
1.3.3. Pente maximale mesurable – Points non-mesurés	48
1.3.4. Essais interrompus – Mesures MCI en suivant le même chemin.....	50
2. Matériaux et préparation	51
2.1. Matériaux	51
2.2. Etude paramétrique du polissage.....	53
2.2.1. L'appareil de polissage.....	53
2.2.2. Définition du protocole de polissage automatique.....	54
2.2.3. L'étude paramétrique de polissage.....	58
3. Evolutions des profondeurs maximales de retrait matriciel au cours du vieillissement ..	60
3.1. Etat initial : poli sans vieillissement.....	61
3.2. Vieillissement sous air atmosphérique.....	62
3.3. Vieillissement sous pression d'oxygène.	64
3.3.1. Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres.....	64
3.3.2. L'effet de la pression d'oxygène.....	69
3.3.3. L'évolution de la profondeur maximale en fonction du temps de vieillissement. 71	
3.3.4. Comparaison air 1000h - 1,7 bars O ₂ 49h– 5 bars O ₂ 20h.....	75
3.4. Observations ultérieures des phénomènes de décohésion fibre/matrice	76
4. Analyse des profils de retrait matriciel à l'échelle fibre/matrice	78
4.1. Premier constat	79
4.2. Profils secondaires.....	80
5. Conclusion de la partie expérimentale	84
6. Confrontation expérimentale/numérique.....	85
6.1. Présentation générale du modèle de calcul du retrait matriciel.....	85

Table des Matières

6.2.	Confrontation entre les mesures expérimentales et le calcul numérique de retrait ..	92
6.2.1.	L'état initial	92
6.2.2.	Vieillessement sous air atmosphérique	93
6.2.3.	Vieillessement sous pression d'oxygène	100
6.3.	Conclusion de la partie confrontation expérimentale-numérique	104
Chapitre III :		107
Caractérisation des effets de la thermo oxydation à l'échelle du pli : évolution de la couche oxydée/endommagée au cours du temps.		107
1.	Les endommagements dans la surface exposée	109
2.	Evolution de la couche oxydée/endommagée	110
2.1.	Moyens expérimentaux et préparation des échantillons	110
2.1.1.	Microscopie optique en champ sombre.....	110
2.1.2.	Préparation et protocole d'essai	111
2.2.	Résultats	111
3.	Conclusion.....	115
Chapitre IV :		117
Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$		117
1.	Observations préliminaires.....	119
2.	Matériaux, protocoles et techniques expérimentales.....	121
2.1.	Matériaux et éprouvettes	121
2.2.	Polissage.....	122
2.3.	Montage expérimental	123
2.4.	Utilisation de répliques.....	125
3.	Modélisation de la fissuration des composites croisés $[0/90]_s$ sous chargement monotone	127
3.1.	Modèles d'analyse des contraintes	128
3.2.	Prédiction de l'évolution de la densité de fissures	129
4.	Résultats expérimentaux	132
4.1.	Etat de surface des éprouvettes avant les essais de traction.....	132
4.2.	Evaluation de taux de restitution d'énergie critique.....	134
4.2.1.	Critère du type $G = G_c$ (G_c constant).....	134
4.2.2.	Critère du type $G(d)=G_c(d)$	136
4.2.3.	Critère du type $G(d)=G_c(d)$ (approche probabiliste)	138
4.3.	Lien entre l'endommagement observé à l'échelle microscopique et la fissuration matricielle observée à l'échelle du stratifié.....	140
5.	Conclusion.....	142
Conclusions et Perspectives		143
Conclusions		145
Perspectives		147
Annexes		149
Annexe 1: Modèle d'évaluation du taux de restitution d'énergie		151
1.	Détermination des contraintes	151
2.	Détermination de taux de restitution d'énergie G	157
Liste des Figures.....		165
Liste des Tableaux.....		173
Références Bibliographiques.....		177

Introduction

Les matériaux composites se sont intégrés de plus en plus dans les structures aéronautiques grâce à leurs excellentes propriétés spécifiques (résistance et rigidité) et une très bonne résistance en fatigue.

Pour des applications à haute température sous environnement agressif les performances des composites à matrices organiques sont aujourd'hui assez limitées : par exemple dans les structures aéronautiques dites 'tièdes' (premiers étages de turboréacteurs) - la température est de l'ordre de 120°C – 190°C, et la présence de l'oxygène dans le milieu environnant induit des processus de vieillissement accéléré (thermo-oxydation des matrices organiques, en particulier) conduisant à des diminutions dramatiques de la durée de vie.

Une étude systématique de la thermo-oxydation des matériaux composites, incluant une compréhension approfondie des phénomènes de dégradation sur le long terme, se rend nécessaire si l'on souhaite aborder les problématiques associées à la *durabilité* de ces matériaux et proposer des *protocoles de caractérisation accélérés*.

Les travaux de recherche disponibles dans la littérature sont consacrés principalement à la caractérisation des effets de la thermo-oxydation à l'échelle mésoscopique/macroscopique (pli/stratifié) à travers des mesures de perte de masse, le suivi des couches oxydée/endommagée, l'identification des propriétés mécaniques affectées par les phénomènes de dégradation. Il y a très peu d'études concernant l'échelle microscopique (fibre/matrice).

Ce travail, à caractère essentiellement expérimental, est une contribution à la compréhension des mécanismes d'endommagement induits par la thermo-oxydation dans des stratifiés composites carbone/époxy, à différentes échelles.

A l'échelle microscopique (fibre/matrice), les évolutions du retrait chimique de la matrice au cours du vieillissement (en fonction du temps de vieillissement, de la pression partielle d'oxygène, de la distance entre fibres) sont caractérisées à travers des mesures par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI). La pression d'oxygène est utilisée pour accélérer le processus d'oxydation. L'état d'endommagement surfacique de l'échantillon vieilli est observé et analysé par l'intermédiaire d'observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en combinaison avec les mesures MCI. L'extraction des profils de matrice entre deux fibres permet d'analyser le retrait matriciel au niveau des interfaces fibre/matrice. Les mesures expérimentales sont confrontées aux simulations d'un modèle numérique

chemo-mécanique couplé, et des valeurs critiques du taux de restitution d'énergie de décohésion fibre/matrice sont identifiées.

A l'échelle *mésoscopique* (pli), la propagation de la couche oxydée/endommagée est caractérisée à travers des mesures en microscopie en champ sombre.

A l'échelle *macroscopique* (stratifié), les effets de la thermo oxydation sur les mécanismes et les cinétiques de fissuration matricielle dans des stratifiés composites $[0/90]_s$ croisés sont caractérisés à travers des essais de traction sur des matériaux vierges et vieillis et la dégradation de ténacité (G_c) est identifiée à travers un modèle d'endommagement de type « shear-lag ».

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique des études des phénomènes de thermo oxydation dans des matériaux polymères et composites.
- Le deuxième chapitre présente une étude sur les mécanismes d'endommagement à l'échelle microscopique.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de l'évolution de la couche oxydée/endommagée en profondeur du pli, au cours du vieillissement.
- Le quatrième chapitre présente une étude des effets de la thermo oxydation sur les mécanismes et les cinétiques de fissuration matricielle dans des stratifiés composites $[0/90]_s$ croisés.

Ce mémoire va donner un aperçu assez complet sur les mécanismes d'endommagement induits par la thermo oxydation dans des composites organiques de type carbone-époxy : de l'amorçage de l'endommagement à l'échelle locale à la propagation de la couche oxydée/endommagée à l'échelle du pli jusqu'à la modification des propriétés mécaniques du matériau et son effet sur la multiplication de fissures matricielles à l'échelle du stratifié.

Chapitre I : Etudes Bibliographiques

L'absorption d'humidité et l'hydrolyse (réaction chimique de l'eau avec le polymère) et la thermo oxydation (réaction chimique de l'oxygène avec le polymère) sont les principales formes de vieillissement chimique des composites à matrices organiques. Généralement, pour une résine époxy bien réticulée et utilisée comme matrice des composites aéronautiques, la thermo oxydation a lieu pour des températures supérieures à 120°C. Les scissions des liaisons chimiques ayant lieu pendant le vieillissement thermo oxydant engendrent le départ de produits volatiles, des pertes de masse, des déformations chimiques irréversibles (retraits de matrice) et des modifications du comportement mécanique du polymère.

1. Effet de la thermo oxydation sur la résine pure

1.1. Formation de la couche oxydée

Le processus de la thermo oxydation des polymères et des composites à matrices organiques dépend fortement de la composition chimique de la résine. Le vieillissement à haute température des polymères et ses composites a été étudié dans [1-6]. Lors du maintien à hautes températures, les polymères organiques subissent des changements structuraux irréversibles qui sont associés à leur instabilité ou/et à une interaction avec l'oxygène atmosphérique. D'après Buch et al. [7], le changement de couleur d'échantillons polymères époxy ayant subi des traitements thermiques sous air est une indication des modifications chimiques liées à la thermo oxydation, alors qu'un vieillissement sous vide ne conduit à aucune modification apparente de couleur. Des observations par microscopie optique ont montré que la couche oxydée située près de la surface exposée à l'environnement a une couleur plus sombre que le matériau sain (non-oxydée). Des études récentes [3, 8, 9] ont caractérisé l'évolution de la couche oxydée et les modifications des propriétés mécaniques induites par le vieillissement isotherme : le processus de vieillissement se passe notamment au sein de la couche oxydée qui se développe pendant le vieillissement alors que le cœur du matériau reste presque intact.

Les vitesses des réactions d'oxydation dépendent de la disponibilité du polymère, de la concentration d'oxygène et de la température et peuvent être plus rapides que la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Dans ce cas, le processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion. Pour les polymères dont le processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion, s'il y a suffisamment de sites oxydables, l'épaisseur de la couche oxydée va rester constante, le système diffusion – réaction est

alors stationnaire. A long terme, la zone active - dans laquelle l'oxydation a lieu - va se déplacer vers le cœur des éprouvettes et trois zones différentes (zone dégradée, zone active, zone non affectée) peuvent être observées (Figure 1) [10]

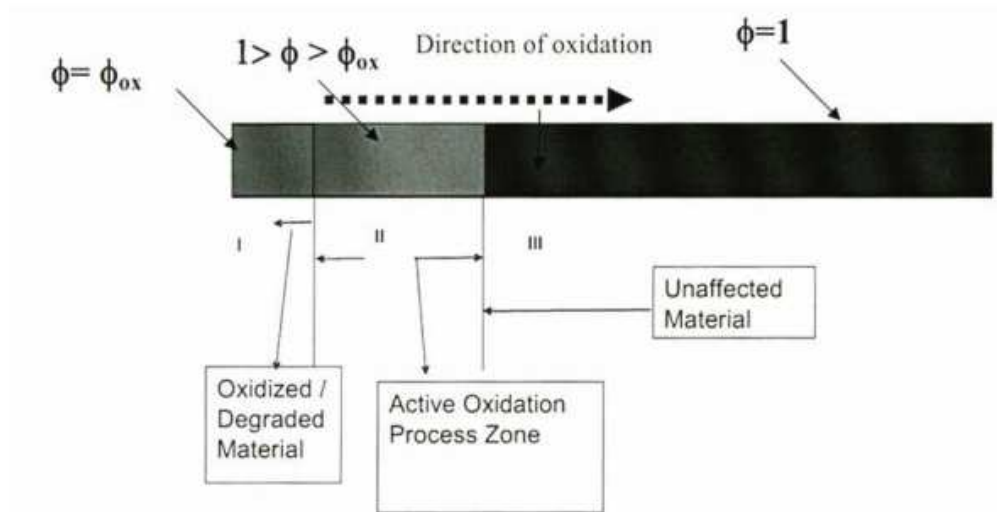


Figure 1: Schéma des trois zones observées en présence d'un processus de thermo oxydation. La zone oxydée est suivie d'une zone active et d'une zone non oxydée [10].

Dans le cadre d'une étude sur la thermo-oxydation d'une résine époxy de type 997-2, Colin [3] a mis au point une méthode d'observation par microscopie optique permettant de visualiser les zones affectées par l'oxydation. Des différences de rugosité et de brillance très nettes entre la couche oxydée et le cœur des éprouvettes ont été observées. Deux critères sont proposés pour définir la frontière entre ces deux zones : le premier critère identifie la couche oxydée en mesurant exclusivement les différences de rugosité, le deuxième critère identifie la couche oxydée en mesurant toute la zone où les effets de l'oxydation sont détectables (Figure 2a). La Figure 2b illustre les variations des épaisseurs de couche oxydée selon ces deux critères en fonction du temps d'exposition sous air atmosphérique à 200°C pour une résine époxy de type 977-2. Ces mesures montrent que, quel que soit le critère, au-delà d'un certain temps d'oxydation, l'épaisseur de la couche oxydée demeure constante. Dans une étude sur le vieillissement sous air d'une résine PMR-15, Bowles et al. [11] ont montré que l'épaisseur de la couche oxydée croît avec le temps vers une valeur asymptotique.

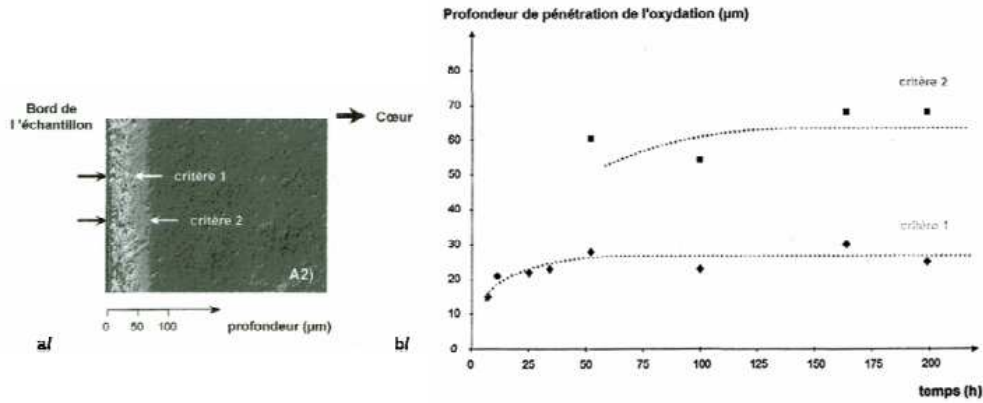


Figure 2: Evolution des épaisseurs de couches oxydées au cours d'un maintien sous air atmosphérique à 200°C pour une résine époxy de type 977-2 [3].

Encore sur une résine de type PMR-15, Tandon et al. [8] ont montré l'existence de trois zones (zone dégradée, zone active, zone non affectée) dans la couche oxydée (Figure 3) et d'une zone « transitoire » : l'épaisseur de la couche oxydée évolue avec le temps de vieillissement dès les premières heures puis elle tend vers une valeur limite alors que l'épaisseur de la zone active reste presque constante durant le vieillissement (Figure 4).

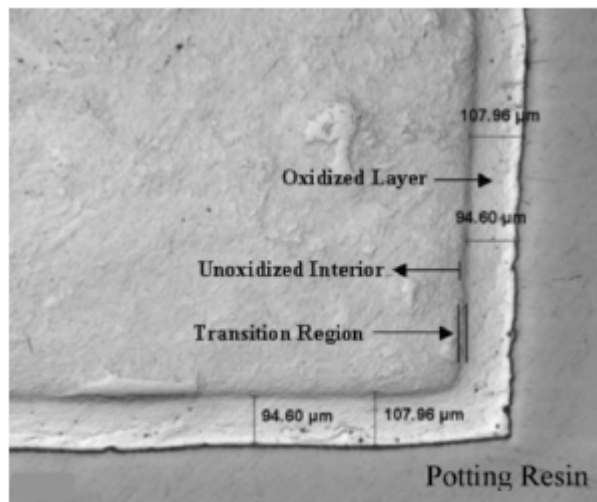


Figure 3 : Observation des effets de la thermo-oxydation sur une résine PMR-15 vieillie pendant 196h sous air atmosphérique à 343°C, montrant la formation d'une couche oxydée, d'une région transitoire et d'un cœur intact [8].

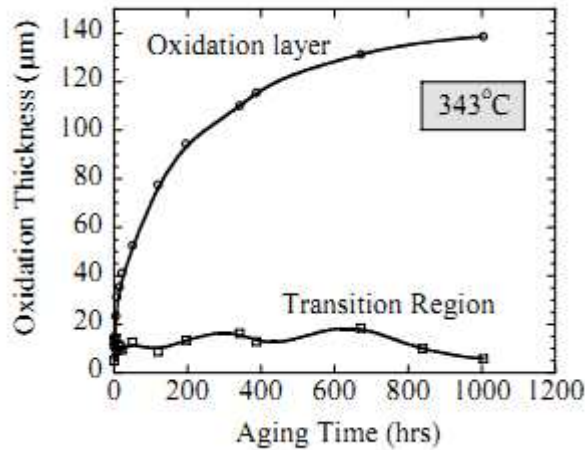


Figure 4 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée et de la zone transitoire en fonction du temps de vieillissement [8].

1.2. Perte de masse, retrait matriciel et endommagement induits par la thermo-oxydation

Dans un matériau polymère, la thermo oxydation induit généralement des variations importantes de densité et de masse, liées aux départs des produits volatiles issus des réactions chimiques : cela conduit à des déformations anélastiques d'origine chimique (retrait) [4, 11-13].

Un modèle mécanistique proposé par Colin et al. [9, 14] a permis d'identifier le système d'équations différentielles décrivant les phénomènes couplés de réaction-diffusion des espèces chimiques impliquées dans le processus de thermo oxydation.

Buch et al. [7] ont montré que des maintiens à hautes températures sous vide peuvent induire une perte de masse qui est associée à des phénomènes de thermolyse. Cependant, la perte de masse sous vide reste très faible par rapport à celles mesurées sous environnements oxydants. La Figure 5 illustre les pertes de masse d'un film mince de résine époxy en fonction du temps de vieillissement pour différentes valeurs de pression d'oxygène, à 200°C. Il est important de préciser d'ores et déjà que la température et la pression sont deux paramètres importants pilotant les mécanismes de thermo-oxydation des polymères.

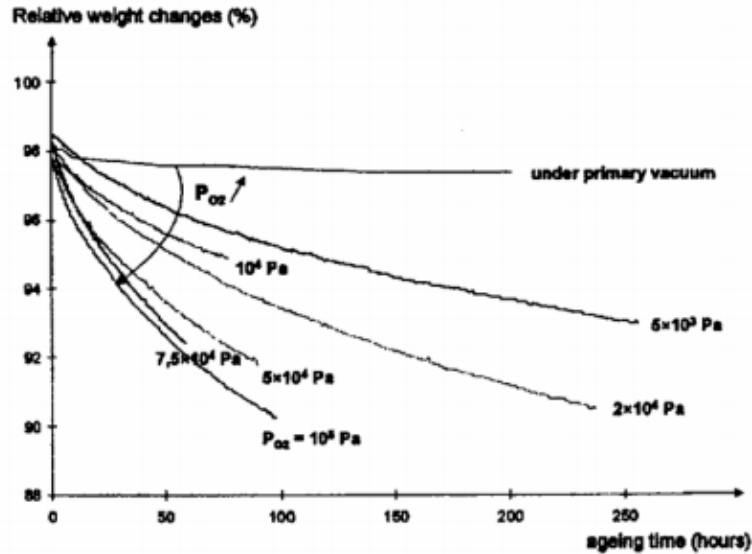


Figure 5: Evolution des pertes de masse d'un film de résine de 50µm sous différentes pressions d'oxygène à 200°C [7].

Decelle et al. [4] ont mesuré expérimentalement et calculé numériquement la déformation engendrée par le retrait chimique dû à la thermo-oxydation dans une matrice époxyde, en mesurant la perte de masse et les variations de densité et en utilisant le modèle en [14]. Un bon accord entre les mesures expérimentales et les simulations numériques a été obtenu, permettant, entre autres, d'identifier ou de valider certains paramètres du modèle numérique. Les déformations liées au retrait matriciel d'origine chimique peuvent engendrer des contraintes internes supplémentaires qui peuvent – à leur tour - conduire à l'amorçage de l'endommagement dans la résine. Ripberger et al [15] ont utilisé la microscopie optique pour caractériser les fissures dans des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à 343°C. Les observations montrent clairement le scénario de fissuration (Figure 6) : selon Ripberger et al [15] les contraintes internes générées par le retrait chimique participent à l'amorçage de la première fissure et à l'ouverture de ses lèvres. A son tour, l'endommagement et la fissuration induisent des surfaces supplémentaires qui favorisent la pénétration de l'oxygène dans le polymère, ce qui accélère le processus d'oxydation. Des nouvelles couches oxydées se forment autour des fissures, générant des modifications locales des propriétés mécaniques ainsi que des déformations de retrait d'origine chimique et des contraintes supplémentaires. Il y a donc un véritable couplage entre le processus d'oxydation, l'amorçage et la propagation de l'endommagement. La Figure 7 présente l'évolution de la densité de fissures (définie comme le nombre de fissures divisée par la longueur totale du contour) au cours du vieillissement à 343°C sous air atmosphérique, mesurée sur un

échantillon de résine PMR-15. La première fissure apparaît dès 200h de vieillissement : la densité de fissures augmente avec le temps de vieillissement.

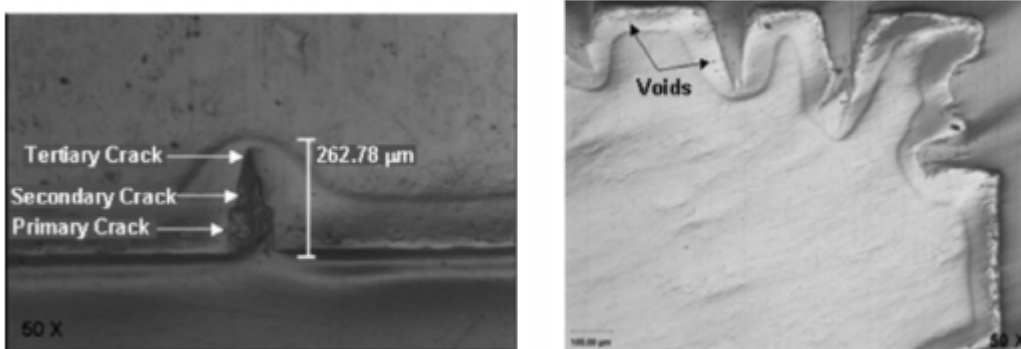


Figure 6: Observations sous microscope optique des fissures dans des échantillons de résine PMR-15 vieillis à 343°C sous air atmosphérique [15].

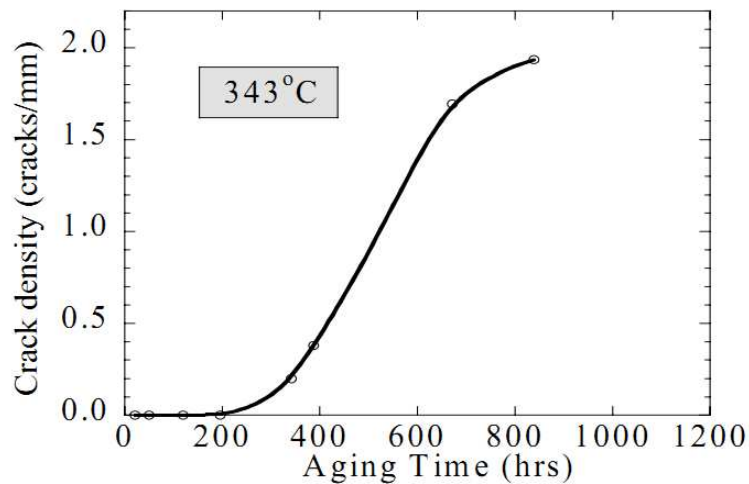


Figure 7: Evolution de la densité de fissures d'un échantillon de résine PMR-15 vieilli à 343°C sous air atmosphérique [15].

1.3. Modification des propriétés du matériau

La thermo-oxydation peut modifier les propriétés mécaniques locales du matériau. Plusieurs auteurs ont abordé la caractérisation de l'évolution des propriétés mécaniques du matériau en fonction de son degré d'oxydation (local et/ou global).

1.3.1. Résultats à l'échelle locale (microscopique)

De multiples études concernant spécifiquement les composites à résine 977-2 et PMR15 se sont attachées à décrire l'évolution des propriétés élastiques locales, par ultra-micro ou nano-indentation. Des profils de module élastique d'indentation ont été mesurés sur des échantillons oxydés de résine pure, à partir du bord en contact avec

l'environnement oxydant et en direction du cœur de l'éprouvette, mettant en évidence un gradient de propriétés mécaniques [16-21] (Figure 8).

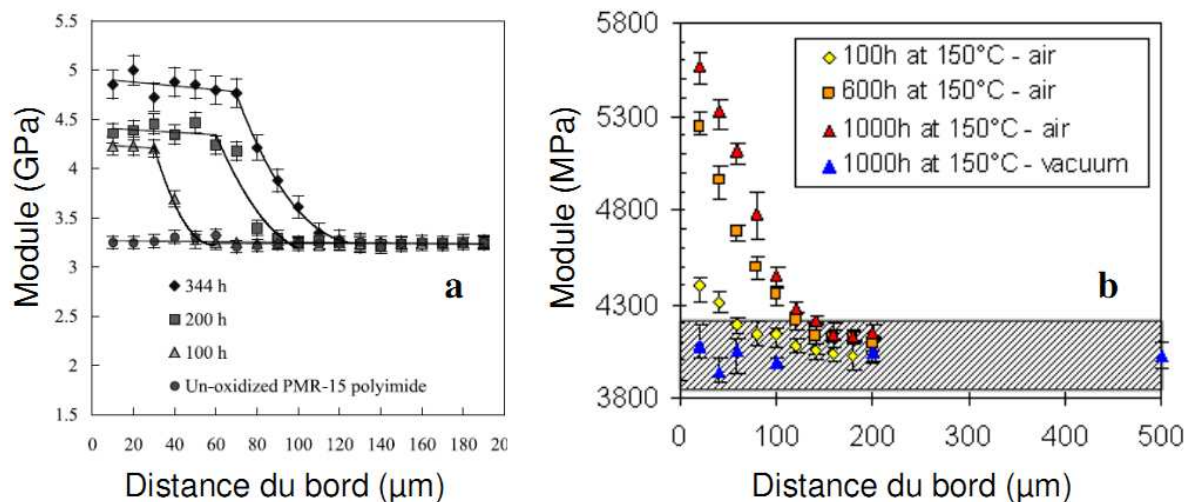


Figure 8 : (a) Profils de module élastique d'indentation obtenus par nano-indentation sur des échantillons de résine PMR-15 oxydés sous air à 315°C pour trois durées différentes et sur un échantillon non oxydé servant de référence [17] ; (b) Profils de module élastique d'indentation obtenus par ultra-micro indentation sur des échantillons de résine 977-2 oxydés sous air à 150°C pour trois durées différentes et sur un échantillon non oxydé servant de référence [18].

Ces profils montrent clairement que l'oxydation est bien un phénomène piloté par la diffusion, car c'est la diffusion qui impose la progression de l'oxydation vers le cœur du matériau. Par ailleurs, une augmentation de la valeur du module élastique d'indentation est systématiquement observée dans la zone oxydée, ce qui peut s'expliquer par le phénomène d'anti-plastification généré par la scission des chaînes macromoléculaires lors des réactions chimiques [22]. Une différence majeure entre les profils obtenus sur les deux résines différentes peut être appréciée : en effet, le profil du module d'indentation de la résine PMR15 présente un plateau pour une distance du bord libre, jusqu'à 40 μm après 100h, qui n'est pas observé pour les profils de module d'indentation de la résine 977-2. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre les phénomènes de réaction chimique et de diffusion, thermo-activés, et prépondérants l'un par rapport à l'autre en fonction de la température de l'essai. Cette observation est mise en valeur dans [17] : en effet, alors qu'un plateau est présent pour les échantillons de résine PMR 15 oxydés à 315°C et 330°C (environ 40μm de profondeur), celui-ci disparaît dans le cas d'oxydation à 343°C.

1.3.2. Résultats à l'échelle globale (macroscopique)

Pour comprendre l'évolution des propriétés élastiques et viscoélastiques macroscopiques d'un matériau polymère en fonction du degré d'oxydation, les spectres d'analyse mécanique dynamique (DMA) peuvent être employés. En effet, il a été montré, pour une résine 977-2, que la thermo-oxydation engendre des phénomènes d'antiplastification sur ces matériaux [22, 23], conduisant notamment à une diminution du pic correspondant à la relaxation β (vers -60°C) et à une augmentation de la valeur du module de conservation E' à température ambiante (Figure 9). Pour un échantillon vieilli sous air pendant 1000h, le décalage de la T_{β} est d'environ -10°C (-70°C contre -60°C) et de la T_g est d'environ -10°C [23].

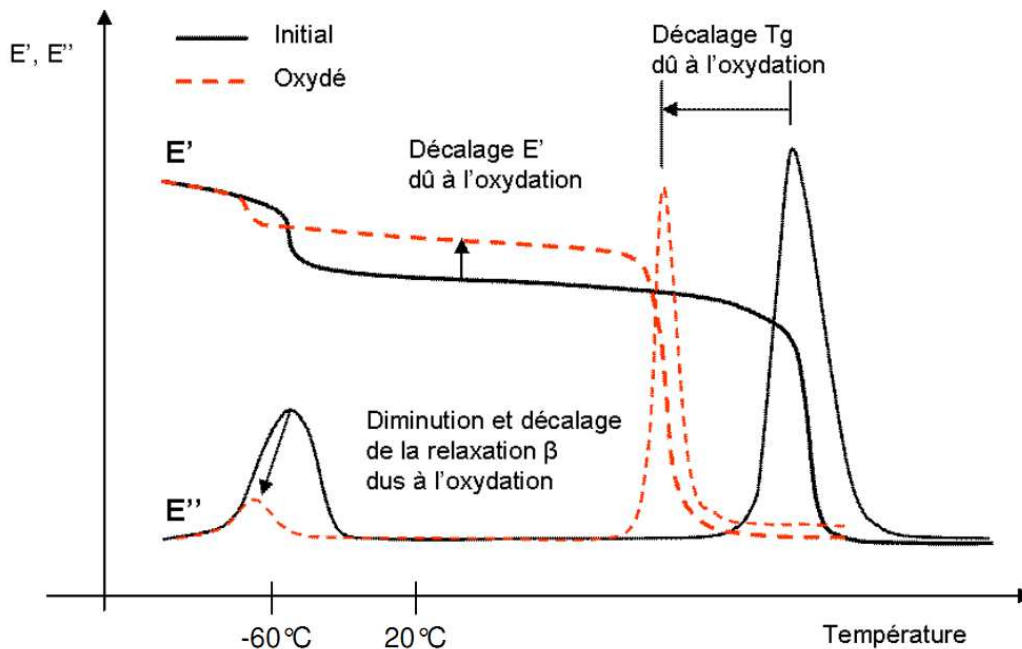


Figure 9: Description schématique du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation de la résine 977-2 [23].

L'effet de la thermo oxydation sur l'évolution de la température de transition vitreuse T_g dépend du système polymère étudié. Certains polymères ont initialement une diminution puis une augmentation de T_g ; d'autres peuvent avoir seulement soit une diminution soit une augmentation de T_g . Cela peut être dû à la compétition entre le vieillissement chimique et le vieillissement physique ou à la différence des mécanismes de réaction d'oxydation. Puisque les composites à matrices organiques « hautes températures » sont généralement exploités à proximité de leur T_g , tout

changement de T_g (local ou global) peut avoir des effets importants sur les performances en service de ces matériaux.

1.3.3. L'effet de la thermo oxydation sur les propriétés à rupture

La thermo oxydation conduit à la formation d'une couche oxydée et à la fragilisation des surfaces exposées à l'environnement, ce qui peut engendrer l'amorçage de l'endommagement sous la forme de micro-fissures, décohésions fibre/matrice, micro-délaminage. Tout cela peut avoir un effet significatif sur les propriétés macroscopiques du matériau. Peu d'études concernant l'effet de la thermo oxydation sur les propriétés macroscopiques et à rupture des composites sont disponibles dans la littérature.

Dans [24], Tandon et al. ont réalisé des essais mécaniques sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous 0,414MPa d'air. La Figure 10 présente l'évolution de la déformation à rupture en fonction du temps de vieillissement. On peut noter que la limite à rupture des échantillons vieillis diminue (de 2,3% à 1,2% et 0,8% après 3000h de vieillissement sous air atmosphérique et 800h de vieillissement sous 0,414MPa d'air respectivement) lorsque le temps de vieillissement augmente.

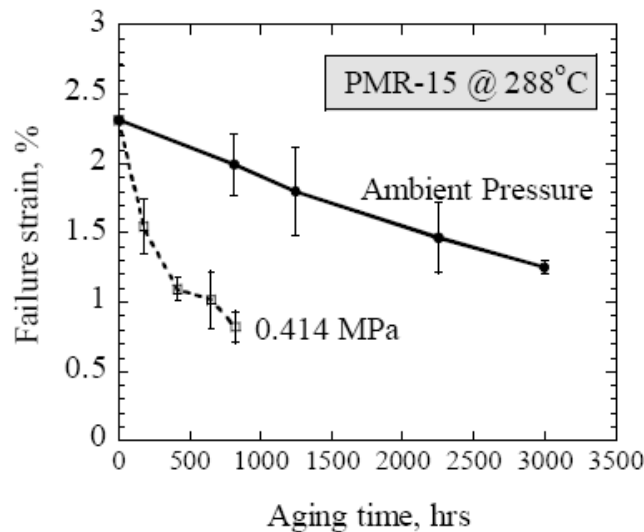


Figure 10: Evolution de la déformation à rupture des échantillons de résine PMR-15 vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous une pression de 0,414Mpa en fonction du temps de vieillissement [24].

2. Effet de la thermo oxydation sur le composite

A des températures modérées ($< 200^{\circ}\text{C}$), les fibres sont généralement inertes à l'oxydation. La présence de fibres modifie cependant le processus d'oxydation de la

matrice. De plus, l'interphase/interface fibre/matrice peut avoir une influence notable sur le processus de thermo-oxydation ainsi que sur les performances du composite thermo-oxydé.

En suivant par DMA l'évolution des températures de transition vitreuse d'une résine époxy et d'un composite carbone/époxy en fonction du temps de vieillissement, Schieffer [25] a montré que les mécanismes de vieillissement ayant lieu dans un composite sont apparemment les mêmes que ceux affectant la résine pure. Cette constatation justifie les études du vieillissement des constituants pour l'établissement du comportement macroscopique du composite vieilli.

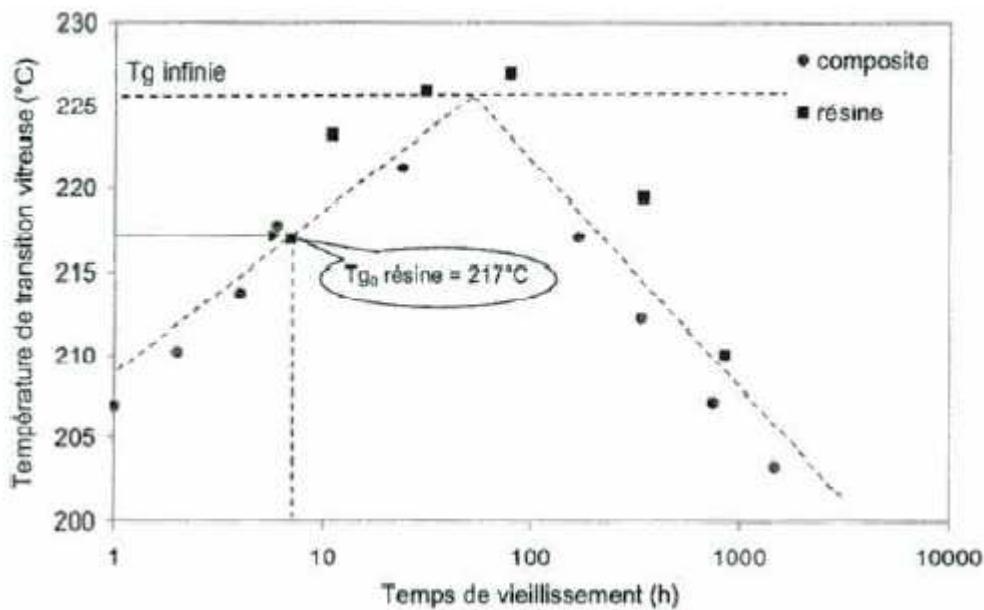


Figure 11: Evolution de T_g d'une résine époxy et du correspondant composite carbone/époxy après vieillissement à 210°C sous air atmosphérique ([25, 26]).

Pour caractériser la diffusion d'oxygène dans un matériau composite, les approches proposées par Shen et al. [26] dans le cas de diffusion d'humidité sont souvent utilisées. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la direction des fibres D_f est généralement inférieur à celui de la matrice D_r ce qui permet d'estimer les valeurs des coefficients de diffusion dans le sens parallèle (D_1 , coefficient « longitudinal ») ou perpendiculaire (D_2 , coefficient « transverse ») aux fibres en fonction du coefficient de diffusion de la résine D_r et du taux (fraction volumique) des fibres V_f :

$$D_1 = (1 - V_f)D_r \quad (\text{Eq. 1})$$

$$D_2 = (1 - 2\sqrt{V_f/\pi})D_r$$

D'après l'(Eq. 1) - pour une fraction volumique du composite de 60% - le rapport D_1/D_2 est égal à environ trois et ne dépend pas du temps de vieillissement.

Une analyse cinétique effectuée sur des courbes de pertes de masse mesurées sur des composites T800H/BMI et IM7/ACE [27] a montré que la thermo-oxydation des composites ne peut pas être estimée en utilisant simplement l'(Eq. 1) pour prendre en compte la présence des fibres. En fait, un effet de stabilisation des fibres de carbone sur l'oxydation de la matrice a été mis en évidence. Non seulement la présence de fibres de carbone modifie le chemin de diffusion de l'oxygène dans le composite mais, de plus, diminue la perte de masse via un effet de stabilisation. Dans des tests de vieillissement sous environnements oxydants, la perte de masse est souvent considérée comme un indicateur global de la dégradation. En comparant les pertes de masse de composites IM8/954-2 mesurées au cours de vieillissements thermiques sous azote et sous air pour deux pressions différentes, Parvatareddy et al. [28] ont montré l'influence de l'environnement oxydant ainsi que celle de la concentration en oxygène (Figure 12).

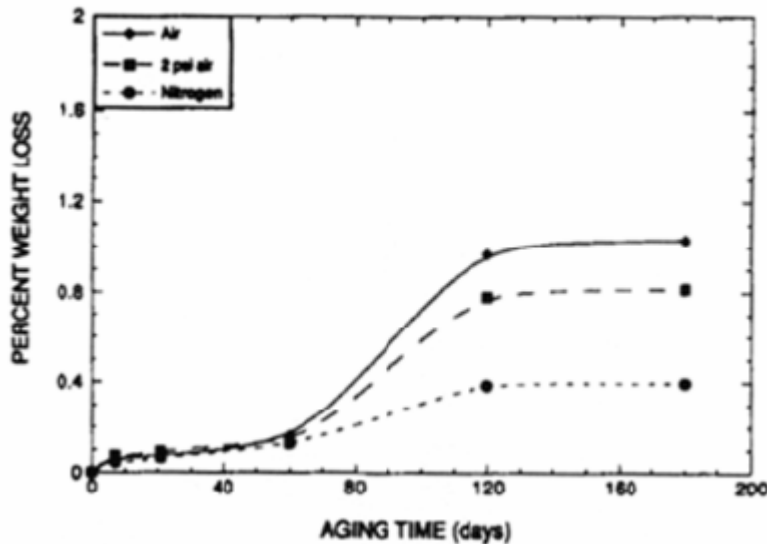


Figure 12: Pertes de masse du composite IM8/954-2 en fonction du temps de vieillissement et de l'environnement, à 150°C [28].

Pour certains polymères, le processus d'oxydation conduit à une perte de masse mais aussi à une augmentation de densité et les deux effets conduisent aux retrait chimiques dans la matrice. Puisque la fibre de carbone est inerte vis-à-vis de l'oxydation, le retrait matriciel induit par la thermo oxydation dans le composite se

présente – à l'échelle microscopique - comme des creux de matrice entre les fibres (Figure 13) [29]. La différence des propriétés mécaniques entre la fibre et la matrice est l'origine d'une concentration de contraintes à proximité de l'interface fibre/matrice. La déformation d'origine chimique engendre des contraintes supplémentaires qui s'ajoutent à la contrainte totale (mécanique, thermique, ...) du matériau. De plus, la thermo oxydation induit – localement - la dégradation des propriétés à rupture matériau (diminution de ténacité). Le couplage entre les phénomènes de concentration de contraintes et la dégradation du matériau conduit généralement à l'amorçage de l'endommagement (la décohésion fibre/matrice en particulier).

Dans [30], le retrait matriciel induit par la thermo oxydation à l'échelle microscopique a été caractérisé – sur des échantillons de composite unidirectionnel carbone/époxy IM7/977-2 vieilliss sous air atmosphérique - à travers des mesures par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI) et confronté les simulations d'un modèle numérique « éléments finis » implanté dans le code commercial ABAQUS®. Le modèle prend en compte les phénomènes de réaction-diffusion des espèces chimiques à travers le schéma chimique de Colin et al. [9], l'évolution des propriétés vitreuses de la résine en fonction de son degré d'oxydation et la relaxation viscoélastique du polymère à haute température.

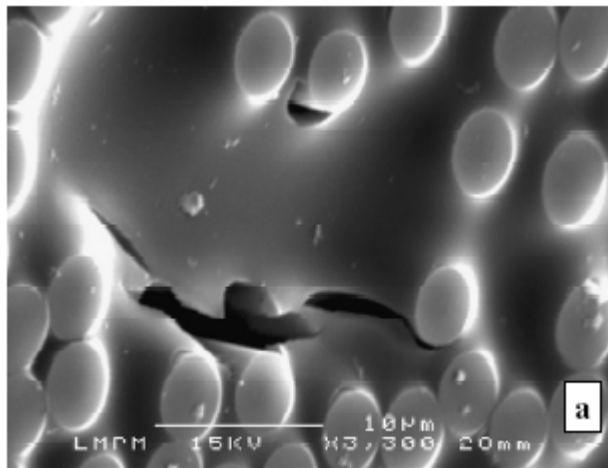


Figure 13: Observation MEB du chant d'éprouvettes composites ayant subi 100 cycles thermiques -50°C/180°C sous air atmosphérique [29].

Dans [29, 31], le rôle de l'oxydation dans l'apparition de l'endommagement a été clairement démontré en réalisant du cyclage thermique sous environnement neutre et oxydant (Figure 14).

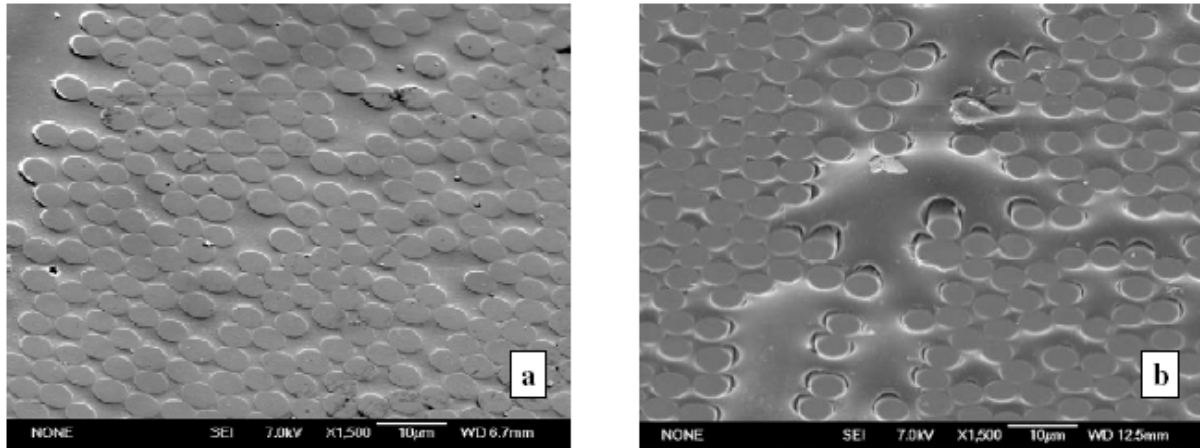


Figure 14: Observations MEB du chant d'éprouvettes composites, ayant subi 1000 cycles thermiques $-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$, en environnement neutre (azote, a) ou oxydant (air atmosphérique, b) [29, 31].

Le chant de l'éprouvette reste globalement sain dans le cas du cyclage thermique sous environnement neutre (Figure 14a), tandis que celui de l'éprouvette en environnement oxydant présente des retraits de matrices dans les zones à faible densité de fibres, ainsi que de multiples décohésions à l'interface fibre/matrice (Figure 14b). Les décohésions témoignent d'un état local de contraintes élevées ayant conduit à l'apparition de l'endommagement, qui, mettant à jour de nouvelles surfaces vierges vont subir l'effet du vieillissement et accélérer le processus d'oxydation et de dégradation. Les décohésions peuvent éventuellement coalescer et former des fissures matricielles. Par ailleurs, les fissures matricielles observées dans un échantillon vieilli sous oxygène ont la particularité de rester « ouvertes » [29], ce qui favorise par la suite l'accès à l'oxygène en fond de fissure.

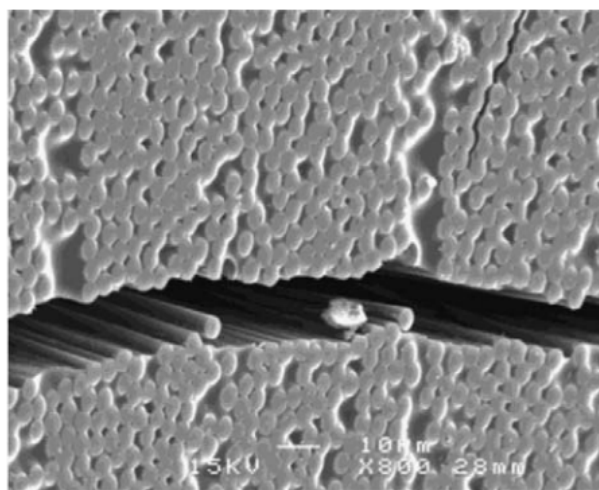


Figure 15: Observations MEB du chant d'éprouvettes composites, ayant subi 500 cycles thermiques $-50^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}$ sous air atmosphérique [29].

La propagation de l'endommagement dans la profondeur a été suivie par rayons X [29]. Cette technique permet de visualiser la fissuration à cœur du composite en fonction de la durée du vieillissement. Les résultats obtenus dans le cas d'un cyclage thermique $-50^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$ d'échantillons carbone/époxy $[\text{O}_2/90_2]_s$ sont présentés dans la Figure 16 [29].

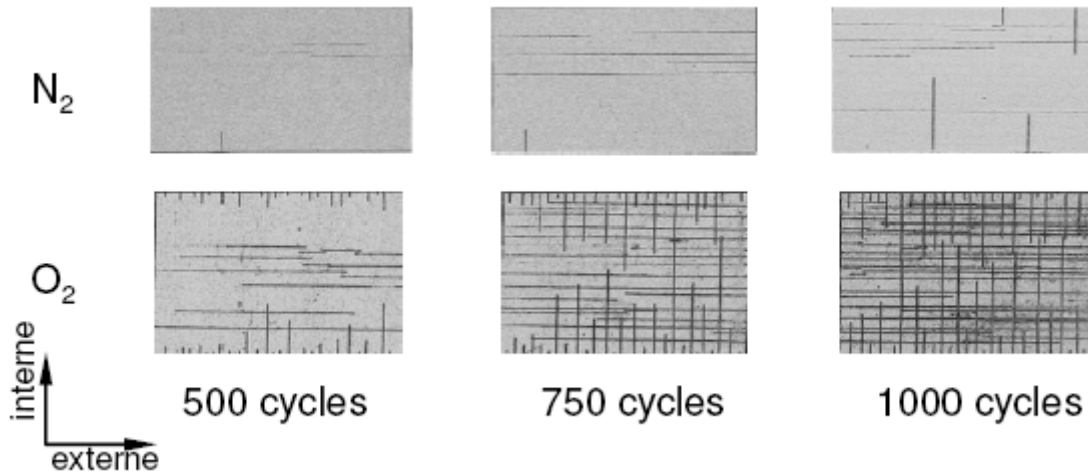


Figure 16: Evolution de la fissuration matricielle dans des stratifiés carbone/époxy $[\text{O}_2/90_2]_s$ soumis à des cycles thermiques $-50^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$ sous azote et sous oxygène observée par radiographie X [29]. Les échantillons ont été orientés de manière à présenter les fissures dans les couches externes horizontalement et celles dans les couches internes verticalement.

L'importance de l'environnement sur la propagation des fissures est ici clairement démontrée. Par ailleurs, on observe que les phénomènes de fatigue thermo-mécanique induits par la contraction différentielle entre les différents plis du stratifié dans la partie à basse température du cycle thermique n'ont pas été suffisants pour générer une fissuration importante dans les échantillons testés sous azote, ce qui prouve le rôle déterminant de l'oxydation. Contrairement aux couches externes fissurées de manière relativement homogène (fissures de grande longueur traversant le pli de part en part), dans les couches internes, la fissuration apparaît clairement au bord de l'échantillon, en contact avec l'oxygène, ce qui illustre le fait que l'amorçage est lié aux conditions locales d'oxydation. Ainsi, bien que l'oxydation soit à l'origine de l'amorçage de l'endommagement, la propagation de ce dernier se produit sous l'effet combiné de l'oxydation et de la fatigue mécanique induite par le cyclage thermique. Le caractère couplé de la mécanique et de l'oxydation reste un facteur non négligeable à prendre en compte pour une bonne compréhension des phénomènes d'évolution de l'endommagement. Cependant, il est difficile de statuer sur l'importance de ce couplage sur l'amorçage de la fissuration, ce qui nécessite une étude spécifique.

L'anisotropie de l'oxydation dans les composites à matrice organique a été observée par des nombreux auteurs [32, 33], qui ont également observé que le processus d'oxydation est sensible au type de surface exposée à l'environnement. Le matériau se dégrade préférentiellement près des surfaces perpendiculaires aux fibres et la vitesse d'oxydation est accélérée par l'endommagement qui se forme en correspondance avec les surfaces exposées à l'environnement.

Dans [8] et [33], Tandon et al utilisent la technique de la microscopie optique en champ sombre (dark-field microscopy) pour suivre l'évolution de la couche oxydée et éventuellement endommagée dans des échantillons composites unidirectionnels G30-500/PMR-15 au cours du temps de vieillissement dans les deux directions : parallèle et perpendiculaire aux fibres. La Figure 17 présente des observations sous microscope optique en champ sombre d'échantillons vieillis à 288°C sous air atmosphérique pendant 407h, 1200h et 2092h. Cette figure montre que, au cours du vieillissement, la couche endommagée se développe différemment selon les deux directions.

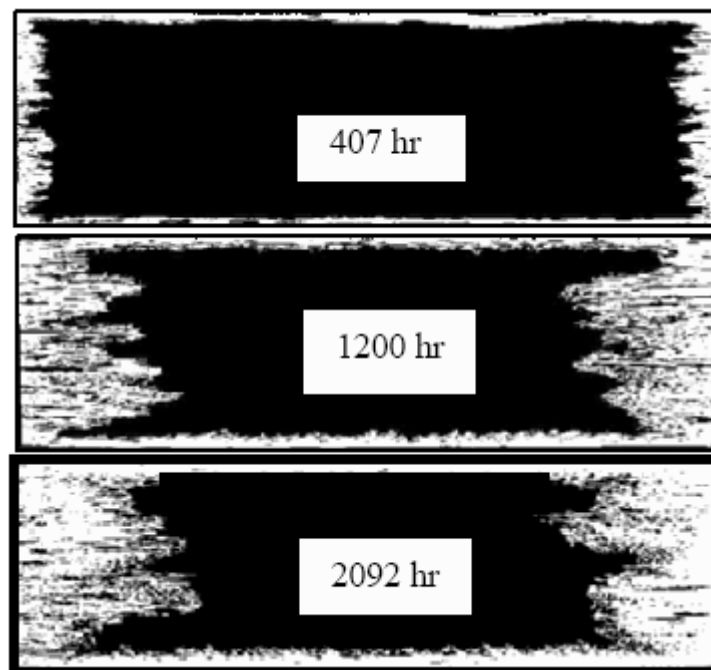


Figure 17: Observations sous microscope optique en champ sombre d'échantillons composites G30-500/PMR-15 vieillis à 288°C sous air atmosphérique pendant 407h, 1200h et 2092h [8].

La Figure 18 présente l'évolution des épaisseurs des couches oxydées/endommagées dans les directions parallèle (longitudinale) et perpendiculaire (transverse) aux fibres. Elle montre quantitativement et qualitativement que la couche oxydée/endommagée se propage beaucoup plus vite suivant la direction parallèle aux fibres. La Figure 19 illustre une comparaison entre l'évolution de la couche

d'endommagement suivant la direction transversale aux fibres et celle de la résine pure. Cette figure montre que les vitesses de propagation sont comparables dans ces deux cas même si la présence des fibres tend initialement à retarder la propagation de la couche oxydée dans la direction transverse du composite par rapport à celle de la résine pure.

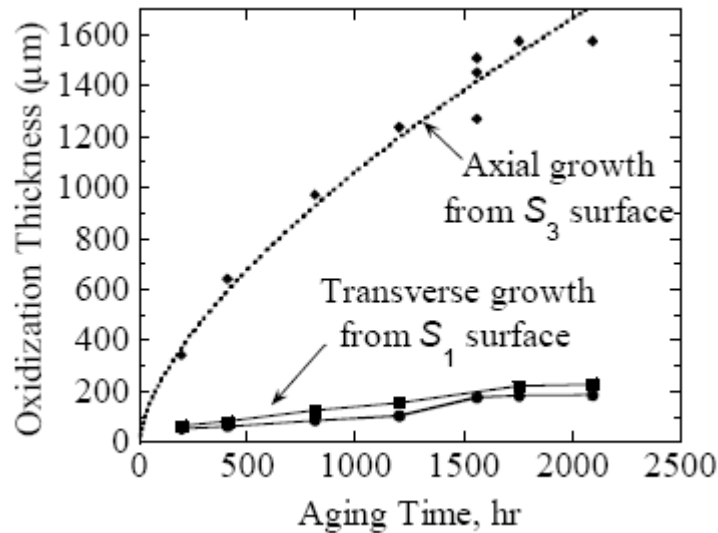


Figure 18: Evolution de la couche oxydée/endommagée suivant deux directions : S₁ direction transversale (perpendiculaire aux fibres), S₃ direction parallèle aux fibres [8].

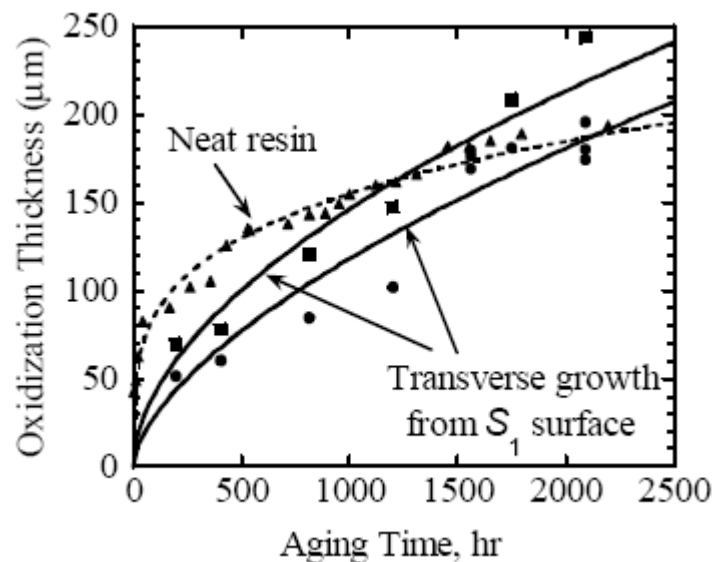


Figure 19: Evolution de la couche oxydée/endommagée dans le composite suivant la direction transverse aux fibres et comparaison avec celle dans la résine pure [8].

D'après les figures 18 et 19, le rapport entre les épaisseurs de couche oxydée/endommagée dans les directions longitudinale et transverse dépend du temps de vieillissement et – après environ 2000h – est égal à 8. Les différences marquées

avec les prédictions de l'(Eq. 1) témoignent une accélération des mécanismes de thermo oxydation suivant la direction parallèle aux fibres, qui pourrait être expliquée par :

- un coefficient de diffusion d'oxygène du matériau constituant l'interphase fibre/matrice supérieure à celui de la résine pure,
- l'interaction entre endommagement et oxydation au niveau des interfaces fibre/matrice,
- le couplage entre la mécanique et la diffusion d'oxygène, qui pourrait être particulièrement intense au niveau des zones de concentration des contraintes, par exemple au niveau des interfaces fibre/matrice.

Dans [3, 34], Colin et al caractérisent l'épaisseur de la couche oxydée/endommagée dans un échantillon composite carbone/époxy IM7/E vieilli sous air atmosphérique 1000h, montrant que l'épaisseur de la couche oxydée/endommagé peut – dans ce cas - atteindre des valeurs de l'ordre de $45\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$ dans la direction transversale et longitudinale, respectivement. Colin et al. [3, 34] remarquent en outre que la couche oxydée/endommagée ne sature pas même après des durées de vieillissement très longues. Cela s'explique par la présence de l'endommagement sous la forme de décohésions fibre/matrice et de fissures matricielles qui créent de surfaces supplémentaires exposées à l'environnement. L'interaction oxydation/endommagement est décrite qualitativement dans [3, 34] en faisant recours à deux scénarios différents (Figure 20 et Figure 21) :

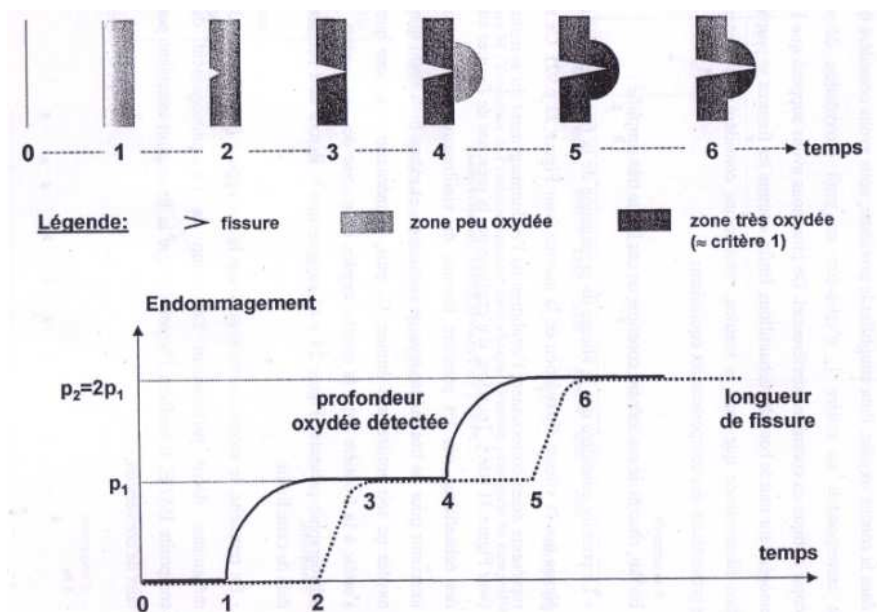


Figure 20 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système T800/B dans la direction des fibres [3].

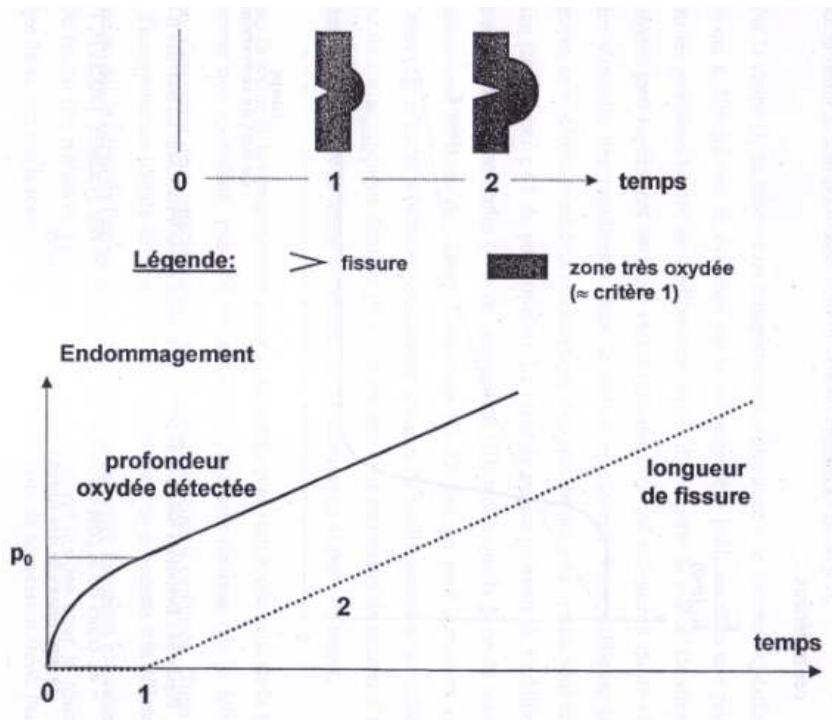


Figure 21 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système IM7/E dans la direction des fibres [3].

Le premier scénario décrit mieux l'évolution d'un système composite de type T800/ B et considère que la vitesse de propagation de la fissure est nettement plus élevée que la vitesse d'oxydation de la matrice. Le second scénario décrit l'évolution de l'endommagement d'un système composite de type IM7/E et considère que la vitesse de propagation de la fissure est beaucoup plus faible que celle de la matrice et que la fissuration intervient pour de forts taux de conversion.

Au cours du vieillissement, à cause du processus d'interaction oxydation/endommagement, la couche oxydée/endommagée progresse de plus en plus profondément vers le cœur de la structure conduisant à des formes de dégradation importantes.

3. Accélération des essais de vieillissement

La mise en place de techniques d'accélération d'essais de vieillissement se rend nécessaire si une évaluation du comportement à long terme de matériaux dans des temps raisonnables est souhaitée. La définition de protocoles d'essais accélérés est complexe car ces essais doivent être représentatifs des conditions réelles « de service ». Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la définition d'essais de vieillissement accélérés, en utilisant soit des pressions soit des températures élevées [35, 36].

3.1. Utilisation de la température pour l'accélération des essais de vieillissement

L'augmentation de la température tend à diminuer l'énergie d'activation de rupture des liaisons chimiques dans le polymère, ce qui peut accélérer le processus d'oxydation. Cependant, une température élevée peut favoriser des mécanismes de dégradation qui ne sont pas liés aux phénomènes de thermo-oxydation.

Ripberger et al [15] et Tandon et al [24] ont étudié la possibilité d'utiliser des températures élevées pour accélérer les processus d'oxydation dans des résines de type PMR-15. Des mesures des épaisseurs des couches d'oxydation et de perte de masse sont présentées dans les Figure 22 et Figure 23, respectivement. Les épaisseurs des couches oxydées sont comparables pour des vieillissements à différentes températures, jusqu'à 1000h. Au contraire, les valeurs de perte de masse ne sont pas les mêmes et sont affectées par la température. On peut observer que, pour les échantillons vieillis à 288°C, la perte de masse est principalement due à l'effet de la thermo-oxydation car la perte de masse due au vieillissement sous Argon (environnement inerte) à la même température est négligeable. Au contraire, pour les échantillons vieillis à 343°C (près de Tg), une partie non négligeable de perte de masse n'est pas directement liée à la thermo-oxydation car les pertes de masse sous Argon à cette température sont également importantes. Par conséquent, il faut être extrêmement prudent dans l'utilisation de températures élevées pour l'accélération des essais de vieillissement et, en particulier, s'assurer que les mécanismes de vieillissement ne soient pas affectés par la température.

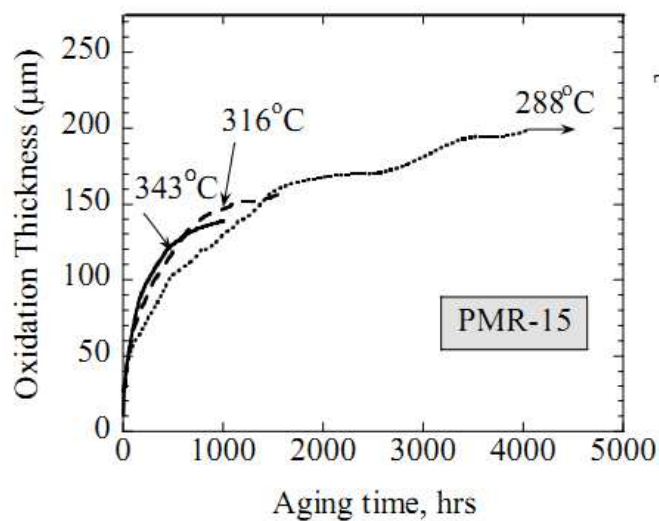


Figure 22: Evolution des couches oxydées mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à des températures différentes [24].

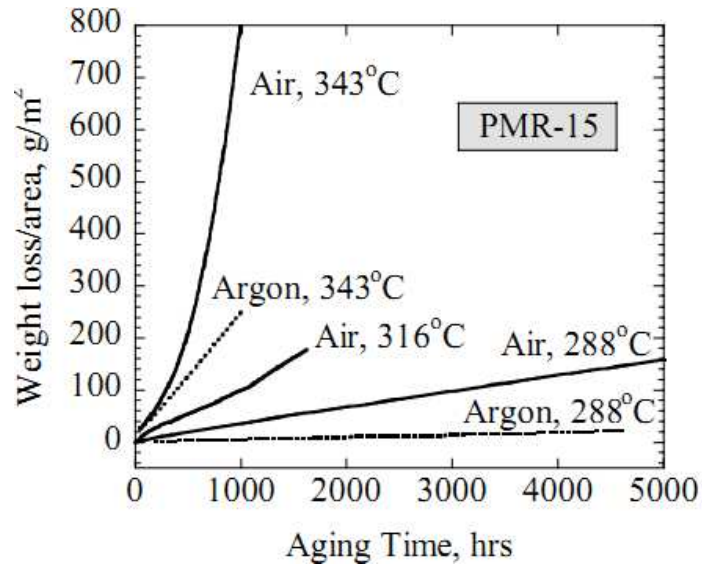


Figure 23: Evolution des pertes de masse mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillissés sous air atmosphérique à des températures différentes [24].

3.2. Utilisation de la pression d'oxygène pour l'accélération des essais de vieillissement

Une augmentation de la pression partielle d'oxygène peut affecter le taux d'oxydation et favoriser l'accélération des mécanismes d'oxydation. Il existe, en effet, deux moyens pour augmenter la pression partielle d'oxygène : le premier consiste à augmenter la pression d'air atmosphérique, ou d'utiliser de l'oxygène pur, non dilué et sous pression.

Ciutacu et al. [35] ont étudié l'effet de la thermo-oxydation sur la rigidité en flexion de composite verre/époxy en augmentant la pression d'oxygène pour accélérer les essais. D'après ces essais, l'augmentation de la pression d'oxygène représente un moyen efficace pour l'accélération des processus d'oxydation : en outre, les mécanismes de dégradation sont les mêmes sous air atmosphérique et sous oxygène pur, à la même pression.

Dans le cadre du programme américain « High Speed Civil Transport » (HSCT), Tsotsis et al. [36] ont effectué des essais de vieillissement isotherme à différentes pressions d'air atmosphérique sur des éprouvettes de type carbone/époxy. Les résultats de ces essais montrent qu'une pression élevée est un moyen d'accélération pertinent en termes de pertes de masse, de diminution du module de cisaillement du composite ... Dans ce même programme, Burcham et al. [37] ont suivi l'évolution des densités de fissures dans des éprouvettes carbone/bismaléimide de drapage [0/45/90/-45]_{2S} soumises à des essais de vieillissement isotherme sous air atmosphérique, à

différentes températures (150°C, 177°C et 204°C). Les résultats ont mis en évidence l'influence de la position des plis sur les phénomènes de fissuration, liée à leur proximité des surfaces exposées à l'environnement. Par ailleurs, il a été montré par ces mêmes auteurs que la densité de fissures à saturation pour un pli donné est constante quelle que soit la température de vieillissement.

Tandon et al. [24] ont récemment étudié l'effet de la pression partielle d'oxygène sur l'accélération des phénomènes de thermo-oxydation sur la résine PMR-15, en utilisant une enceinte alimentée par une source de pression d'air et placée à l'intérieur d'un four. Les résultats montrent que les couches oxydées mesurées dans l'échantillon vieilli sous une pression d'air de 0,414 MPa sont supérieures à celles mesurées dans l'échantillon vieilli sous air atmosphérique (Figure 24). De plus, la perte de masse mesurée sur l'échantillon vieilli sous 0,414 MPa est environ deux fois supérieure à celle mesurée dans l'échantillon vieilli sous air atmosphérique (Figure 25). Un conditionnement sous une pression de 4 bars peut accélérer le vieillissement jusqu'à environ 4 fois par rapport à un conditionnement sous air atmosphérique.

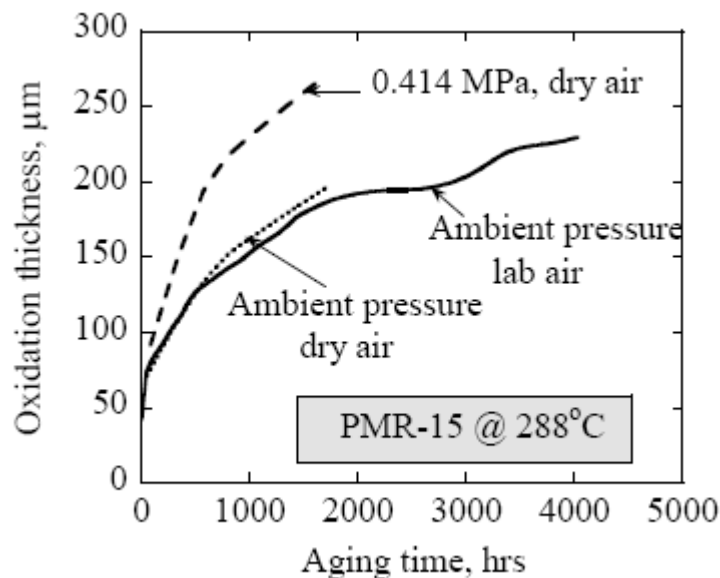


Figure 24: Evolution de l'épaisseur des couches oxydées mesurées sur les échantillons vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous 0,414 MPa de pression d'air [24].

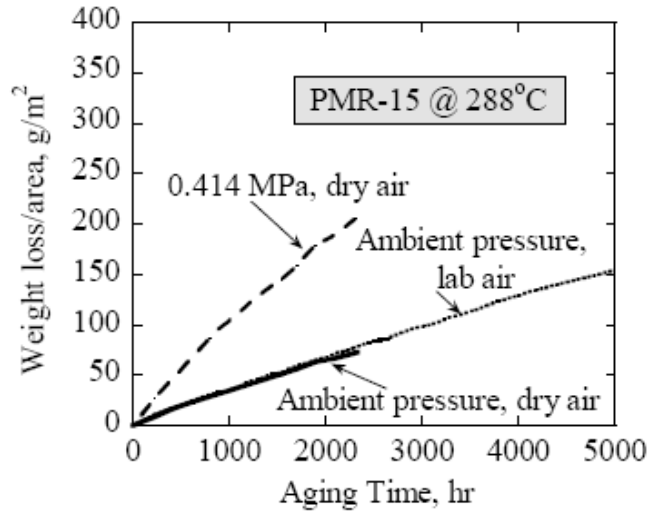


Figure 25: Evolution des pertes de masse mesurées sur les échantillons vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous 0,414 MPa de pression d'air [24].

Olivier et al. [18, 38] ont réalisé des mesures d'ultra-micro indentation sur des échantillons de résine époxy vieillis à 150°C sous 5 bars d'oxygène. Dans le cas de vieillissement sous 5 bars d'oxygène, les profils des modules d'indentation dans la couche oxydée présentent une tangente horizontale près de la surface exposée à l'environnement (Figure 26), alors que dans le cas de vieillissement sous air, des variations importantes de module sont observées dès les premiers microns de profondeur. Cela peut s'expliquer par la saturation de la vitesse d'oxydation au delà du valeur critique de concentration d'oxygène [39]. Pour une concentration d'oxygène inférieure à la concentration critique, le profil d'oxydation présente un gradient dès les premiers micromètres de profondeur : en revanche, lorsque la concentration d'oxygène dépasse la valeur critique, la saturation de la vitesse d'oxydation en surface conduit à une tangente horizontale du profil près de la surface exposée à l'environnement.

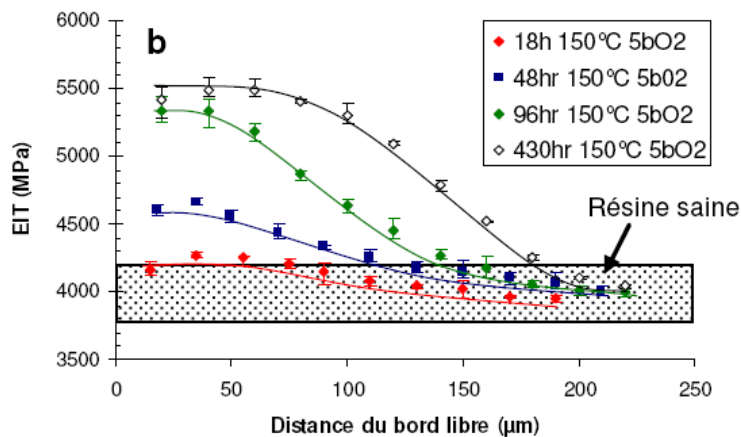


Figure 26: Profils de module élastique d'indentation obtenus sur des échantillons de résine 977-2 vieillis 18h, 48h, 96h et 430h sous 5 bars d'oxygène (150°C) [38].

Pour comparer les profils d'indentation sous air et sous pression d'oxygène, la valeur du module élastique d'indentation à 20 μ m du bord de l'échantillon a été tracée en fonction de la durée d'oxydation (Figure 27).

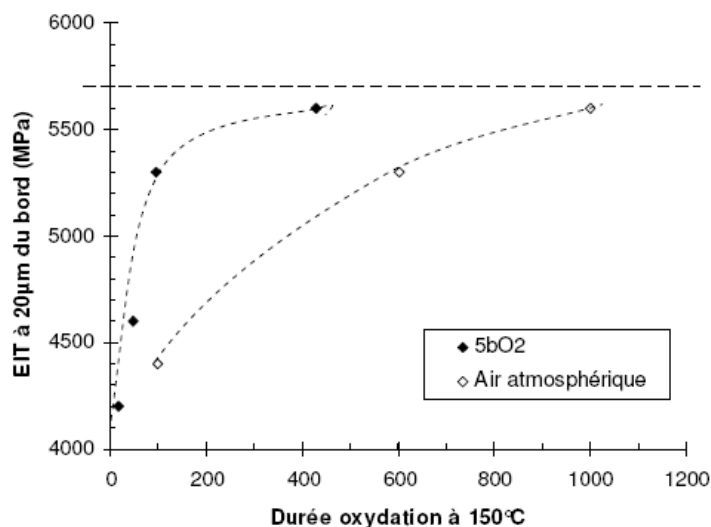


Figure 27: Valeur du module élastique d'indentation EIT à 20 μ m du bord de l'échantillon, en fonction de la durée d'oxydation, pour le cas de vieillissement sous air atmosphérique et sous 5 bars d'oxygène (150°C)[38].

La Figure 27 montre clairement le rôle accélérateur joué par la pression sur la couche oxydée, en particulier à proximité de la surface exposée à l'environnement. Par ailleurs, les valeurs de module d'indentation obtenues dans le cas d'essais sous pression montrent – dès 96 h - l'apparition d'une saturation du module élastique près des surfaces en contact avec l'environnement (5700 MPa environ, dans ce cas) : dans les cas d'essais sous air, le même phénomène se produit pour des temps de conditionnement plus longs (1000h environ). Une fois que le matériau a atteint cet état limite en surface, l'oxydation ralentit fortement au bénéfice de la diffusion et la couche oxydée progresse alors vers le cœur du matériau.

Plusieurs études ont cherché à modéliser l'évolution du module élastique en fonction du degré d'oxydation. Tout d'abord, concernant la définition d'un degré d'oxydation, on peut trouver plusieurs approches : celles se basant sur des schémas mécanistiques déterministes [10, 16, 40]; celles se basant sur un schéma mécanistique symbolique contenant une équation bilan générale [25, 41] ou celles qui utilisent un paramètre complètement phénoménologique relié à l'évolution de la température de transition vitreuse ou la perte de masse [42, 43].

Dans [18, 23], en se basant directement sur le schéma mécanistique de Colin et al. [14] les auteurs ont défini un paramètre global symbolisant le degré d'avancement de la réaction d'oxydation : la concentration en produits d'oxydation Q.

$$Q(x, y, z, t) = \int_0^t \frac{d[O_2]}{d\tau} d\tau \quad (\text{Eq. 2})$$

Les profils de concentration en produits d'oxydation obtenus en résolvant numériquement le système différentiel déduit des équations chimiques pour 100h, 600h et 1000h sous air ont été représentés sur la Figure 28 [18] et confrontés aux valeurs expérimentales du module élastique d'indentation (EIT) dans les mêmes conditions.

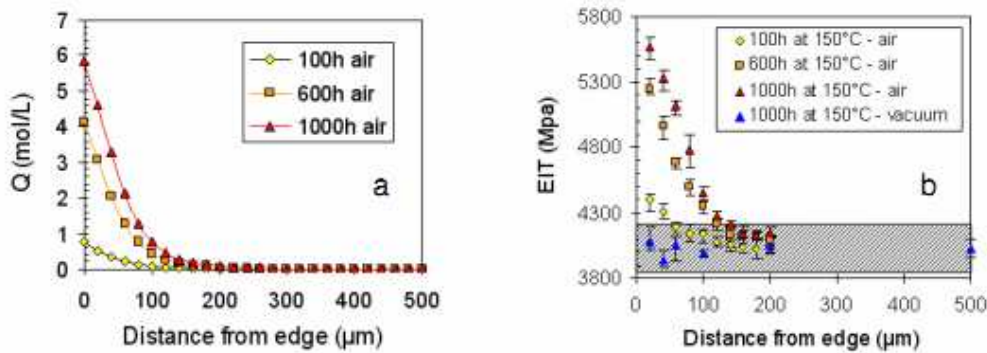


Figure 28 : (a) Profils de concentration en produits d'oxydation Q obtenus par calcul couplé diffusio-chimique pour 100h, 600h et 1000h sous air atmosphérique dans l'épaisseur d'un échantillon (calcul 1D [18, 23]). (b) Profils d'évolution du module élastique d'indentation (EIT) obtenus par mesures de micro-indentation dans les mêmes conditions.

A partir de cette approche, le module élastique d'indentation a été tracé Figure 29 en fonction de la concentration en produits d'oxydation pour 100h, 600h et 1000h sous air atmosphérique, et pour tous les points de mesures, quelles que soient leurs positions dans l'échantillon oxydé.

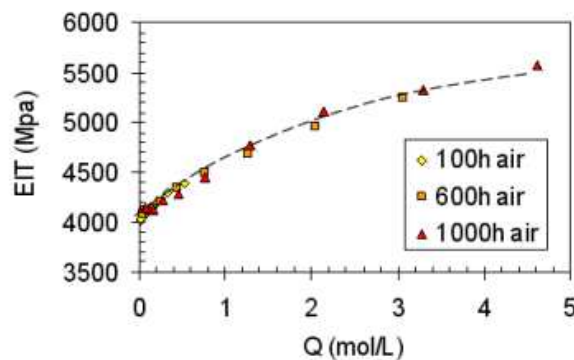


Figure 29 : Corrélation entre module élastique d'indentation (EIT) et concentration en produits d'oxydation (Q) validée par rapport aux variables de temps et d'espace [38].

On peut observer que tous les points se trouvent situés sur une même courbe, quelles que soient la position dans la couche oxydée et la durée d'oxydation. Malgré sa nature phénoménologique, ce résultat laisse penser qu'il existe une corrélation entre ces deux paramètres [18].

Continuant sur la même approche et en utilisant une loi de sorption de type dual-mode, Lafarie-Frenot et al. [44] ont montré que cette corrélation est encore valide pour le cas de vieillissement sous pression d'oxygène.

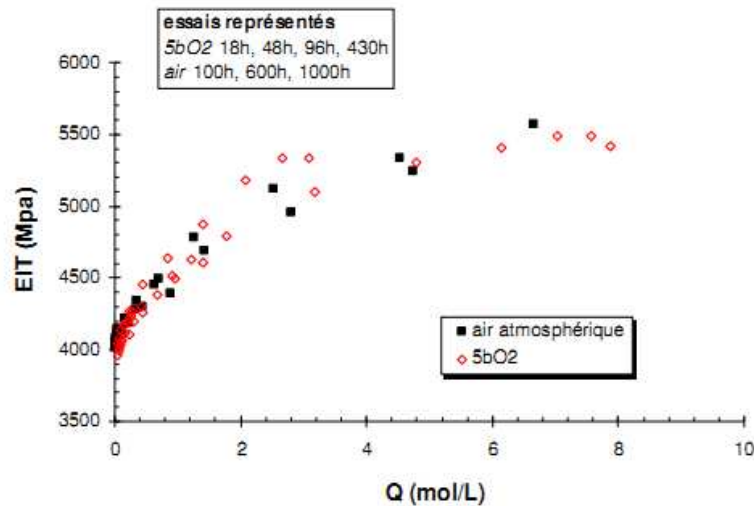


Figure 30 : Corrélation entre le module élastique d'indentation EIT et la concentration en produits d'oxydation Q en graphique linéaire et semi-logarithmique. Les points représentés correspondent aux essais sous air atmosphérique (noir) et sous 5 bars d'oxygène (rouge) [44].

Tous les points de la figure ci-dessus (Figure 30) sont inclus dans une enveloppe située à $\pm 4\%$ par rapport à une courbe moyenne, ce qui montre que la dispersion est très faible. L'auteur en a identifié une loi de forme exponentielle, et par minimisation des moindres carrés, a trouvé l'expression [38]:

$$EIT = 5510 - 1469 * \exp(-0,48 * Q) \quad (\text{Eq. 3})$$

Ce résultat est très important car il permet d'appréhender à travers la concentration en produits d'oxydation l'évolution du module élastique dans le matériau en fonction du temps et de l'espace, au cours du vieillissement thermo-oxydant et permet de prendre en compte le couplage entre la réaction chimique et la mécanique [38]. Pourtant, l'interprétation de cette relation n'est pas claire et reste encore un enjeu pour les chimistes.

Dans ce chapitre nous venons de résumer les travaux de littérature concernant les effets de la thermo oxydation sur les matrices organiques et ses composites.

Comme on a pu le constater, la majorité de ces travaux est consacrée à la caractérisation du vieillissement de la résine pure (par exemple [1, 4-7, 13, 15, 17, 18, 20, 21]). Quelques études concernent l'évolution des couches oxydées/endommagées dans des stratifiés unidirectionnels composites, au cours du vieillissement (par exemple [3, 33]).

Par contre, il y a un manque assez important d'études sur la caractérisation des effets de la thermo oxydation à l'échelle microscopique (fibre/matrice) [38] et à l'échelle macroscopique (stratifié) : en particulier, l'impact du vieillissement thermo oxydant sur l'amorçage de l'endommagement à l'échelle locale (décohésion fibre/matrice) et à l'échelle de la structure (fissuration) n'a jamais été approfondi. Le but de cette thèse est d'essayer d'apporter une contribution dans ce sens.

Chapitre II :
Caractérisation du retrait matriciel et de l'endommagement
induit par la thermo oxydation dans le composite à l'échelle
fibre/matrice

Cette partie va faire l'objet d'une caractérisation du retrait matriciel et de l'endommagement induit par la thermo oxydation dans le composite à l'échelle locale (fibre/matrice). Le chapitre commence par une présentation générale des moyens expérimentaux utilisés. Les caractéristiques du matériau, les étapes de préparation des échantillons et la définition d'un protocole de polissage automatique sont ensuite détaillées. Les évolutions du retrait chimique de la matrice au cours du vieillissement (en fonction du temps de vieillissement, de la pression partielle d'oxygène, de la distance entre fibres) sont caractérisées à travers des mesures par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI). La pression d'oxygène est utilisée pour accélérer le processus d'oxydation. L'état d'endommagement surfacique de l'échantillon vieilli sera observé et analysé par l'intermédiaire d'observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en combinaison avec les mesures MCI. L'extraction des profils de matrice entre deux fibres permet d'analyser le retrait matriciel au niveau des interfaces fibre/matrice. Les mesures expérimentales sont confrontées aux simulations d'un modèle numérique chemo-mécanique couplé et des valeurs critiques du taux de restitution d'énergie de décohésion fibre/matrice sont identifiées.

1. Présentation des moyens expérimentaux

1.1. Banc d'essai COMEDI

En vue d'accéder à des niveaux d'oxydation importants tout en restant dans des gammes de durées acceptables, et afin d'étudier le couplage entre mécanique et oxydation, un montage spécifique, le banc d'essai COMEDI (Figure 31) a été réalisé au laboratoire [38]. Ce banc permet d'effectuer des essais de vieillissement isotherme jusqu'à 200°C sous environnement neutre (pression d'azote,...) ou oxydant (air atmosphérique, pression d'oxygène), avec ou sans chargement mécanique.



Figure 31: Banc d'essai COMEDI.

Le cahier des charges de l'enceinte COMEDI comporte les caractéristiques suivantes :

- Température : réglée entre la température ambiante et 200°C au niveau des échantillons,
- Pression : de la pression atmosphérique jusqu'à 10 bars,
- Nature du gaz : neutre (azote) ou oxydant (air ou oxygène pur),
- Contrôle du déplacement imposé aux échantillons,
- Mesure de la charge supportée par les échantillons,
- Trois échantillons par enceinte pour évaluer la dispersion expérimentale,

Tous les paramètres sont enregistrés grâce à un système d'acquisition durant la totalité de l'essai.

1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400 (Figure 32) a été utilisé pour observer l'état de surface des échantillons composites utilisés dans cette étude. Ce microscope avec un grossissement qui pourrait aller jusqu'à 300.000x donne des images avec une résolution allant jusqu'à 10nm. Cependant, la capacité du microscope dépend de la conductivité du matériau observé.



Figure 32: Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400 utilisé dans cette étude.

Dans un matériau de type carbone – époxyde, la résine n'étant pas conductrice, il est nécessaire de réaliser une « métallisation » - un dépôt métallique (dans notre cas, en or) d'épaisseur de l'ordre du nanomètre - sur les surfaces à observer. La Figure 32 montre un cliché MEB de la surface d'un échantillon composite ayant subi des essais de fatigue sous air atmosphérique à 150°C (image tilté de 45°). On peut constater que cette technique est capable d'illustrer les retraits matriciels entre fibres liés aux phénomènes de thermo oxydation à haute température et les endommagements à l'échelle fibre/matrice.

1.3. Microscopie Confocale Interférométrique (MCI)

1.3.1. Présentation générale

Cette technique permet de mesurer le relief à la surface d'échantillons composites et de pouvoir quantifier les profondeurs de retraits générés par l'oxydation. Le microscope utilisé dans cette étude est le TALYSURF CCI 6000 de Taylor Hobson (Figure 33) dont le principe de fonctionnement est présenté ci-dessous (Figure 34):

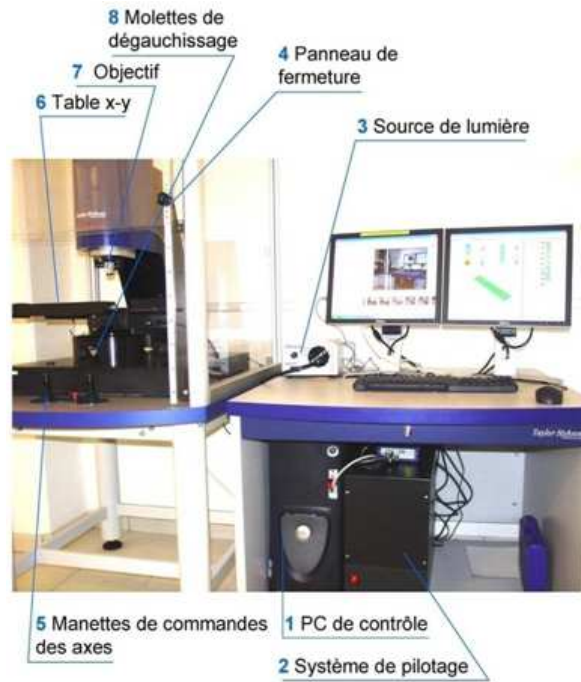


Figure 33: L'appareil Talysurf CCI 6000.

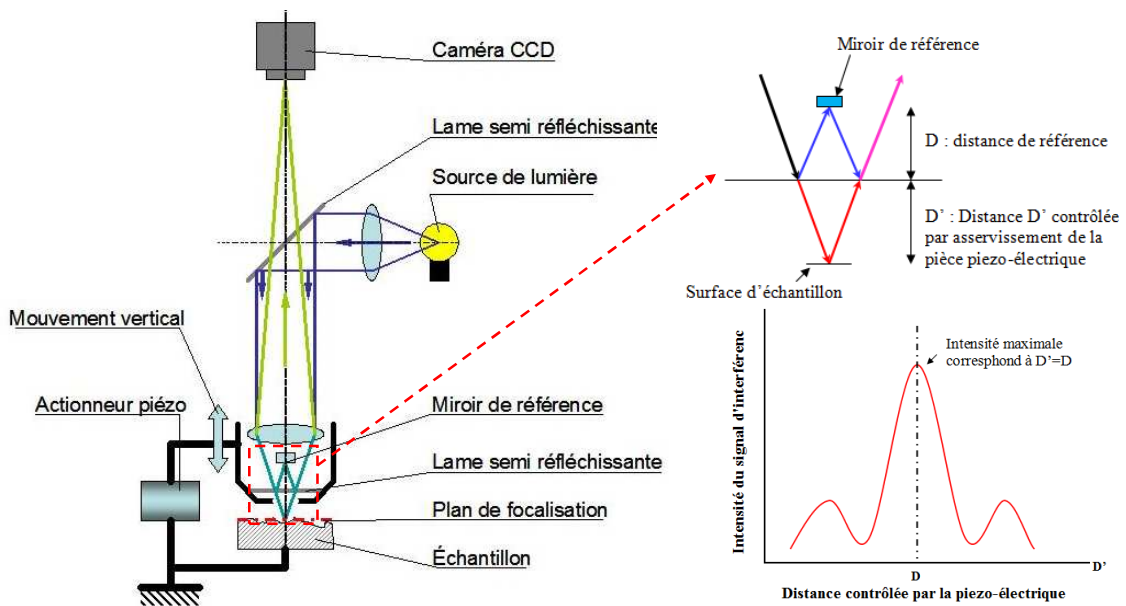


Figure 34: Principe de la microscopie confocale interférométrique.

Le principe de la mesure consiste à faire interférer un signal lumineux qui est réfléchi à la fois sur un miroir de référence placé dans l'objectif de l'appareil et sur l'échantillon. En déplaçant l'objectif verticalement par l'intermédiaire d'un actionneur piézoélectrique de haute précision, on obtient un spectre d'interférences pour chaque pixel observé par la caméra CCD du microscope (Figure 34). Un logiciel de traitement permet de repérer le maximum du spectre par corrélation, indiquant l'altitude du point sur la surface.

Ce type d'appareil est très intéressant car il permet une mesure sans contact avec l'échantillon avec une sensibilité verticale et une précision de l'ordre du nanomètre. En changeant le grossissement de l'objectif, il est possible de faire varier l'échantillonnage latéral et le champ de vision sans affecter la sensibilité verticale. Les spécifications principales disponibles concernant cet appareil en fonction du grossissement choisi pour la mesure sont présentées dans le Tableau 1.

Dans la suite de l'étude, pour nos mesures, un grossissement 50x sera systématiquement utilisé.

Grossissement	2.5x	5x	10x	20x	50x
Distance de travail (mm)	10.3	9.3	7.4	4.7	3.4
Résolution horizontale (µm)	7.2	3.6	1.8	0.9	0.5
Résolution verticale (µm)	10 ⁻⁵				
Pente maximale mesurable (degrés)	2.0	4.0	7.7	14.6	27.7
Surface observable (mm²)	7.0*7.0	3.5*3.5	1.75*1.75	0.88*0.88	0.35*0.35

Tableau 1: Spécifications principales du constructeur concernant le microscope confocal interférométrique TALYSURF CCI 6000 en fonction du grossissement choisi.

Pendant la mesure, toutes les données captées par la caméra CCD sont transférées en temps réel sur l'ordinateur de contrôle et sont traitées par un logiciel de corrélation. Une fois que la mesure est terminée, les résultats bruts sont sauvegardés dans l'ordinateur et traités par le logiciel Talymap. Ce dernier fournit en sortie des résultats quantitatifs tels que la profondeur, la distance entre deux points sur la surface, l'aire d'une surface, le volume d'un creux ou d'un pic, la courbe de distribution de niveau de hauteur des points dans la surface, ... La Figure 35 présente quelques exemples de résultats obtenus, notamment une cartographie 2D des déplacements hors plan mesurée sur le chant d'un échantillon composite sur un champs de 350 µm * 350 µm (Figure 35a) et une restitution 3D de la même cartographie (Figure 35b). On peut distinguer clairement des zones riches en fibres (en rouge) des zones riches en matrice (en vert/bleu).

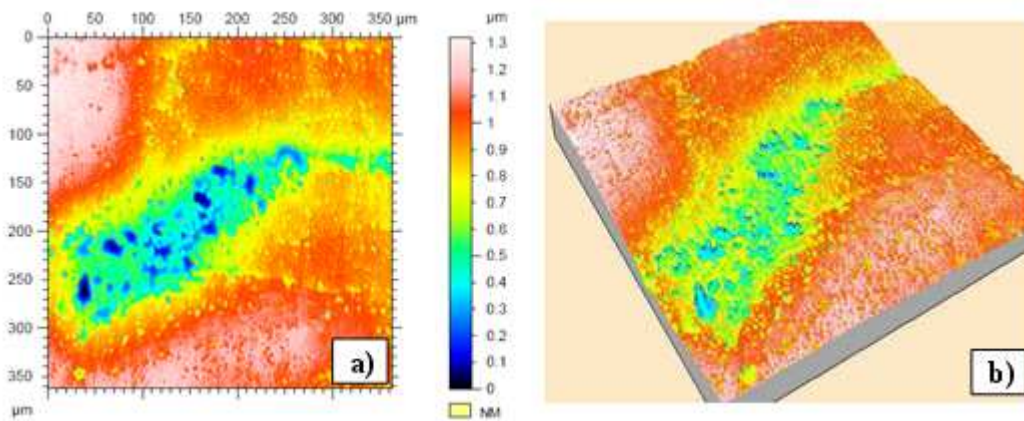


Figure 35: Résultats obtenus avec le microscope confocal interférométrique sur un échantillon composite oxydé. a) Cartographie de la surface 2D avec échelle de couleur. b) Représentation 3D de la surface avec la même échelle de couleur.

1.3.2. Quantification du retrait matriciel par MCI

Grâce à la technique MCI, on peut caractériser l'évolution du retrait de matrice en fonction de l'espacement entre fibres pour une durée d'oxydation donnée. Pour ce faire, à partir de cartographies 2D des champs observés sur la surface des échantillons (Figure 36a), en zoomant sur la zone d'intérêt (Figure 36b), des profils de retrait matriciel peuvent être extraits selon une direction choisie, entre deux fibres (Figure 36b et Figure 36c). La profondeur maximale du retrait peut être alors quantifiée en fonction – par exemple - de la distance entre fibres (Figure 36c).

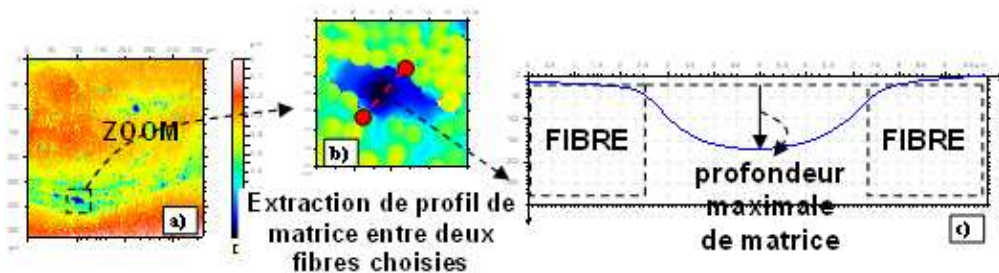


Figure 36: Processus de caractérisation du retrait matriciel.

Cette caractérisation nécessite de mettre au point une méthodologie fiable pour quantifier les retraits, les mesures étant influencées par un certain nombre de paramètres dont :

- La définition de la hauteur de référence. Malgré le polissage, on observe une dispersion relativement importante de l'altitude des fibres, ce qui conduit à une configuration où les bornes du profil ne sont pas à la même hauteur (Figure 37). Ici,

par convention, la hauteur de référence sera considérée comme la moyenne des hauteurs des deux fibres aux extrémités du chemin.

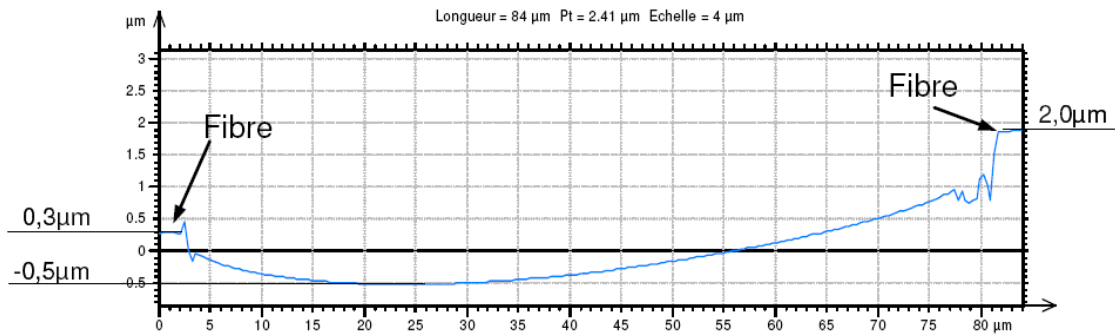


Figure 37: Profil d'altitudes le long d'un chemin entre deux fibres consécutives.

Dans le cas de Figure 37, la profondeur maximale sera de $2,2\mu\text{m}$ pour un espacement inter fibres de $84\mu\text{m}$ (L'espacement inter fibres correspond à la distance entre les centres des fibres situées aux extrémités du profil).

– La répartition spatiale des fibres autour du profil étudié : si une fibre se trouve à proximité du chemin sur lequel le profil d'altitude est tracé, elle va perturber le champ de déplacement vertical de la résine et conduire ainsi à des profils de retraits inexploitable.

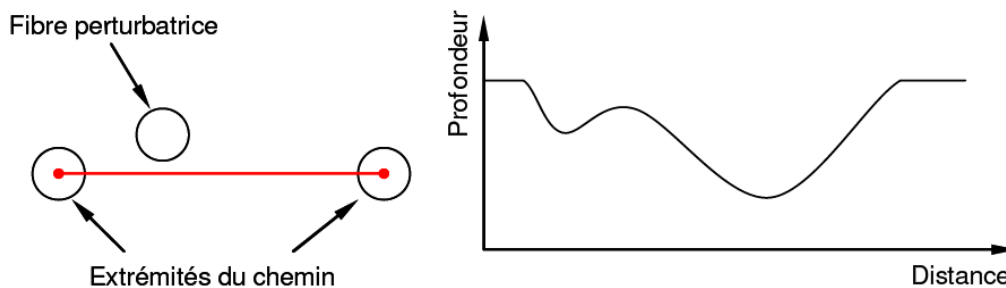


Figure 38: Mise en évidence de la perturbation causée par la proximité des fibres lors de la mesure d'un profil à la surface d'un échantillon composite.

– Le mauvais choix du chemin à travers une zone riche en matrice : pour éviter le problème cité précédemment, on peut être tenté de ne considérer des profils que dans les zones riches en matrice. Or, la forme de ces zones peut conduire à une mauvaise interprétation des résultats lorsque celle-ci n'est pas circulaire (Figure 39).

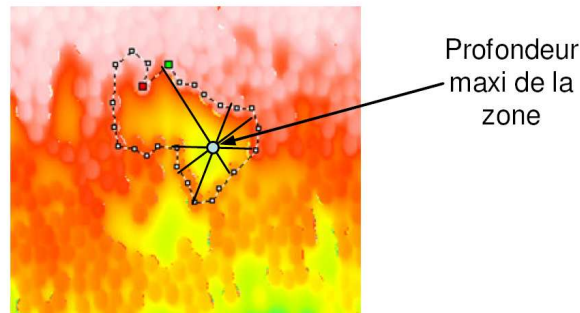


Figure 39: Mise en évidence de la profondeur maximale de la zone riche en matrice sur les mesures effectuées sur les différents profils.

Dans ce cas, quelle que soit la longueur du chemin choisi, la profondeur maximale sera égale à celle de la zone, ce qui masque par conséquent l'effet de l'écartement sur l'amplitude du retrait. Ainsi, il faudra prendre en compte les profils les moins influencés, de longueur minimale et dont les fibres adjacentes sont les plus éloignées. En l'occurrence, un exemple de chemin exploitable pour mesurer l'évolution de la profondeur en fonction de l'espacement entre fibres a été représenté dans la Figure 40.

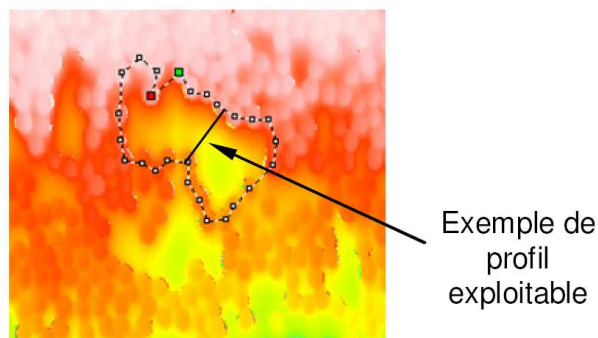


Figure 40: Exemple de profil exploitable pour la caractérisation du retrait matriciel en fonction de la distance entre fibres.

Une fois que toutes les conditions citées ci-dessus sont respectées, il est donc possible de tracer l'évolution de la profondeur maximale du retrait matriciel en fonction de l'espacement des fibres.

1.3.3. Pente maximale mesurable – Points non-mesurés

Comme évoqué dans le Tableau 1, la pente maximale mesurable (en degrés) sur un profil donné dépend de l'objectif utilisé. Dans notre cas (objectif 50x) la pente maximale mesurable est de l'ordre de 27° : toutes les surfaces de l'échantillon dont la pente dépasse 27° seront non-mesurables et seront restitués par le logiciel comme des points non-mesurés (NM). Il est clair que – suite à cette limitation intrinsèque - cette technique ne sera pas capable de détecter des niveaux de retrait matriciel trop

importants ou des discontinuités dans la surface (des fissures matricielles, des décohésions fibre-matrice).

La Figure 41 montre schématiquement l'origine de points non-mesurés éventuellement présents sur la surface d'un échantillon vieilli. Si le niveau de retrait est trop important, le profil près de l'interface fibre-matrice peut devenir trop raide, dépassant 27° : dans ce cas les points de cette zone seront non-mesurables.

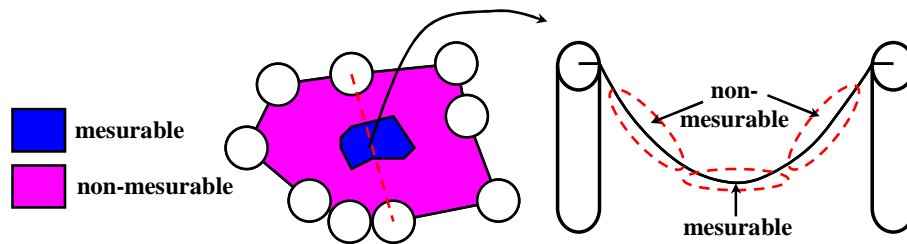


Figure 41: Explication de l'apparition des points non-mesurés dans les mesures par MCI.

La présence de discontinuités physiques dans la surface, telles que décohésions fibre-matrice, fissures matricielles, délaminage entre plis, engendrant des discontinuités importantes au niveau des profils de retraits, représente une autre source possible de points non mesurés : toutefois, dans ces cas, l'existence de ces discontinuités ne peut être confirmée qu'à travers des observations microscopiques complémentaires, telles que celles effectuées par MEB.

Des exemples de points non-mesurés directement liés à des discontinuités physiques dans la matière sont présentés dans la Figure 42. A l'aide d'observations MEB effectués aux mêmes endroits, il est possible de montrer que les points non mesurés de la Figure 42a sont liés à la présence de décohésions fibre/matrice, ceux de la Figure 42b à la présence de fissures matricielles à l'échelle de la fibre, et ceux de la Figure 42c à la présence de fissures intralaminaires à l'échelle du pli.

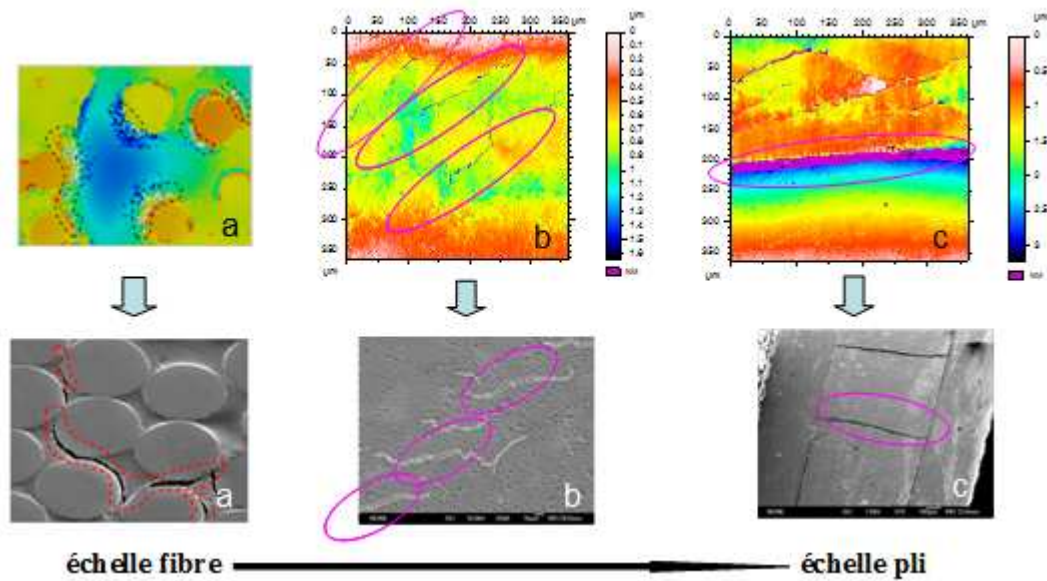


Figure 42: Exemples de points non-mesurés dans les cartographies MCI et la corrélation avec les clichés MEB.

1.3.4. Essais interrompus – Mesures MCI en suivant le même chemin

Pour mieux caractériser l'évolution de la profondeur maximale au cours du temps de vieillissement, des essais interrompus ont été effectués, suivant la démarche schématiquement présentée dans la Figure 43.

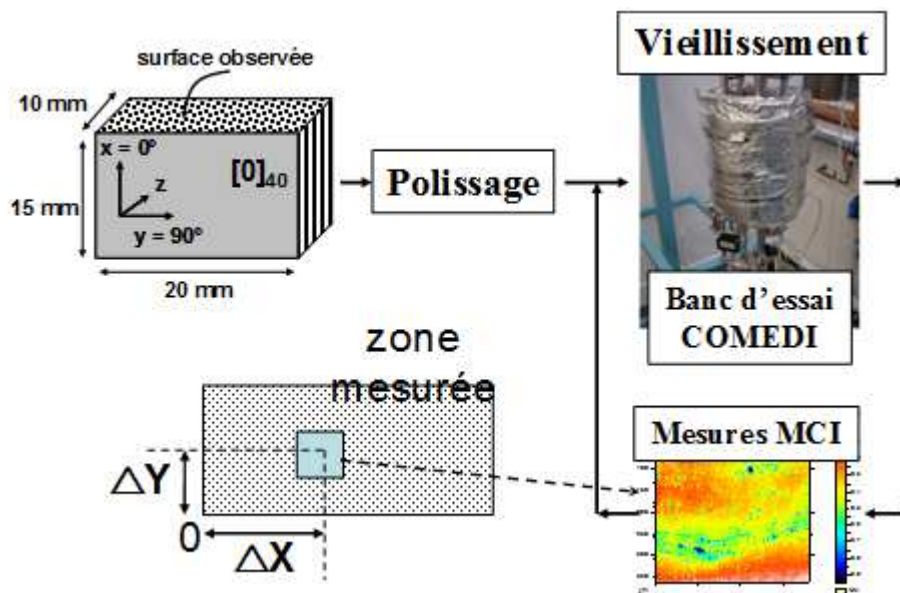


Figure 43: Schéma de la démarche expérimentale suivie pour l'effectuation d'essais interrompus.

L'essai de vieillissement dans le banc d'essais COMEDI est arrêté après une durée prédéfinie. L'échantillon est ensuite observé et mesuré par MCI, en prenant comme référence un coin de l'échantillon et en identifiant les coordonnées de la zone mesurée

par rapport à cette référence. Le but est de pouvoir repérer la même zone lors d'arrêts successifs, correspondant à des temps de vieillissement croissants.

La Figure 44 illustre des exemples de cartographie d'une zone dans la surface d'un échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène mesuré par MCI au cours d'essais interrompus. L'échelle de couleur de ces cartographies est identique (0µm – 6µm). On peut noter l'augmentation du champ des profondeurs de la matrice (le niveau des fibres est pris comme référence) au cours du temps de vieillissement.

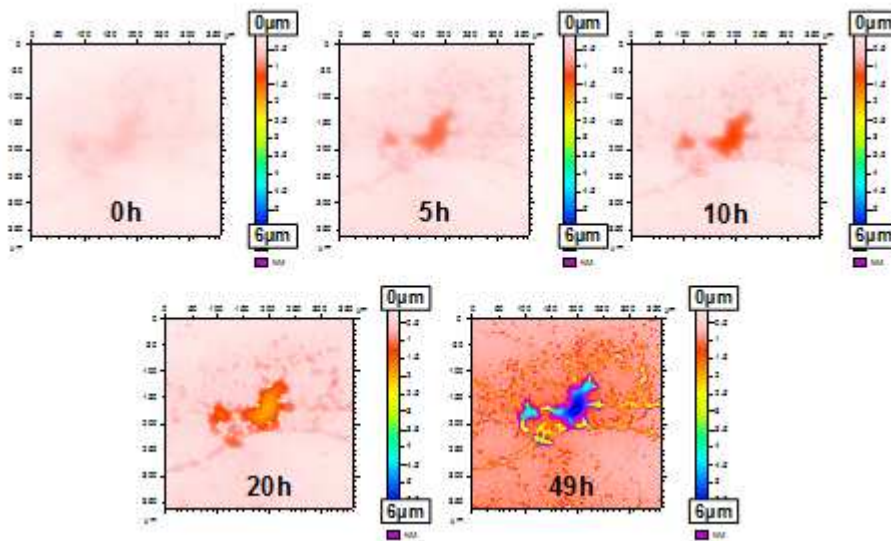


Figure 44: Exemples de cartographie d'une zone mesurée par MCI en suivant le même chemin.

2. Matériaux et préparation

2.1. Matériaux

Le matériau étudié est un composite à fibres longues de carbone de module intermédiaire de référence IM7 et à matrice époxyde/amine de référence 977-2, fourni par IW EADS - Suresnes. Les caractéristiques de la fibre et de la matrice sont données dans le Tableau 2.

	Fibres de carbone (IM7 Hercules)	Matrice époxyde (977-2 Fiberite)
Module d'Young	301 GPa	2400 ± 110 MPa
Contrainte à rupture	5340 MPa	48 ± 9 MPa
Allongement à rupture	1,81 %	3,1 ± 1,2 %
Masse volumique	1780 kg/m ³	1310 kg/m ³

Tableau 2: Caractéristiques de la fibre et de la matrice.

La résine est produite sous forme de film. Elle est ensuite déposée sur les fibres continues de Carbone pour former des plis unidirectionnels. Préimprégnés - des plaques de composites sont obtenues en assemblant les plis unidirectionnels selon les orientations choisies. Elles sont portées à différents paliers de température et de pression afin d'optimiser les caractéristiques du matériau (Figure 45). La température de transition vitreuse de ce matériau (T_g) mesurée au DPMM par DSC (« differential scanning calorimetry ») se situe entre 200°C et 210°C suivant le lot de fabrication des plaques.

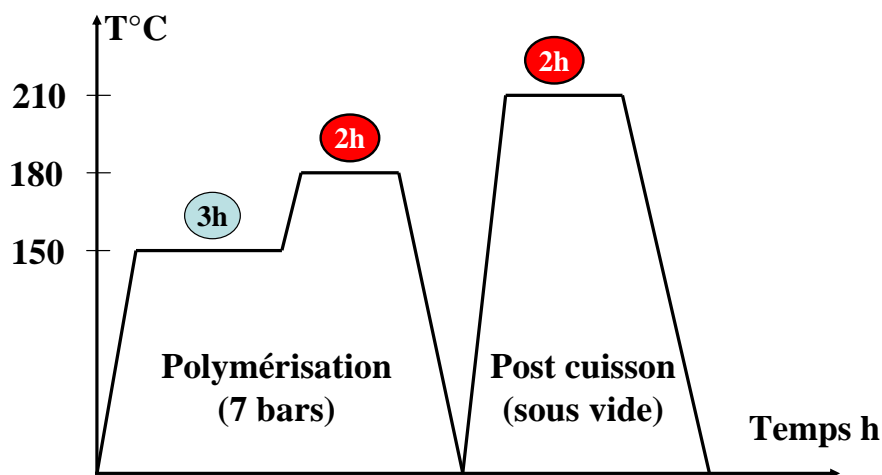


Figure 45: Cycle de polymérisation utilisée par EADS IW pour fabriquer les composites IM7/977-2 qui ont servi à réaliser cette étude.

Les échantillons ont été coupés à partir de plaques composites unidirectionnelles (soit $[0]_{40}$ ou $[0]_8$) de grandes dimensions en petits morceaux parallélépipédiques de mêmes mesures (longueur = 20mm, hauteur = 15mm et l'épaisseur est environ 10mm pour $[0]_{40}$ et 2mm pour $[0]_8$ étant donné que l'épaisseur d'un pli est d'environ 0.250mm) (Figure 46).

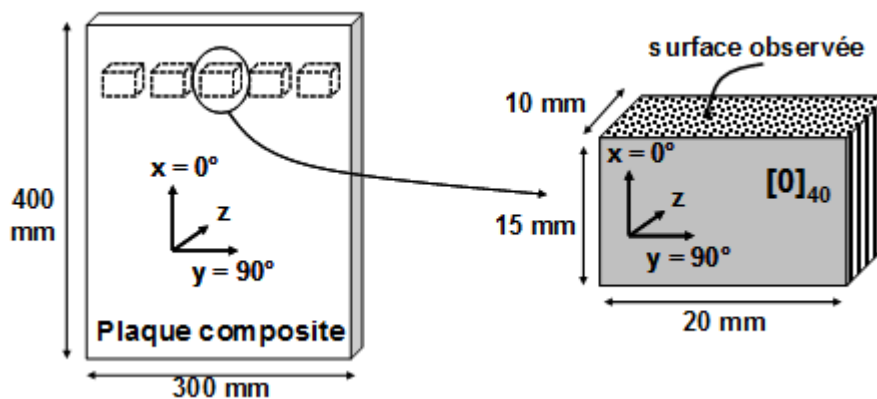


Figure 46: Dimensions et drapage des échantillons à polir.

Après découpe et avant vieillissement, les échantillons sont polis suivant les procédures détaillées dans la section 2.2 : cette étape de préparation s'avère essentielle pour les phases d'observations microscopiques successives.

2.2. Etude paramétrique du polissage

La caractérisation des effets de la thermo-oxydation sur des échantillons composites, que ce soit à l'échelle locale (fibre-matrice), mésoscopique (pli) ou macroscopique (plusieurs plis, stratifiés) nécessite une bonne préparation de l'état de surface.

Pour réaliser des observations de bonne qualité, il est indispensable de mettre en place un protocole de polissage optimisé et automatique, qui puisse assurer :

- Une bonne reproductibilité
- La maîtrise des paramètres (durée, force d'appui ...)
- Une réduction du temps et du matériel utilisé, en polissant plusieurs échantillons (jusqu'à 6) en même temps
- L'élimination des effets liés à un polissage fait à la main

Une étude paramétrique sur l'influence du polissage sur le retrait maximal matriciel s'avère donc nécessaire pour la définition d'un protocole convenable. Cette partie présente les résultats d'une étude paramétrique et aboutit à la définition d'un protocole de polissage automatique.

2.2.1. L'appareil de polissage

Dans cette étude un appareil de polissage de type *Struers RotoForce-4* (Figure 47a) est utilisé. Cet appareil permet de régler :

- La force d'appui (entre 30N et 400N) qui peut être appliqué sur un « porte échantillons » (qui peut contenir six échantillons au maximum) où sur un échantillon individuel,
- La vitesse de rotation du plateau (150 ou 300 tpm),
- Le sens de rotation du porte-échantillons par rapport au plateau,
- La durée du polissage jusqu'à 30 minutes.
- Le porte-échantillons est illustré dans Figure 47b : il peut supporter au maximum six échantillons de type cylindrique de diamètre allant jusqu'à 30mm.

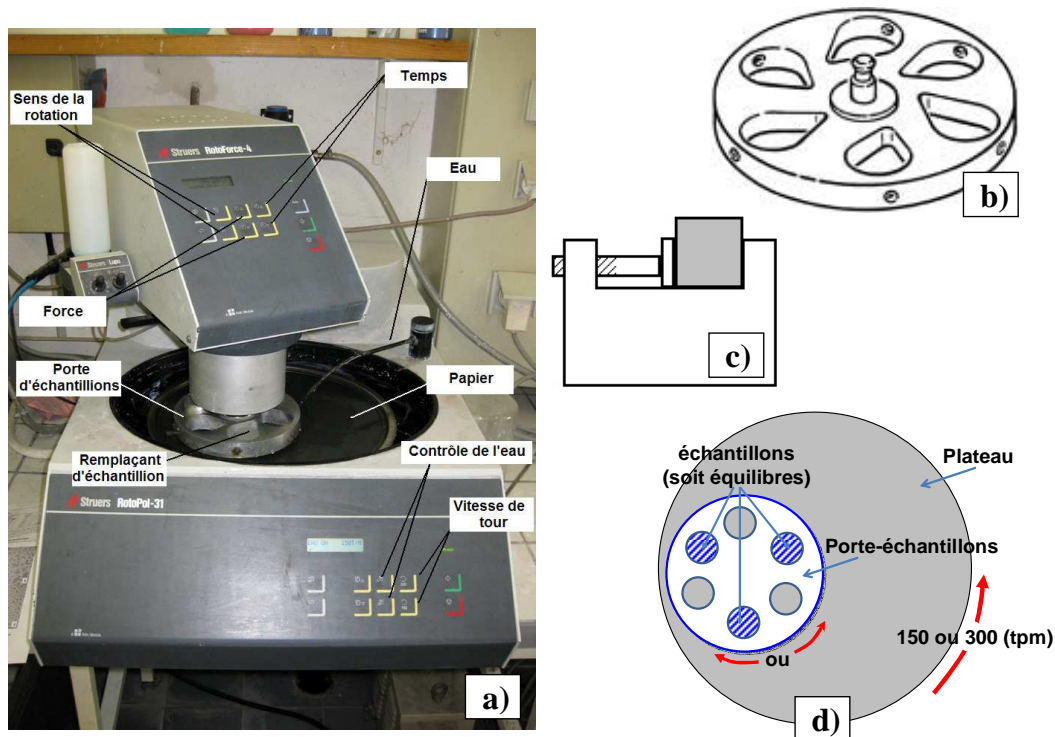


Figure 47: L'appareil et le processus de polissage

Il faut noter qu'il convient de placer les échantillons dans le porte-échantillons par nombre de trois ou six pour assurer l'équilibre de l'ensemble pendant le polissage. Des supports cylindriques sont nécessaires pour le maintien d'échantillons de type parallélépipédique comme ceux utilisés dans notre étude.

La Figure 47c schématise le mode de fixation des échantillons au support cylindrique et la Figure 47d schématise le montage de supports sur le porte-échantillons.

Toutes ces précautions sont indispensables pour que les surfaces observables des tous les échantillons soient suffisamment planes.

2.2.2. Définition du protocole de polissage automatique

Un protocole de polissage comprend une séquence d'étapes, de durée variable entre 1 et 30 mins., dans lesquelles différents types de draps et différentes forces d'appui sont utilisés.

Le Tableau 3 présente un protocole de polissage – identifié par l'acronyme PTQ1 – dans lequel la force d'appui est minimale (30N) et la durée de chaque étape est de 5 mins. (sauf l'étape au drap 320).

Etape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)	Vitesse (tpm)	Abrasives	Force d'appui
1	320	1	1	150	Eau	30N
2	500	1	5	150	Eau	30N
3	1000	1	5	150	Eau	30N
4	2400	1	5	150	Eau	30N
5	4000	1	5	150	Eau	30N
6	1 μ m		5	150	rouge	30N

Tableau 3: Protocole de polissage automatique PTQ1.

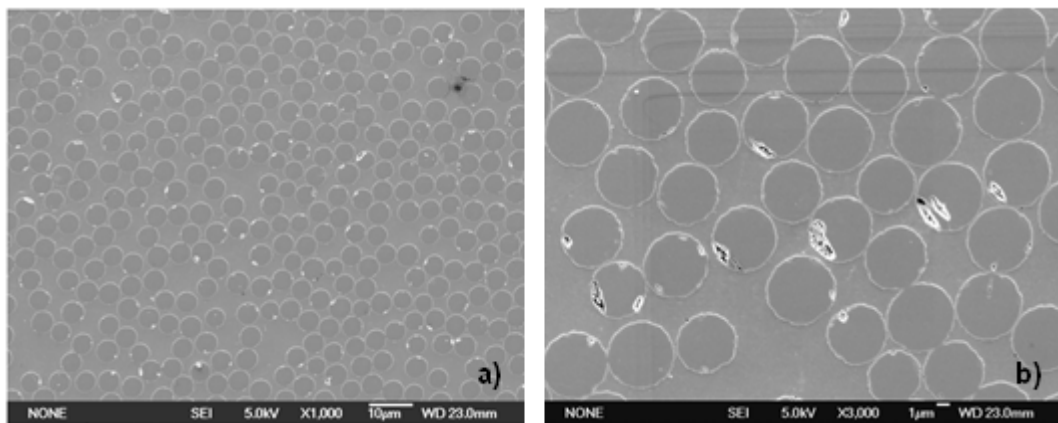


Figure 48: Observations MEB de surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ1 : a) grossissement x1000 ; b) grossissement x3000.

La Figure 48 présente des observations MEB de la surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ1. Il faut noter que :

- En général la surface est propre, bien plane et on peut facilement distinguer les fibres et la matrice,
- Les fibres sont légèrement endommagées et - au niveau de l'interface fibre - matrice, il n'y a pas de décohésions.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'endommagement des fibres visible dans la Figure 48b :

- Le phénomène pourrait se produire pendant la phase de polissage : dans ce cas il serait lié à un effet d'usure induit par les draps grossiers (320 et 500),
- Le phénomène pourrait se produire pendant la phase de découpe des échantillons depuis la plaque composite : dans ce cas un polissage grossier de courte durée (1 min, dans notre cas) ne serait pas suffisant à éliminer la couche endommagée.

Pour vérifier ces hypothèses, deux protocoles de polissage différents (Tableau 4) ont été mis en place, respectivement :

- PTQ2 : caractérisé par l'absence des étapes 1 et 2 (draps 320 et 500) et par une étape 4 (drap 1000) de plus longue durée,
- PTQ3 : caractérisé par une étape 1 (drap 320) de durée plus longue (5 minutes) par rapport au protocole PTQ1.

Étape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)		Vitesse (tpm)	Abrasive	Force d'appui
			PTQ2	PTQ3			
1	320	1	0	5	150	Eau	30N
2	500	1	0	5	150	Eau	30N
3	1000	1	10	5	150	Eau	30N
4	2400	1	20	5	150	Eau	30N
5	4000	1	20	5	150	Eau	30N
6	1 μ m		5	5	150	rouge	30N

Tableau 4: Protocole de polissage automatique PTQ2 et PTQ3

La Figure 49 montre des observations MEB sur des surfaces d'échantillons polis automatiquement suivant les protocoles PTQ2 et PTQ3, respectivement. Nonobstant la qualité des surfaces polies, l'endommagement des fibres n'est pas complètement éliminé, dans les deux cas. Toutefois, le protocole PTQ3 est nettement moins endommageant que le PTQ2.

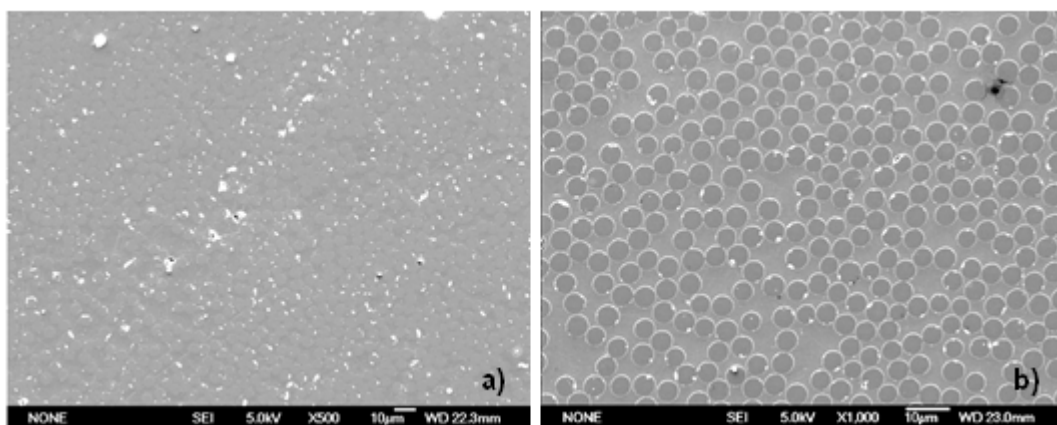


Figure 49: Observations MEB de surface d'un échantillon poli avec les protocoles: a) PTQ2 ; b) PTQ3.

La Figure 50 présente l'évolution de l'état de surface à chaque étape du protocole PTQ3, depuis la phase de découpe jusqu'au drap 4000.

Caractérisation du retrait matriciel et de l'endommagement induit par la thermo oxydation dans le composite à l'échelle fibre/matrice

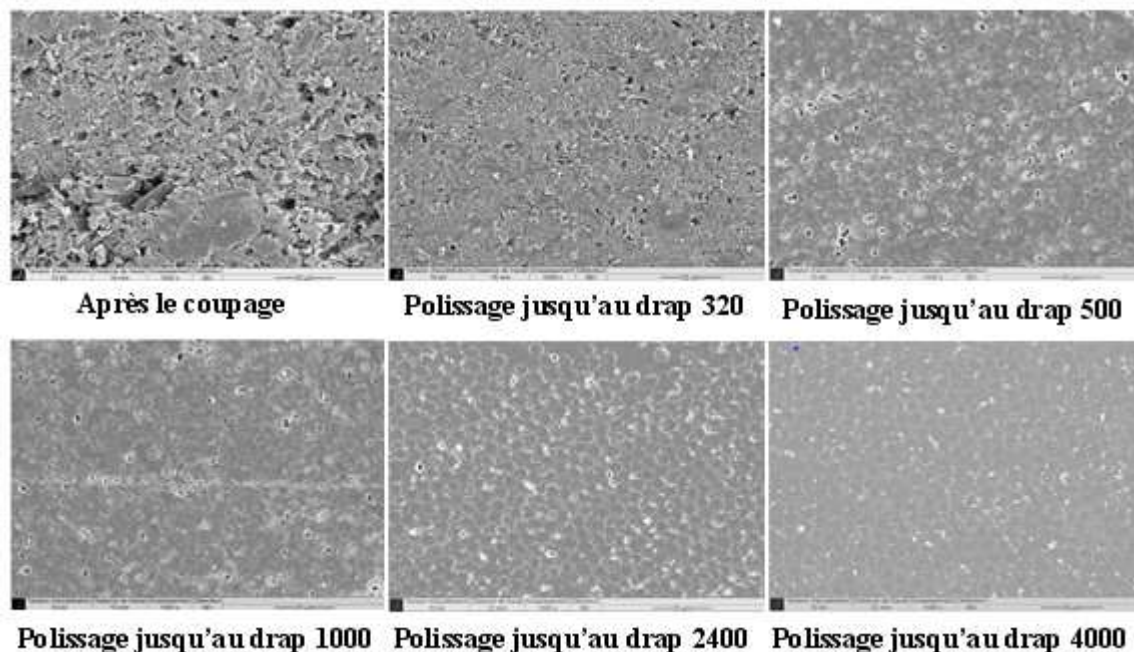


Figure 50: Observations MEB de la surface des échantillons après chaque étape du protocole PTQ3.

L'évolution de l'endommagement ne s'arrête pas aux premières étapes du polissage – plus grossières - mais a lieu même pendant les phases les plus fines (drap 4000). Dans le protocole PTQ4 (Tableau 5) le maintien aux étapes plus fines (5 et 6) est prolongé (10 mins.) dans le but d'éliminer cet endommagement.

Etape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)	Vitesse (tpm)	Abrasive	Force d'appui
1	320	1	1	150	Eau	30N
2	500	1	5	150	Eau	30N
3	1000	1	5	150	Eau	30N
4	2400	1	5	150	Eau	30N
5	4000	1	10	150	Eau	30N
6	1 μ m		10	150	rouge	30N

Tableau 5: Protocole de polissage automatique PTQ4.

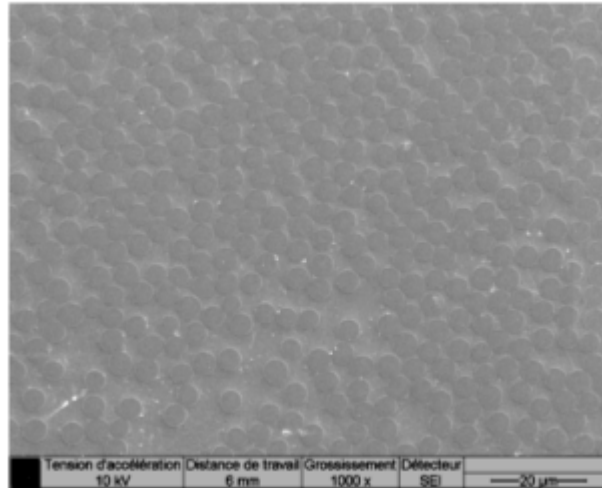


Figure 51: Observation MEB de la surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ4 (Tableau 5).

La Figure 51 présente l'état de surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ4 : dans ce cas, toute forme d'endommagement est absente.

En conclusion, le protocole PTQ4 assure à la fois une surface très nette pour des observations à grand grossissement et l'absence d'endommagement surfacique.

2.2.3. L'étude paramétrique de polissage

A ce stade, il est important d'effectuer une étude paramétrique pour vérifier l'influence du polissage sur les mesures de retraits matriciels. Deux paramètres sont pris en compte : la force d'appui sur le porte-échantillons et la durée de chaque étape du polissage.

2.2.3.1. Influence de la force d'appui

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les échantillons sont polis avec deux protocoles différents : PTQ4 et PTQ5, dans lesquels la force d'appui est de 30N et 300N, respectivement (Tableau 6). En effet, pour les étapes les plus grossières (1 et 2), la force d'appui est dans les deux cas de 30N car une force de 300N risque d'éliminer trop de matière et de casser les draps. La vitesse de rotation du disque est de 150 t/min.

Etape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)	Vitesse (tpm)	Abrasive	Force d'appui	
						PTQ4	PTQ5
1	320	1	1	150	Eau	30N	30N
2	500	1	5	150	Eau	30N	30N
3	1000	1	5	150	Eau	30N	300N
4	2400	1	5	150	Eau	30N	300N
5	4000	1	10	150	Eau	30N	300N
6	1 μ m		10	150	rouge	30N	300N

Tableau 6: Les protocoles de polissage utilisés pour étudier l'influence de la force d'appui : PTQ4 (30N) et PTQ5 (300N)

Après polissage, les échantillons ont été oxydés dans l'enceinte COMEDI à 150°C sous 5 bars d'oxygène pendant 20 heures et ensuite observés par MCI. La Figure 52 présente l'évolution de la profondeur maximale du retrait matriciel en fonction de la distance entre fibres dans deux échantillons unidirectionnels polis par les protocoles PTQ4 et PTQ5, respectivement.

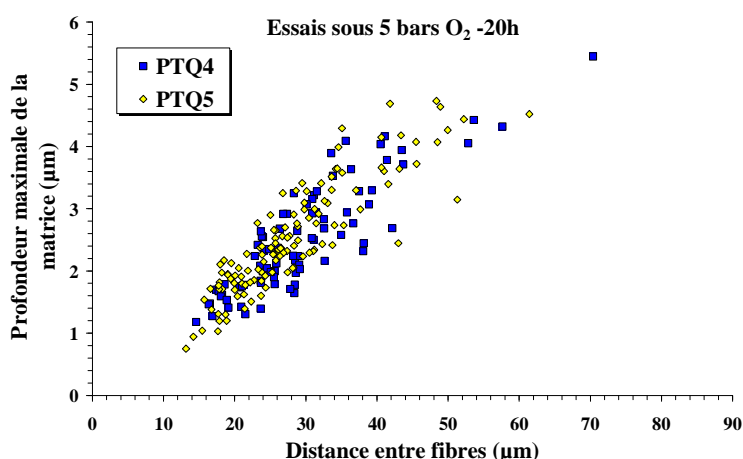


Figure 52: Comparaison des évolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres des échantillons oxydés polis avec des forces d'appui différentes : 30N, 300N

Compte tenu de la dispersion des mesures, on peut considérer que les deux courbes sont identiques. On peut conclure que la force d'appui n'a pas d'influence notable sur le niveau de retrait matriciel des échantillons composites vieillis.

2.2.3.2. Influence de la durée de polissage

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les échantillons ont été polis avec deux protocoles différents, PTQ4 et PTQ6 (Tableau 7), caractérisés par des durées de maintien nettement différentes aux étapes les plus fines.

Etape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)		Vitesse (tpm)	Abrasive	Force d'appui
			PTQ4	PTQ6			
1	320	1	1	1	150	Eau	30N
2	500	1	5	5	150	Eau	30N
3	1000	1	5	30	150	Eau	30N
4	2400	1	5	30	150	Eau	30N
5	4000	1	10	30	150	Eau	30N
6	1 μ m		10	30	150	rouge	30N

Tableau 7: Les protocoles de polissage utilisés pour étudier l'influence de la durée de chaque étape : 5 à 10 minutes et 30 minutes.

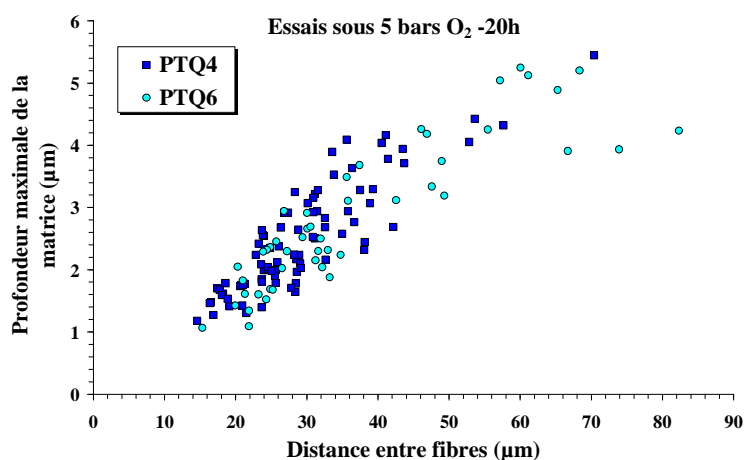


Figure 53: Comparaison des évolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres de trois échantillons oxydés polis avec une durée différente pour chaque étape: 5 minutes et 30 minutes.

D'après la Figure 53, les deux protocoles ont des effets identiques sur les retraits matriciels. Donc, la durée de polissage n'influence pas le niveau de retrait dans les échantillons composites vieillis.

En conclusion, l'influence de deux paramètres la force d'appui et le temps sur le retrait matriciel est négligeable. Par conséquent, le protocole PTQ4 (Tableau 5) est choisi pour la suite de l'étude.

3. Evolutions des profondeurs maximales de retrait matriciel au cours du vieillissement

Dans cette partie, la caractérisation - à l'échelle locale - des effets de la thermo oxydation sur les échantillons composites sera présentée.

Une campagne d'essais de vieillissement isotherme à 150°C a été effectuée :

- Sous air atmosphérique pendant : 0h, 192h et 1000h

- Sous 1,7 bars d'oxygène pendant : 0h, 5h, 10h, 20h, 49h
- Sous 5 bars d'oxygène pendant : 0h, 5h, 10h, 20h, 49h

Les essais sous pressions d'oxygène (1,7 bars et 5 bars) ont été effectués en utilisant la technique des essais interrompus (section 1.3.4 p.50). L'évolution du retrait matriciel en fonction des paramètres d'essais (temps de vieillissement, pression partielle d'oxygène, ...) sera analysée. Des observations MEB ont été réalisées pour évaluer l'état d'endommagement sur la surface des échantillons vieillis.

3.1. Etat initial : poli sans vieillissement

Pour mieux caractériser le retrait matriciel induit par la thermo oxydation, il est essentiel de pouvoir identifier d'abord l'état de surface des échantillons avant vieillissement (état initial) : cet état est fortement lié au polissage (section 2.2 p.53) mais aussi – en partie – aux phénomènes qui ont lieu pendant la phase de cuisson des échantillons, engendrant des déformations et des contraintes résiduelles. La Figure 54 présente l'évolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres mesurée par MCI (section 1.3 p.43) sur la surface d'un échantillon poli suivant le protocole automatique PTQ4 (Tableau 5 p.57, section 2.2). Les mesures sont effectuées sur trois échantillons différents polis suivant le même protocole.

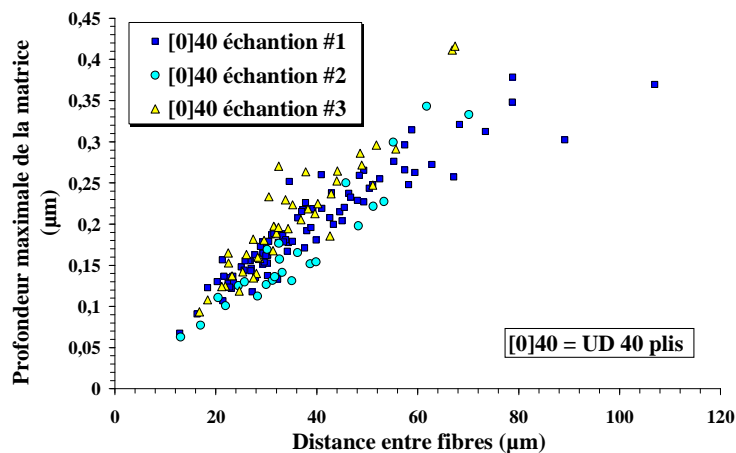


Figure 54: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres mesurée sur la surface d'un échantillon poli sans vieillissement (mesures MCI).

On peut constater que les trois séries de données ont la même allure et la même dispersion : ceci confirme la reproductibilité des mesures par MCI ainsi que du protocole de polissage.

On observe aussi sur cette Figure 54 que la profondeur maximale du retrait matriciel augmente avec la distance entre fibres et que la profondeur maximale des creux de matrice est inférieure à $0,5\mu\text{m}$. La dispersion des points est de l'ordre de $\pm 0,06\mu\text{m}$.

La Figure 55 illustre une observation MEB de l'état de surface d'un échantillon poli sans vieillissement. On peut constater que la surface polie est propre et ne présente aucun endommagement.

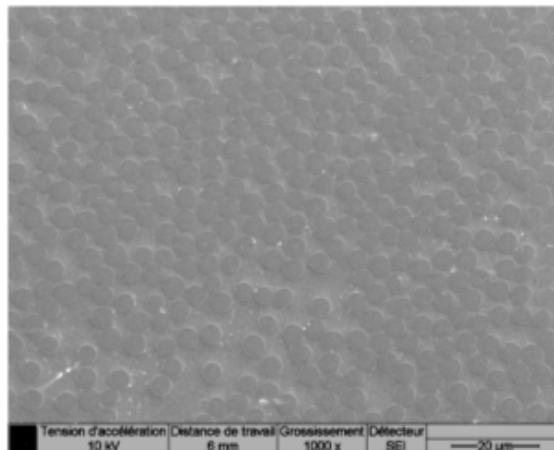


Figure 55: Cliché MEB attestant l'état de surface d'un échantillon poli sans vieillissement.

3.2. Vieillessement sous air atmosphérique.

Deux essais de vieillissement à 150°C sous air atmosphérique ont été réalisés. La Figure 56 présente l'évolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres dans les échantillons vieillis.

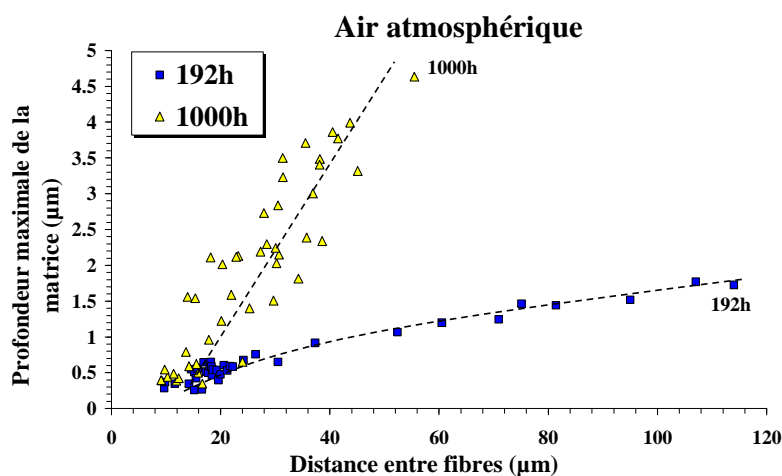


Figure 56: Evolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres d'échantillons vieillis sous air atmosphérique : 192h et 1000h.

On peut noter que la profondeur maximale de la matrice augmente avec la distance entre fibres. Pour une distance entre fibres donnée, la profondeur maximale de la matrice augmente avec le temps de vieillissement. Par exemple, pour une distance entre fibres de $40\mu\text{m}$, le niveau de retrait est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et $3,5\mu\text{m}$ dans les échantillons vieillis 192h et 1000h, respectivement. Les profondeurs maximales mesurées dans l'échantillon vieilli 192h et 1000h sont de $1,8\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$ respectivement. Quant à l'allure des évolutions, les deux courbes suivent des lois non linéaires, dans les deux cas. Il faut noter que - dans l'échantillon vieilli 1000h - les mesures ont été effectuées dans des zones à faible distance entre fibres ($<50\mu\text{m}$, zone intrapli) alors que - dans l'échantillon vieilli 192h - les mesures ont été réalisées dans une plus large plage de distances entre fibres (zones intrapli ($<50\mu\text{m}$) et zones interplis ($>50\mu\text{m}$)) [38].

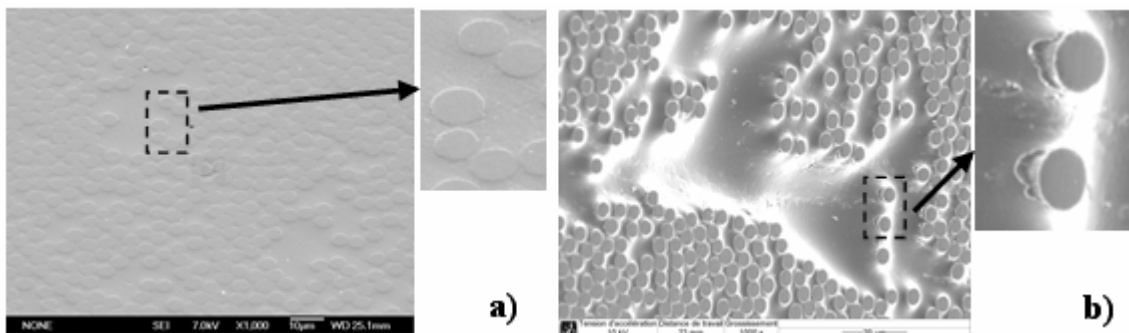


Figure 57: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'échantillons vieillis sous air atmosphérique: a) 192h et b) 1000h.

La Figure 57a illustre un cliché MEB de la surface de l'échantillon vieilli sous air atmosphérique pendant 192h. Dans ce cas, le niveau de retrait matriciel est relativement faible en bon accord avec les mesures par MCI ($<2\mu\text{m}$, Figure 56). De plus, la surface de l'échantillon ne présente aucun type d'endommagement.

La Figure 57b illustre l'état de surface de l'échantillon vieilli sous air atmosphérique pendant 1000h. On note dans ce cas un niveau de retrait matriciel beaucoup plus important que celui de l'échantillon vieilli 192h et la présence de plusieurs décohésions fibre/matrice, visibles à grand grossissement. Ce type d'endommagement est dans la phase d'amorçage.

Pour conclure, pour des essais de vieillissement sous air atmosphérique, après 1000h de vieillissement :

- Le niveau de retrait matriciel est inférieur à $5\mu\text{m}$
- Des endommagements de type décohésion fibre matrice, en phase d'amorçage, sont visibles.

3.3. Vieillessement sous pression d'oxygène.

3.3.1. Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres

Dans cette partie, les résultats d'essais de vieillissement sous pression d'oxygène seront présentés.

Deux séries d'essais à 150°C ont été réalisées :

- Sous 1,7 bars d'oxygène : 5h, 10h, 20h, 49h
- Sous 5 bars d'oxygène : 5h, 10h, 20h, 49h

Les résultats des mesures MCI sont présentés dans les Figure 58 et Figure 59, illustrant la profondeur maximale du retrait matriciel en fonction de la distance entre fibres.

On peut noter que :

- Pour des conditions de vieillissement différentes, l'allure des courbes est identique. La profondeur maximale du retrait matriciel augmente avec la distance entre fibres.
- Pour un niveau de pression donné et une distance entre fibres donnée, le niveau de retrait augmente avec le temps de vieillissement.
- Pour une distance entre fibres donnée et un temps de vieillissement donné, le niveau de retrait dans les échantillons oxydés sous 5 bars d'oxygène est beaucoup plus important que celui d'échantillons oxydés sous 1,7 bars d'oxygène et sous air atmosphérique. Par exemple, pour une distance entre fibres de 40µm et après 49h de vieillissement, la profondeur maximale de la matrice dans l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène est de 3,5µm et de 15µm, respectivement.

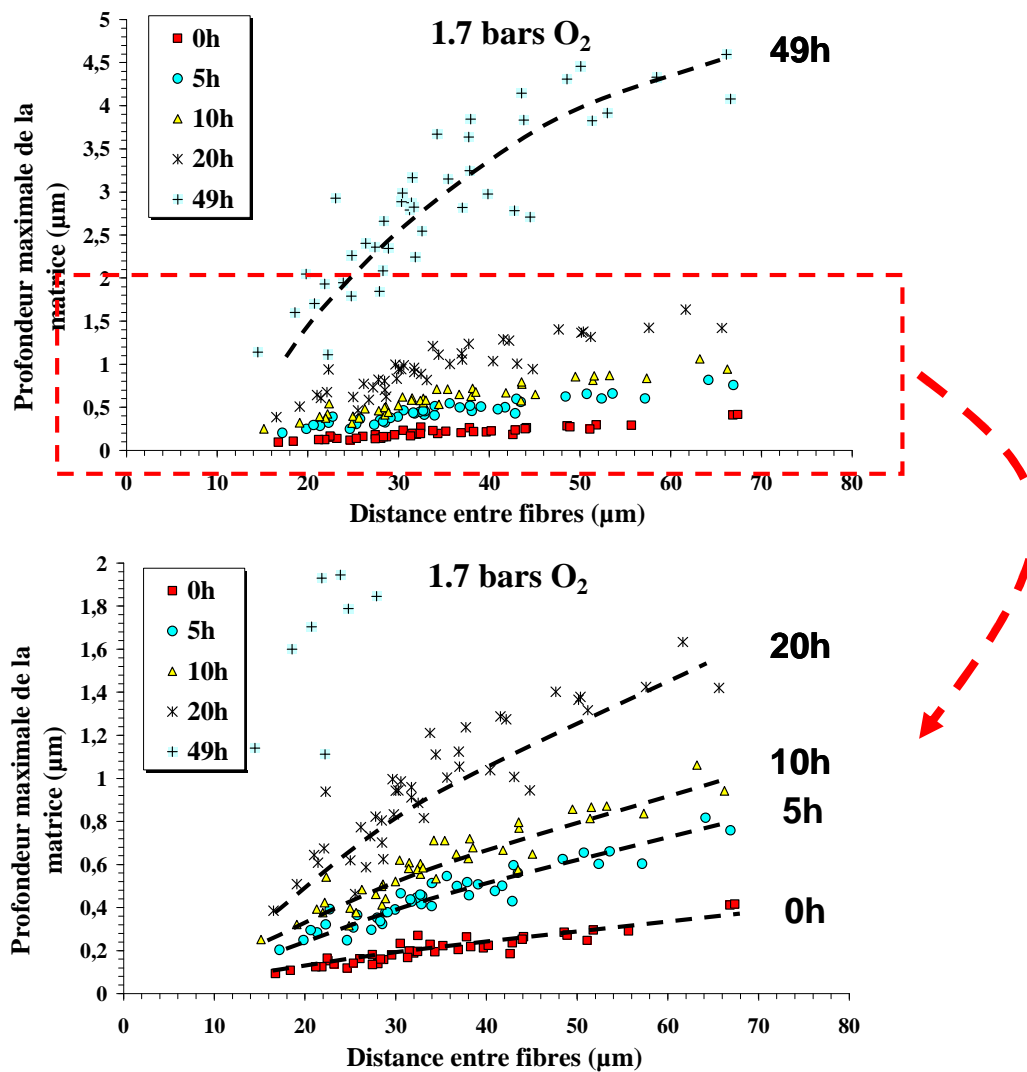


Figure 58: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres: essais à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène pendant : 0h (poli sans vieillissement), 5h, 10h, 20h et 49h.

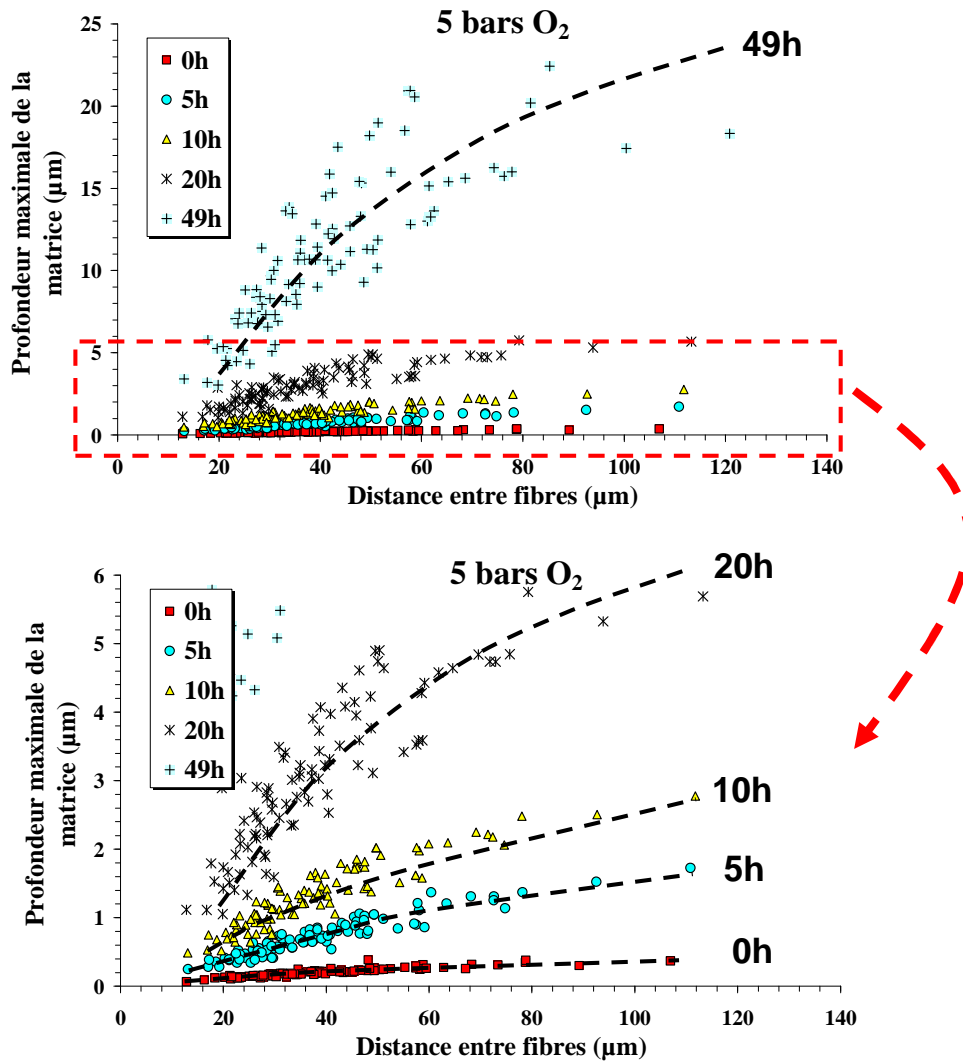


Figure 59: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres: essais à 150°C sous 5 bars d'oxygène pendant : 0h (poli sans vieillissement), 5h, 10h, 20h et 49h.

On constate également dans les Figure 58 et Figure 59 que la dispersion des mesures est relativement importante. Il est nécessaire de caractériser cette dispersion pour trouver son origine. La Figure 60 présente l'évolution de la dispersion des mesures par MCI (en µm et en %) en fonction du temps de vieillissement. Ainsi, les Tableau 8 et Tableau 9 présentent les valeurs moyennes et les dispersions des profondeurs maximales pour différents temps de vieillissement et pour trois gammes de distance entre fibres (20µm, 40µm et 60µm).

Caractérisation du retrait matriciel et de l'endommagement induit par la thermo oxydation dans le composite à l'échelle fibre/matrice

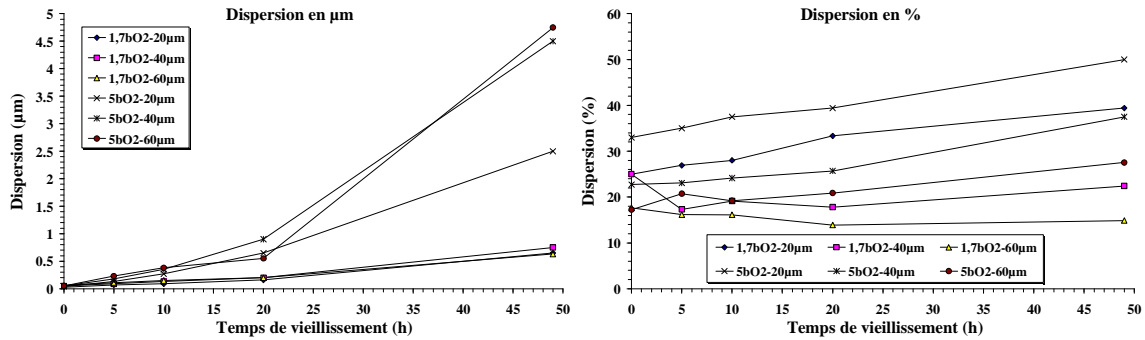


Figure 60: Evolution de la dispersion des mesures par MCI (a en μm , b en %) en fonction du temps de vieillissement.

Temps	Valeur moyenne (μm) et dispersion (μm) des profondeurs maximales du retrait matriciel		
	20 μm	40 μm	60 μm
0h	0,12 \pm 0,03 (25%)	0,25 \pm 0,05 (25%)	0,34 \pm 0,06 (17,64%)
5h	0,26 \pm 0,07 (26,9%)	0,52 \pm 0,09 (17,3%)	0,68 \pm 0,11 (16,17%)
10h	0,32 \pm 0,09 (28%)	0,68 \pm 0,13 (19,1%)	0,93 \pm 0,15 (16,13%)
20h	0,48 \pm 0,16 (33,33%)	1,12 \pm 0,2 (17,8%)	1,44 \pm 0,2 (13,89%)
49h	1,65 \pm 0,65 (39,4%)	3,35 \pm 0,75 (22,4%)	4,23 \pm 0,63 (14,89%)

Tableau 8: Moyenne et dispersion des mesures par MCI des profondeurs maximales du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement et de la distance entre fibres : vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène.

Temps	Valeur moyenne (μm) et dispersion (μm) des profondeurs maximales du retrait matriciel		
	20 μm	40 μm	60 μm
0h	0,12 \pm 0,04 (33%)	0,22 \pm 0,05 (22,72%)	0,29 \pm 0,05 (17,24%)
5h	0,37 \pm 0,13 (35%)	0,78 \pm 0,18 (23,07%)	1,11 \pm 0,23 (20,72%)
10h	0,72 \pm 0,27 (37,5%)	1,45 \pm 0,35 (24,13%)	1,98 \pm 0,38 (19,19%)
20h	1,65 \pm 0,65 (39,4%)	3,5 \pm 0,9 (25,7%)	4,55 \pm 0,55 (20,88%)
49h	5 \pm 2,5 (50%)	12 \pm 4,5 (37,5%)	17,25 \pm 4,75 (27,54%)

Tableau 9: Moyenne et dispersion des mesures par MCI des profondeurs maximales du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement et de la distance entre fibres : vieillissement sous 5 bars d'oxygène.

On peut constater que :

- leur valeur absolue augmente avec le temps de vieillissement,
- leur valeur relative par rapport à la moyenne augmente légèrement avec le temps du vieillissement dans le cas de vieillissement sous 1,7 bars O₂ et plus nettement dans le cas du vieillissement sous 5 bars d'oxygène. La dispersion se situe entre 15% et 50% de la valeur moyenne.

Comme évoqué dans la section 1.3 (Tableau 1, p.45), la résolution verticale de la microscopie confocale interférométrique – donnée par le constructeur - est de l'ordre de $10^{-5}\mu\text{m}$: le pourcentage de dispersion lié à l'appareil en lui-même est donc relativement faible. De plus, le fait que la dispersion augmente avec le temps de vieillissement montre que son origine n'est pas liée à une limitation intrinsèque à l'appareil. La Figure 61 présente – en fonction du temps de vieillissement - l'évolution de la profondeur maximale du retrait matriciel de trois configurations différentes (#1, #2, #3) ayant la même distance entre fibres ($40\mu\text{m}$). La configuration #1 est caractérisée par une zone riche en matrice assez étendue, qui favorise le processus d'oxydation; la configuration #2 est caractérisée par une zone dans laquelle une fibre se situe au milieu de la zone riche en matrice ; la configuration #3 est une zone assez restreinte et le chemin choisi affecté par les fibres, ce qui peut avoir une influence non négligeable sur le niveau de retrait mesuré. On peut noter sur la Figure 61 que, pour une même distance entre fibres, le niveau de retrait matriciel dépend de la configuration des fibres. De plus, ces différences augmentent avec le temps de vieillissement. Par exemple, en comparant le niveau de retrait des configurations #1 et #3, la différence de niveau de retrait augmente de $0,2\mu\text{m}$ (à 5h) à $1,2\mu\text{m}$ (à 49h) : l'origine de la dispersion des mesures – pour une même distance entre fibres - est donc liée aux différentes configurations où les mesures sont effectuées.

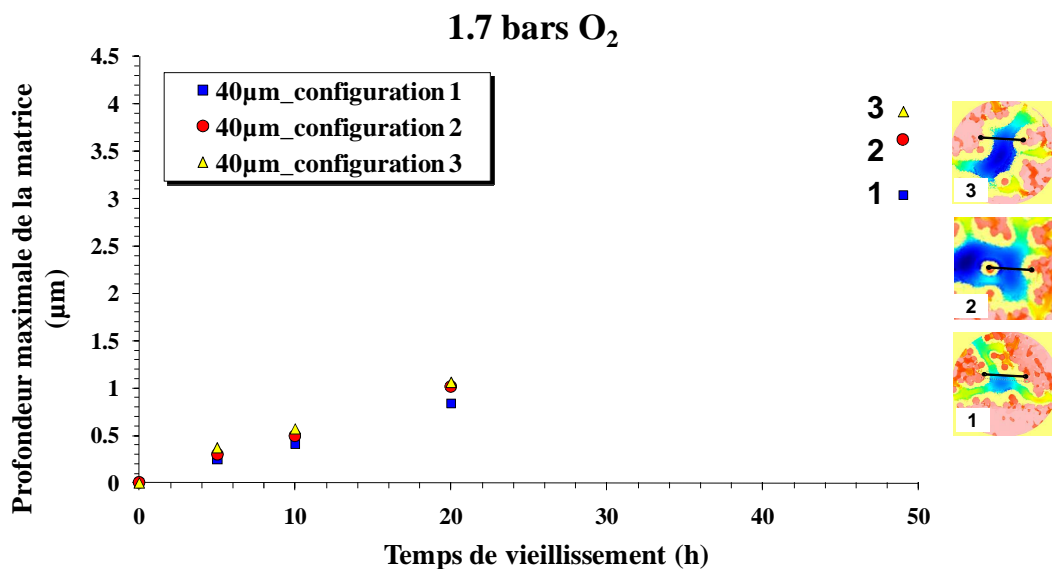


Figure 61: Evolution de la profondeur maximale du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement pour trois configurations différentes ayant la même distance entre fibres : essais de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène.

3.3.2. L'effet de la pression d'oxygène

Le but de cette section est d'étudier l'effet d'une pression d'oxygène sur l'accélération du processus d'oxydation et sur le développement de retrait matriciel. A priori, la pression d'oxygène peut avoir deux effets sur le retrait matriciel, dont un purement mécanique et un autre de type « chimique », c'est-à-dire, ayant un effet sur les lois de sorption, réaction et diffusion de l'oxygène dans le polymère. Afin de découpler ces deux effets, un essai sous 5 bars d'azote pendant 49h a été réalisé. La Figure 62 illustre la comparaison du niveau de retrait matriciel induit par :

- le polissage (échantillon vierge, état initial sans vieillissement)
- un vieillissement sous 5 bars d'azote
- un vieillissement sous 5 bars d'oxygène.

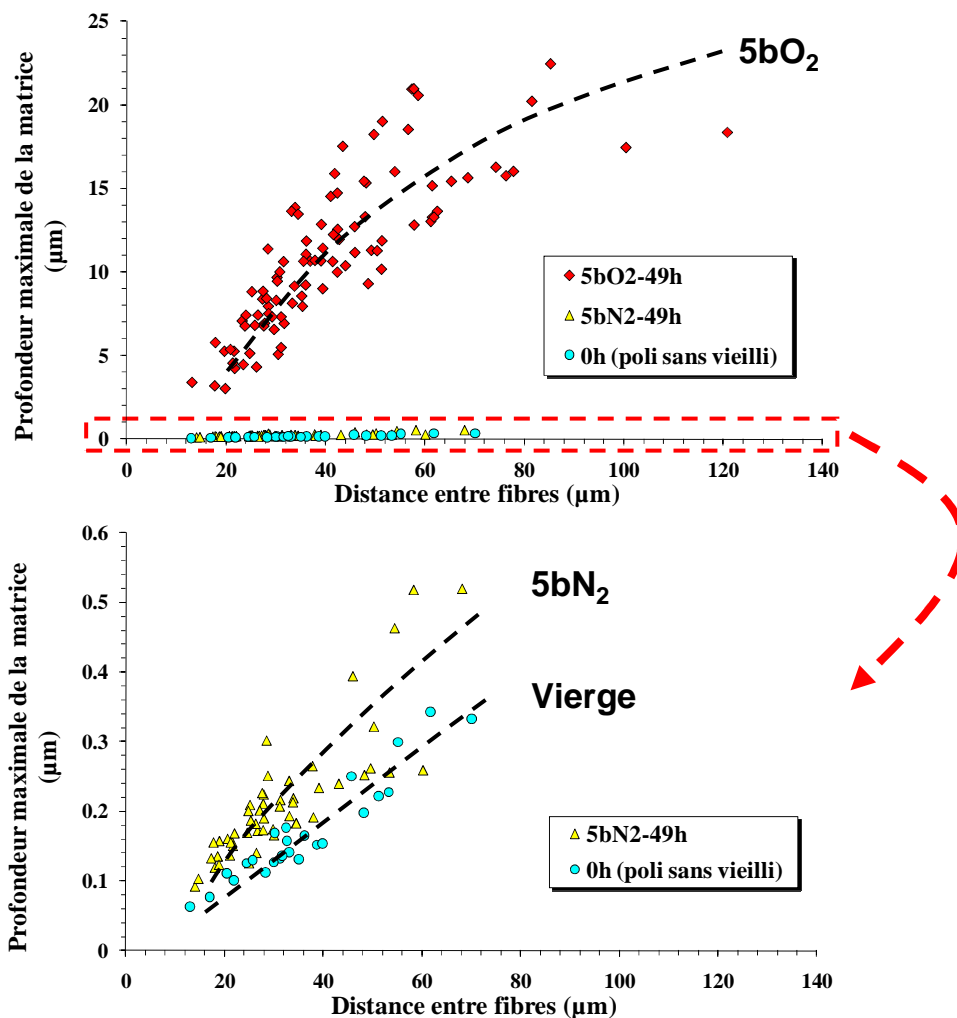


Figure 62: Comparaison du niveau de retrait induit par le vieillissement sous 5 bars d'azote et sous 5 bars d'oxygène.

Compte tenu de la dispersion des mesures, le niveau de retrait induit par un vieillissement sous 5 bars d'azote est le même que celui mesuré sur un échantillon vierge, lié au polissage, inférieur à $0,5\mu\text{m}$: l'effet purement mécanique de la pression d'oxygène sur le retrait matriciel est donc négligeable.

Par contre, le niveau de retrait induit par un vieillissement sous 5 bars d'oxygène est beaucoup plus important que celui induit par le vieillissement sous 5 bars d'azote. Par exemple, pour une distance entre fibres de $40\mu\text{m}$, le niveau de retrait dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène est 60 fois supérieur à celui dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'azote.

Pour étudier l'effet du niveau de la pression d'oxygène sur le processus d'oxydation, on va comparer le niveau de retrait induit par les essais de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène pour une distance entre fibres donnée et au cours du vieillissement. La Figure 63 présente l'évolution du retrait matriciel maximal en fonction du temps d'oxydation dans des échantillons vieillis sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène pour trois valeurs de distance entre fibres : $20\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$.

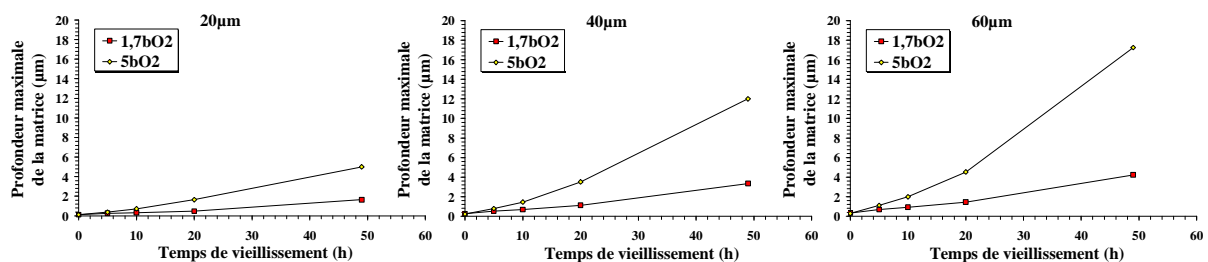


Figure 63: Evolutions du retrait matriciel maximal en fonction du temps dans des échantillons vieillis sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène pour différentes distances entre fibres : $20\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$

L'allure des courbes est qualitativement la même, dans les deux cas : toutefois, on peut noter que la pression augmente nettement le niveau de retrait et représente – a priori – un excellent moyen d'accélération du vieillissement.

La Figure 64 présente l'évolution du rapport entre le retrait induit par le vieillissement sous 5 bars d'oxygène et celui induit par le vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène en fonction du temps de vieillissement.

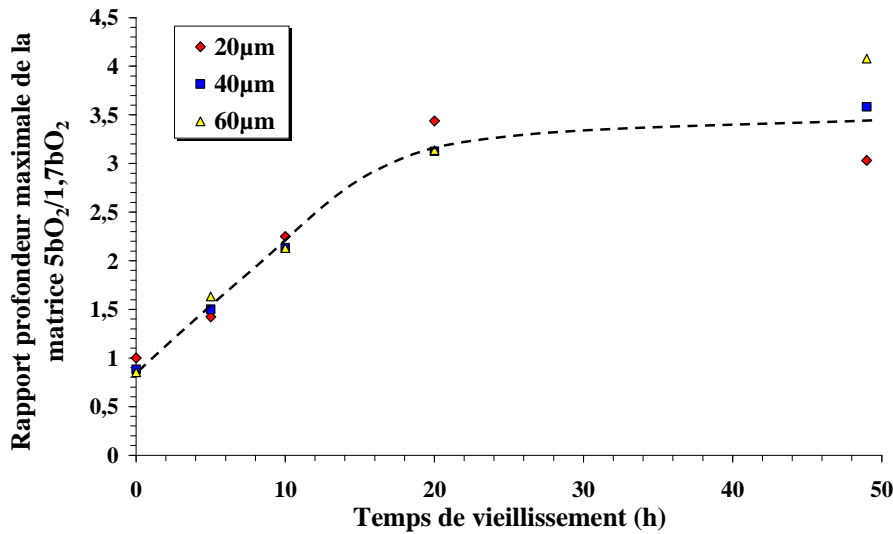


Figure 64: Comparaison du ratio des profondeurs de retrait induit par le vieillissement sous 5 bars d'oxygène et sous 1,7 bars d'oxygène.

Il est intéressant de noter que - pour les trois valeurs de distance entre fibres considérées - ce rapport augmente linéairement avec le temps de vieillissement et que - à partir d'environ 20h - il reste stable et de l'ordre de 3, ce qui est égal environ au rapport entre les pressions partielles d'oxygène ($\frac{5}{1,7} \approx 2,94$). Il est difficile - pour le moment - de donner une interprétation de la courbe présentée dans la Figure 64 : on note toutefois que l'apparition d'un plateau à partir de 20h de conditionnement se situe dans la même plage de temps que l'apparition de l'endommagement pour un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène, qui a lieu entre 10h et 20h de conditionnement (voir section 3.3.3).

3.3.3. L'évolution de la profondeur maximale en fonction du temps de vieillissement.

Comme remarqué dans la section précédente, l'évolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction du temps de vieillissement pour une distance entre fibres donnée peut être tracée à partir des mesures par MCI : toutefois, comme la dispersion de ces mesures peut être relativement importante, il est plus raisonnable de tracer les courbes des moyennes de profondeur maximale en fonction du temps de vieillissement.

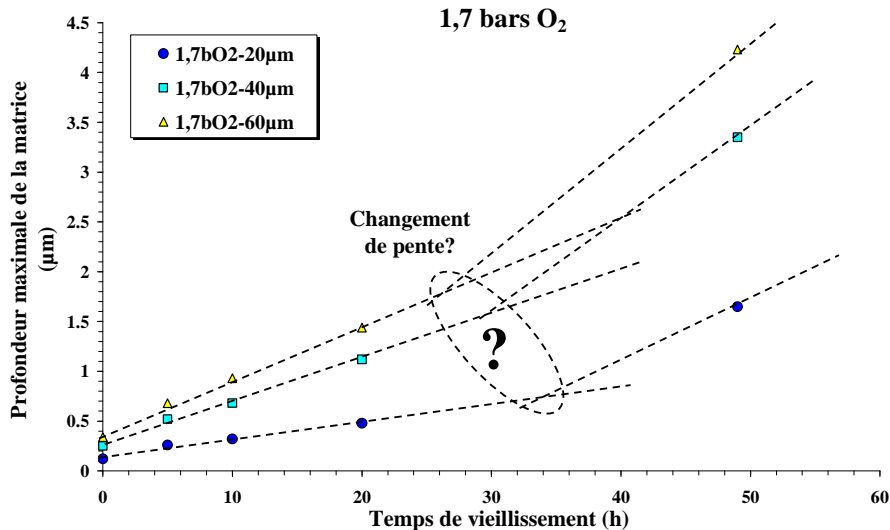


Figure 65: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement : essais sous 1,7 bars d'oxygène.

Pour l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène, sur la Figure 65, on peut constater que l'évolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction du temps de vieillissement est qualitativement identique pour les trois gammes de distance entre fibres considérées. Les courbes ont une allure bi – linéaire avec un changement de pente se produisant entre 20h et 30h de vieillissement. La profondeur maximale mesurée (après 49h) est d'environ 4 µm pour une distance entre fibres de 60µm.

La Figure 66 illustre une observation MEB de l'état de surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène pendant 49h. En faisant un zoom, on peut noter des décohésions à l'interface fibre/matrice, en phase d'amorçage. Cela pourrait donner une explication au changement de pente observé dans la Figure 65. En fait, l'apparition de l'endommagement (décohésion fibre/matrice) va créer des surfaces supplémentaires directement exposées à l'environnement qui favorisent la pénétration de l'oxygène dans le matériau, l'accroissement du niveau de retrait matriciel et l'accélération des processus d'oxydation.

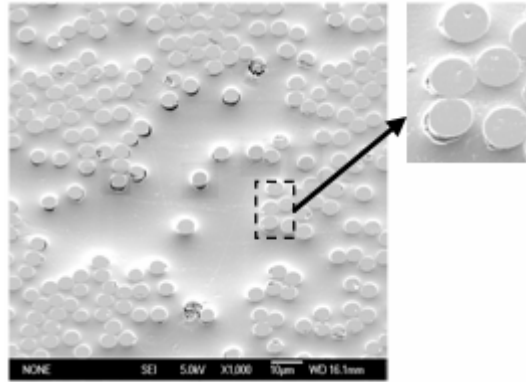


Figure 66: Observation MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène 49h.

Pour un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène, sur la Figure 67, l'évolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement est qualitativement similaire à celle dans l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène (Figure 65). Dans ce cas, le changement de pente se situe entre 10h et 20h pour une distance entre fibres de 40 μm et 60 μm et entre 20h et 49h pour une distance entre fibres de 20 μm . On peut constater également que les changements de pente correspondent à des niveaux de retrait matriciel entre 1,5 μm et 4 μm comme dans le cas de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène.

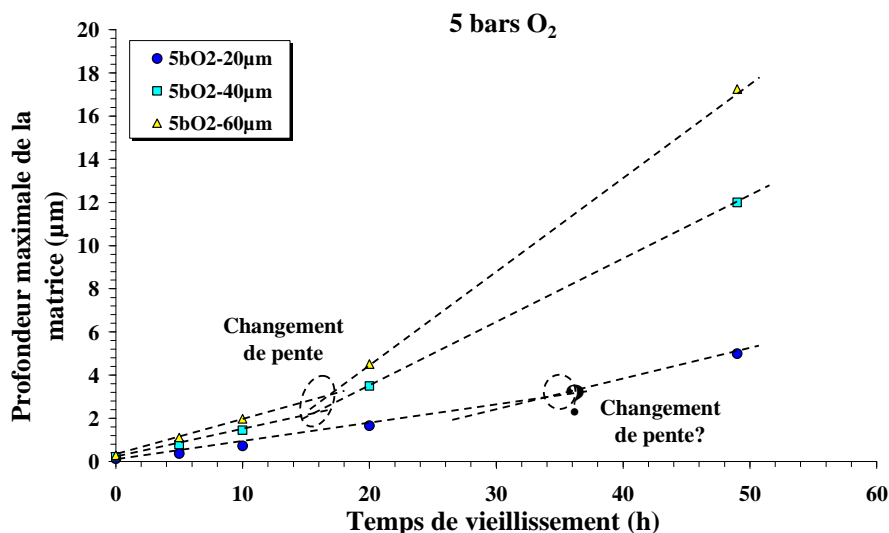


Figure 67: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement : essais sous 5 bars d'oxygène.

La Figure 68 présente une observation MEB de l'état de surface d'un échantillon vieilli 49h à 150°C sous 5 bars d'oxygène. Le niveau de retrait matriciel est très important et est accompagné par un nombre élevé de décohésions à l'interface fibre/matrice. En effectuant un zoom sur une zone de fort retrait, on peut noter que la décohésion à l'interface fibre/matrice est en phase de propagation vers le cœur du

matériau et que la fibre est « à nu » suite au développement de ce type d'endommagement.

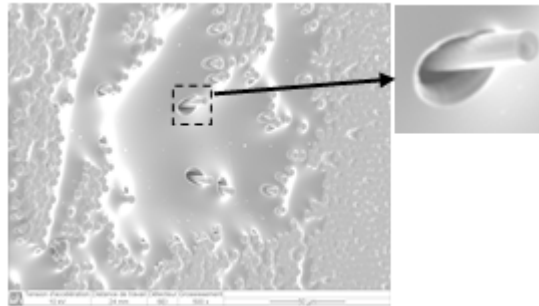


Figure 68: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5 bars d'oxygène 49h.

Vu le niveau d'endommagement observé dans l'échantillon vieilli 49h sous 5 bars d'oxygène, il est intéressant de faire des observations sur un échantillon vieilli pendant une durée plus courte. La Figure 69 présente une observation MEB de l'état de surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5bars d'oxygène pendant 20h. Les endommagements de type décohésion fibre/matrice – en phase d'amorçage - ne sont visibles qu'en utilisant un niveau de grossissement assez important. Cette observation confirme que la décohésion fibre/matrice apparaît juste avant 20h. Cela explique le changement de pente entre 10h et 20h dans l'évolution de retrait matriciel au cours du temps de vieillissement observé dans la Figure 67 pour une distance entre fibres de 40 μ m et 60 μ m.

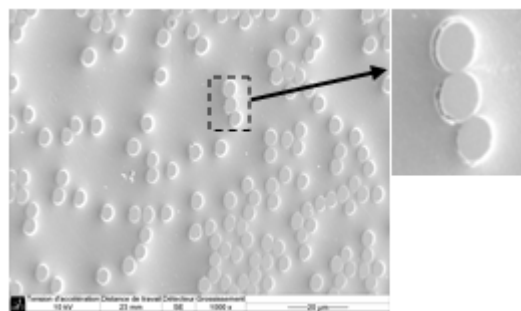


Figure 69: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5 bars d'oxygène 20h.

En conclusion, l'évolution de la profondeur maximale de matrice en fonction de la distance entre fibres montre que, au début du vieillissement, la profondeur maximale du retrait matriciel augmente proportionnellement avec le temps. A l'aide des corrélations avec les observations MEB, on peut affirmer que l'apparition de décohésions fibre/matrice va accélérer le processus d'oxydation ce qui induit le changement de pente dans les évolutions de profondeur de retrait avec le temps de vieillissement.

3.3.4. Comparaison air 1000h - 1,7 bars O₂ 49h– 5 bars O₂ 20h

En comparant les observations MEB des Figure 57b, Figure 66 et Figure 69, on peut constater que le niveau d'endommagement des trois échantillons vieilliss respectivement : 1000h sous air atmosphérique, 49h sous 1,7 bars d'oxygène et 20h sous 5 bars d'oxygène sont qualitativement similaires : dans les trois cas les décohésions fibre/matrice sont en phase d'amorçage et ne sont visibles qu'en utilisant un niveau de grossissement important. A ce stade, il est intéressant de comparer le niveau de retrait matriciel mesuré dans ces trois échantillons. La Figure 70 présente – pour ces échantillons - l'évolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres. On peut constater que les courbes sont identiques et présentent pratiquement la même dispersion. Par rapport au vieillissement sous air atmosphérique, des pressions de 1,7 et de 5 bars induisent des accélérations de temps de l'ordre de 20 et 50, respectivement.

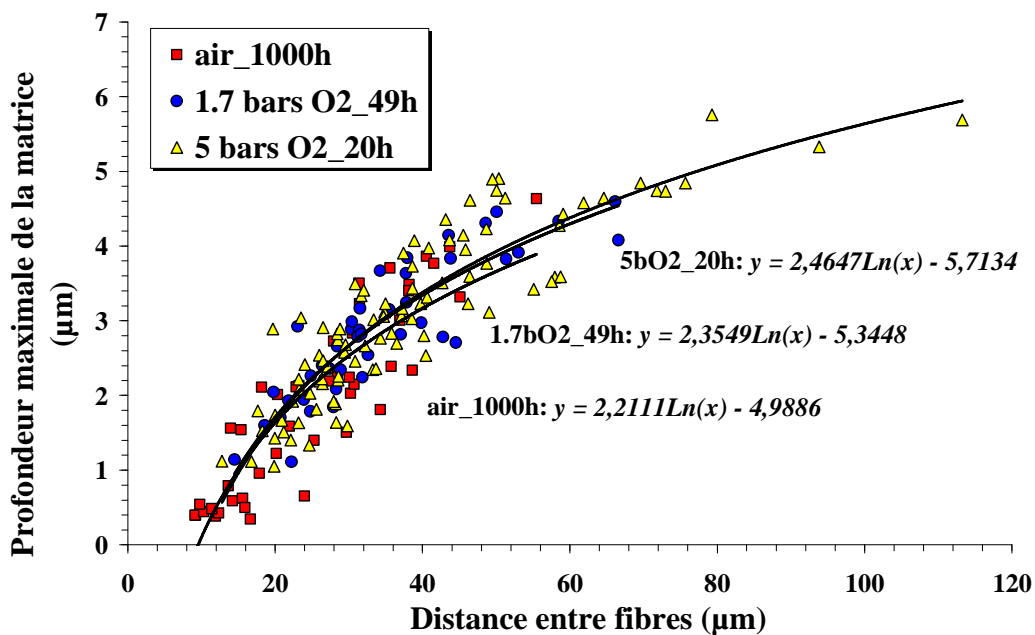


Figure 70: Comparaison du niveau de retrait dans trois échantillons vieilliss à 150°C : sous air atmosphérique 1000h, sous 1,7 bars d'oxygène 49h et sous 5 bars d'oxygène 20h.

D'après la Figure 70, on peut conclure qu'il y a une équivalence de niveau de retrait matriciel ainsi que de niveau d'endommagement dans les trois échantillons vieilliss à 150°C sous air 1000h, sous 1,7 bars d'oxygène 49h et sous 5 bars d'oxygène 20h.

Toutes ces observations et mesures montrent clairement qu'il existe un lien entre le niveau de retrait matriciel induit par la thermo oxydation et l'apparition de décohésions à l'interface fibre/matrice.

Le retrait de matrice est en fait le fruit des réactions chimiques successives [3, 4, 14, 45], conduisant à la génération d'espèces volatiles qui, après avoir quitté le polymère, contribuent à une variation de masse et de densité locales et à une déformation permanente de retrait. Sur le composite, une concentration de contraintes mécaniques se manifeste à l'interface fibre/matrice, due à la différence de propriétés des fibres et de la matrice. La déformation d'origine chimique s'ajoute à la déformation totale et contribue au développement d'une contrainte supplémentaire qui peut provoquer l'amorçage des décohésions à l'interface fibre/matrice.

3.4. Observations ultérieures des phénomènes de décohésion fibre/matrice

Pour mieux comprendre les mécanismes d'endommagement induits par la thermo oxydation, il est important d'approfondir l'étude à l'échelle microscopique à travers des observations MEB détaillées des décohésions fibre/matrice. Les Figure 71 et Figure 72 illustrent des observations MEB réalisées sur les surfaces d'échantillons vieillis 1000h sous air atmosphérique. On peut noter que les phénomènes de décohésion aux interfaces fibre/matrice dépendent fortement de la configuration des fibres : plus la taille de la zone riche en matrice est grande, plus les décohésions fibres/matrice sont nombreuses et profondes. Par exemple, dans la Figure 71, pour des zones avec une distance entre fibres inférieure à 15 μ m aucune décohésion fibre/matrice est observée : d'autre part (Figure 72) les interfaces fibre/matrice situées dans des zones avec une distance entre fibres plus importante présentent des décohésions plus profondes. La Figure 73a illustre une observation MEB de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5 bars d'oxygène pendant 49h et des zooms sur des zones caractérisées par des configurations et des arrangements de fibres différentes (les zooms numérotés 1, 2, 3, 4 et 5 dans la Figure 73a correspondent, respectivement, à des distances entre fibre d'environ 10 μ m, 50 μ m, 84 μ m, 60 μ m et 84 μ m). Encore une fois on note que les phénomènes de décohésion aux interfaces fibre/matrice dépendent fortement de la configuration des fibres et que – pour des zones riches en matrice - les décohésions fibres/matrice sont profondes. La Figure 73b présente une vue non-tilté de la même zone et l'observation de cette zone confirme la dépendance du niveau d'endommagement avec la configuration des fibres : en remarquant que l'amorçage et la progression de la décohésion fibre/matrice n'est pas homogène sur l'interface

fibre/matrice, la décohésion s'amorce et se propage vers la direction où la distance entre fibres est plus grande.

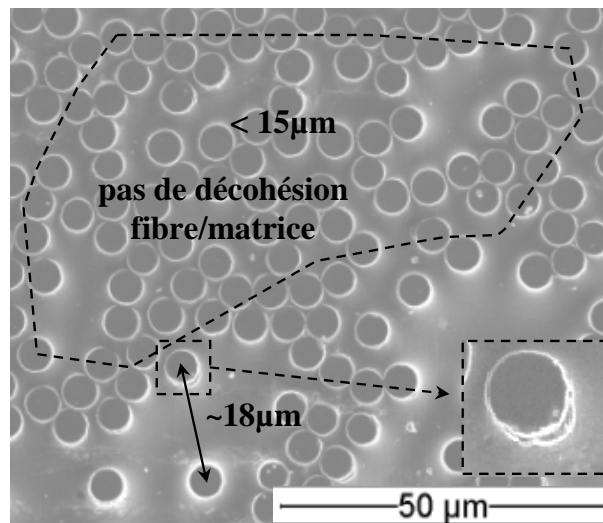


Figure 71: Observation MEB (non-tilté) sur la surface d'un échantillon vieilli 1000h sous air atmosphérique (zone riche en fibres).

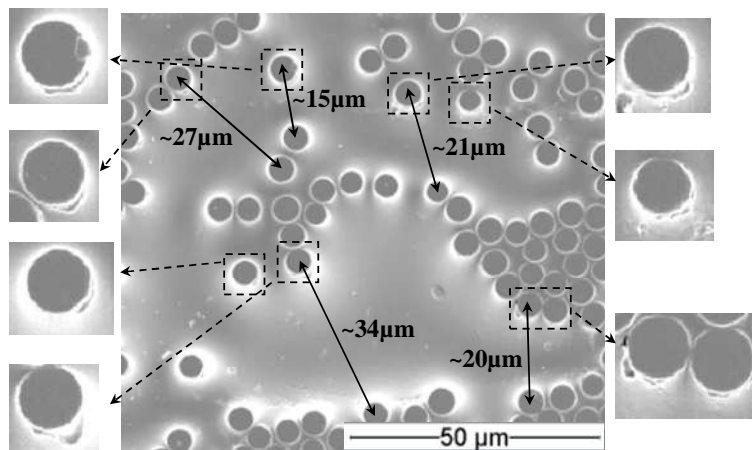


Figure 72: Observation MEB (non-tilté) sur la surface d'échantillon vieilli 1000h sous air atmosphérique (zone riche en matrice).

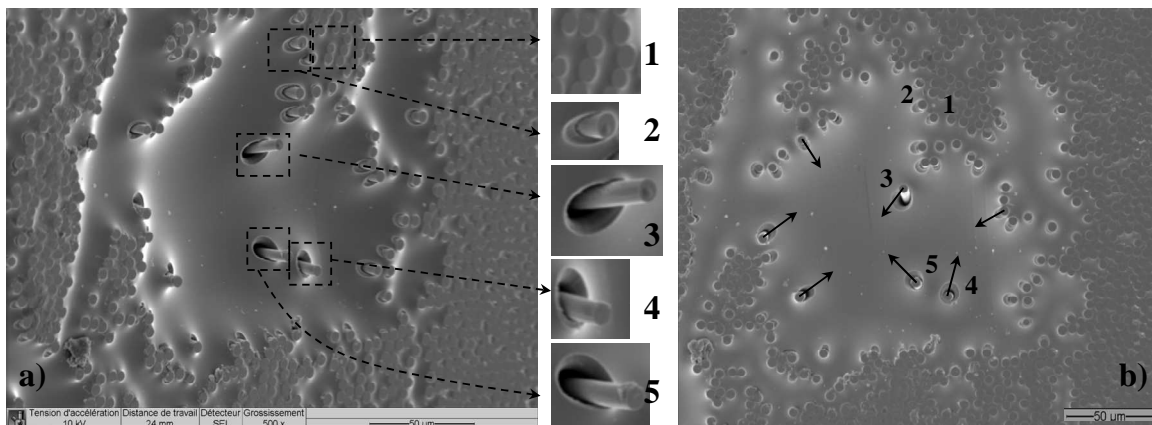


Figure 73: Observation MEB d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h : a) tilté 45° ; b) vue directe (non tilté).

Jusqu'à aujourd'hui aucun moyen d'observation « in situ » n'est capable de visualiser les phénomènes ayant lieu à l'échelle fibre/matrice pendant l'essai de vieillissement. Toutefois, considérant la dépendance du niveau de décohésion fibre/matrice de la configuration des fibres, des observations MEB de décohésions fibre/matrice à différents endroits (différentes configurations fibre/matrice) d'un même échantillon vieilli peuvent aider à visualiser le développement de la décohésion au cours du vieillissement. La Figure 74 illustre des observations MEB dans les surfaces d'échantillons vieillis sous 1,7 bars d'oxygène 49h (Figure 74a, Figure 74b, Figure 74c) et sous 5bars d'oxygène 49h (Figure 74d, Figure 74e, Figure 74f). On peut observer que l'amorçage de la décohésion fibre/matrice est suivi par la progression de l'endommagement vers le cœur du matériau.

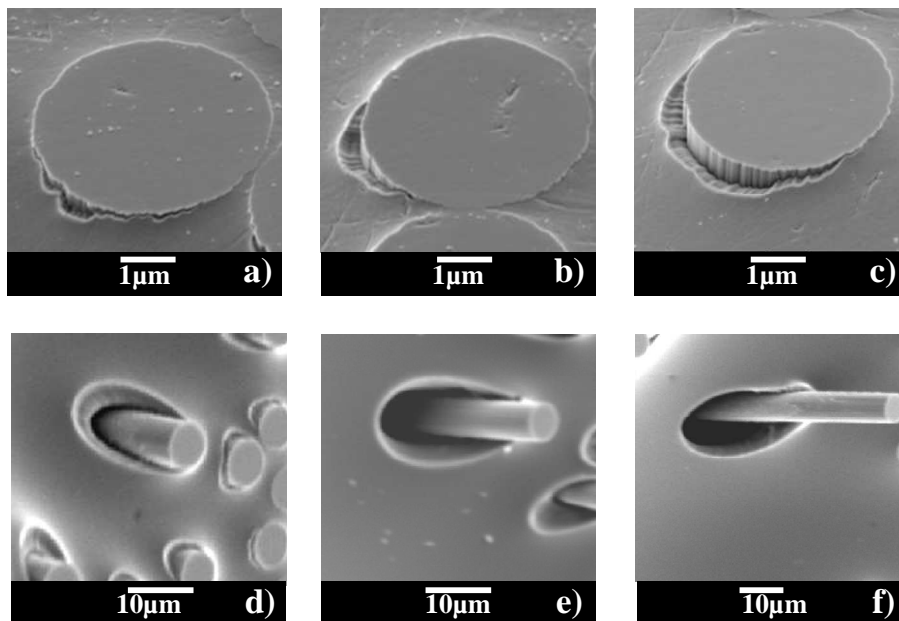


Figure 74: Observations des décohésions fibre/matrice : a,b,c) vieillissement sous 1.7bars O₂ 49h ; d, e, f) vieillissement sous 5 bars O₂ 49h.

Les observations MEB ne donnent qu'un aperçu de différents niveaux de décohésion fibre/matrice. Pour caractériser véritablement les décohésions (longueur, ...) et leurs évolutions au cours du temps de vieillissement, d'autres techniques expérimentales (par exemple les rayons X) doivent être employées. Le suivi de l'évolution des décohésions fibre/matrice reste un travail en perspective.

4. Analyse des profils de retrait matriciel à l'échelle fibre/matrice

Dans cette partie, on va essayer de caractériser le retrait matriciel induit par la thermo oxydation toujours à l'échelle fibre/matrice, mais en s'intéressant à l'analyse

des profils de matrice entre deux fibres, dans des échantillons vieillis dans des conditions différentes.

4.1. Premier constat

Les Figure 75 et Figure 76 présentent les profils de retrait matriciel entre deux fibres mesurés dans un échantillon poli sans vieillissement et dans un échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène pour 5h et 10h, respectivement. On peut constater que, pour l'échantillon vierge poli, les profils sont assez réguliers. Au contraire, pour l'échantillon vieilli, des points irréguliers près des fibres apparaissent (« profils secondaires »). L'origine de ces profils n'est pas liée à la méthode de mesures en tant que telle du moment que ces profils secondaires sont absents dans le cas vierge.

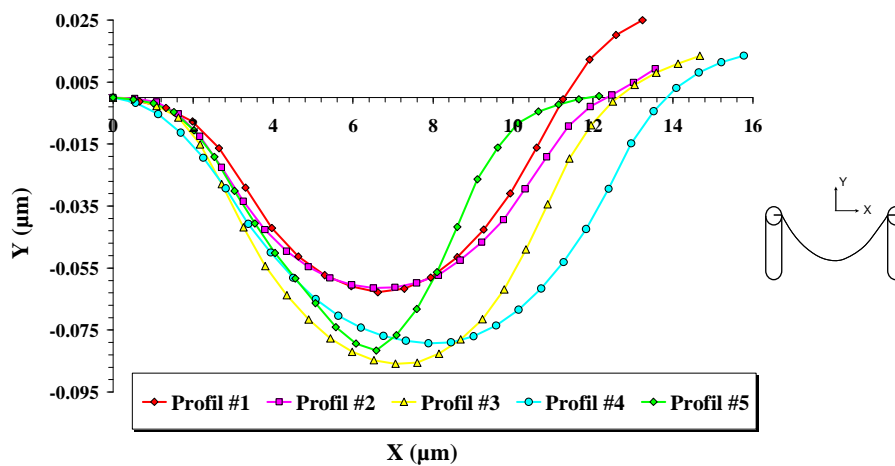


Figure 75: Profils de matrice entre deux fibres extraits dans les échantillons polis sans vieillissement.

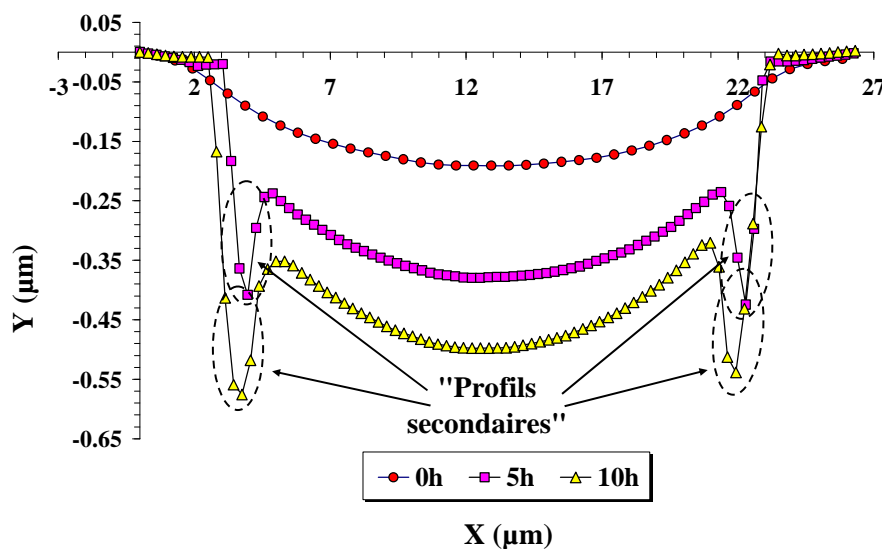


Figure 76: Exemples de profils de matrice entre deux fibres extraits dans l'échantillon vieilli à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène.

Quelle est donc l'origine de ces profils secondaires et comment évoluent ils au cours de vieillissement ?

4.2. Profils secondaires

La caractérisation des profils secondaires et de leur évolution au cours du temps de vieillissement, en fonction de la pression d'oxygène et suivant différentes distances entre fibres peut se faire comme schématiquement indiqué dans la Figure 77.

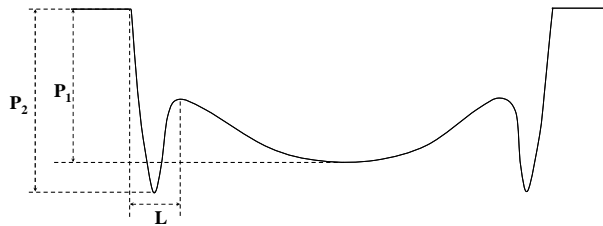


Figure 77: Caractéristiques du profil secondaire.

Dans la Figure 77, P_1 représente la profondeur maximale du retrait matriciel (profil principal) ; P_2 représente la profondeur maximale du profil secondaire et L représente la largeur du profil secondaire.

La Figure 78 présente des mesures de P_2 pour des profils extraits dans des échantillons vieillis sous 1,7 bars et sous 5 bars d'oxygène, respectivement, pour une distance entre fibres de $20\mu\text{m}$ à $30\mu\text{m}$. On peut observer que, pour 5h et 10h, les valeurs de P_2 mesurées dans les deux échantillons ne sont que légèrement différentes. En revanche, pour une durée de vieillissement de 20h, les valeurs de P_2 dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène sont supérieures à celles dans l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène.

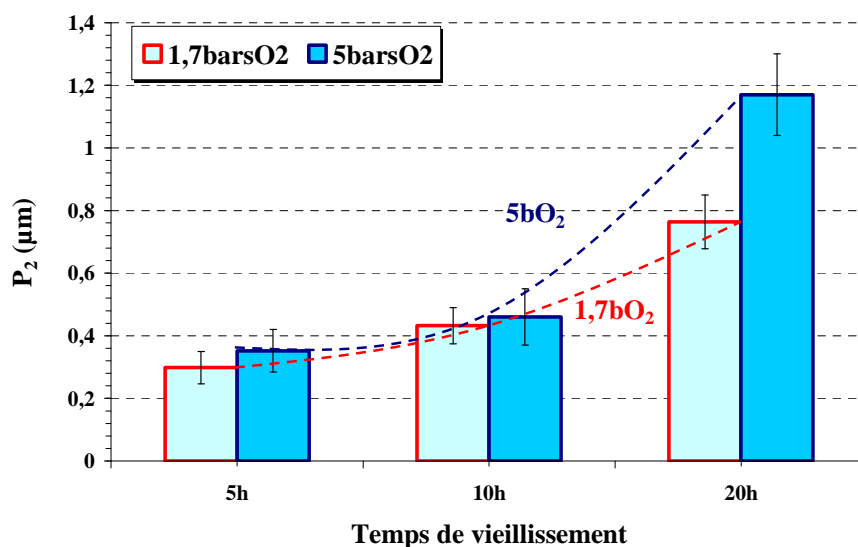


Figure 78: Mesures de la profondeur P_2

Dans la Figure 78, il est montré également que la profondeur P_2 augmente au cours du temps de vieillissement. L'évolution de la profondeur P_2 du profil secondaire au cours du vieillissement confirme que son origine n'est pas liée à une erreur de mesure de la technique MCI.

La présence de profils secondaires indique que le processus d'oxydation à l'interface fibre-matrice est plus rapide que celui dans la matrice seule. Cette augmentation de la vitesse de vieillissement peut être expliquée en faisant recours à trois hypothèses :

- Le coefficient de diffusion d'oxygène dans la zone « interface/interphase » fibre/matrice est plus élevé que celui de la matrice seule,
- Le taux d'oxydation dans la zone « interface/interphase » fibre/matrice est plus élevé que celui de matrice seule,
- La forte concentration de contraintes à l'interface fibre/matrice assiste la diffusion d'oxygène vers le cœur du matériau. Dans ce cas la zone proche de l'interface fibre/matrice serait oxydée à une vitesse plus élevée que la zone de matrice plus éloignée des fibres.

Le manque d'une étude systématique concernant les propriétés de la zone interface/interphase rend la problématique assez complexe.

Nous avons effectué des mesures de la largeur des profils secondaires extraits des échantillons vieillis (sous 1,7 et 5 bars d'oxygène). La Figure 79 présente la distribution des fréquences de largeur des profils secondaires (L) (47 mesures effectuées). On peut noter que cette distribution présente un pic centré dans l'intervalle de $1,5\mu\text{m}$ à $2,5\mu\text{m}$. En rappelant que le diamètre des fibres de carbone est de l'ordre de $6\mu\text{m}$, ces mesures peuvent donner une idée de l'ordre de grandeur de la zone d'interface/interphase fibre/matrice, qui est donc d'environ $2\mu\text{m}$.

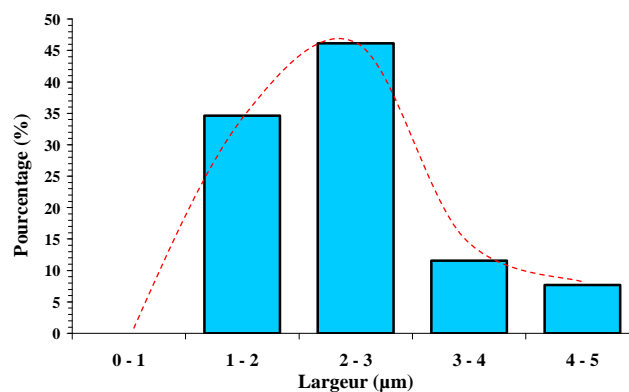


Figure 79: Mesures de largeur (L) du profil secondaire.

La Figure 80 illustre une cartographie MCI d'un échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène 20h. On peut observer des lignes de discontinuité des déplacements à l'interface fibre/matrice visualisées par des « sauts » de couleurs. Si l'on extrait des profils selon des chemins perpendiculaires à ces surfaces, ces profils seront caractérisés par la présence de profils secondaires comme ceux présentés précédemment dans la Figure 76.

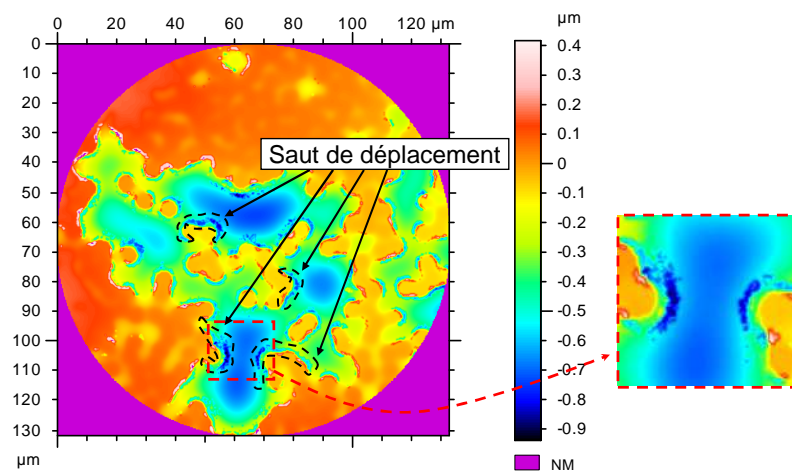


Figure 80: La présence de profils secondaires dans la cartographie MCI.

Il faut noter que ces discontinuités de déplacement se présentent dans les zones particulièrement riches en matrice. Une corrélation entre la présence de discontinuités des déplacements et de décohésion fibre/matrice (Figure 73b) semble exister. Le fait que les profils secondaires soient majoritairement présents dans des zones riches en matrice tend à favoriser l'hypothèse que leur présence soit liée à l'amorçage d'endommagement. Des études plus approfondies sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

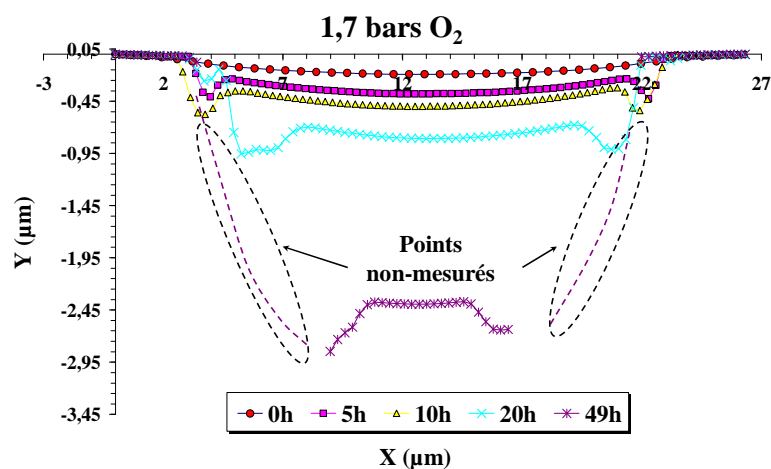


Figure 81: Exemples de profils extraits dans l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène.

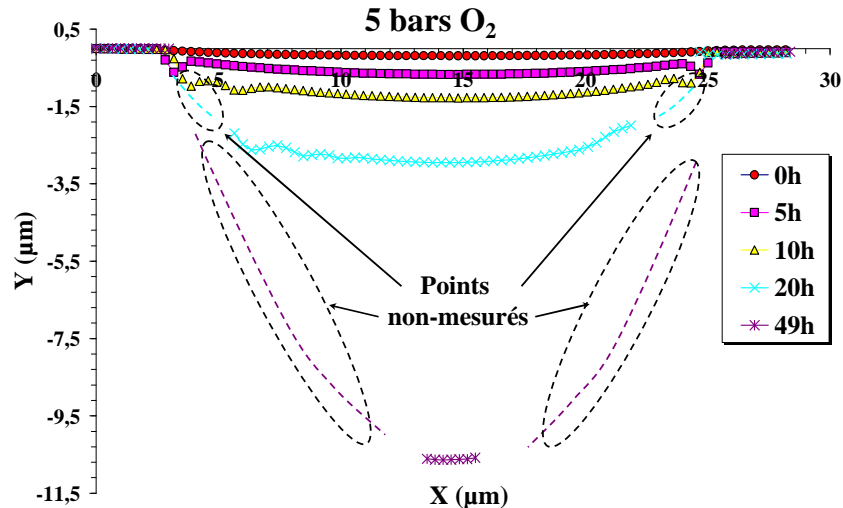


Figure 82: Exemples de profils extraits dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène.

La Figure 81 et la Figure 82 présentent les évolutions au cours du temps des profils extraits des échantillons vieillis à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène, respectivement. Pour le cas du vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène, on peut observer que les profils secondaires évoluent en parallèle avec les profils principaux jusqu'à 20h. A 49h, des points non-mesurés apparaissent à la place des profils secondaires. Ces points non-mesurés pourraient représenter, soit, une zone de fort retrait matriciel, soit, des décohésions fibres/matrice. Quant aux profils mesurés dans les échantillons vieillis sous 5 bars d'oxygène, les points non-mesurés apparaissent dès 20h. Cela est en accord avec les temps d'amorçage des premières décohésions fibre/matrice déduites des observations MEB présentées dans la Figure 68 et Figure 69.

La Figure 83 présente une corrélation qualitative entre les profils secondaires mesurés par MCI et une observation MEB. Cette corrélation n'est pas très évidente, mais l'émergence de profils secondaires à proximité des interfaces fibre/matrice témoigne de la mise en place de mécanismes spécifiques à ces zones, accélération des cinétiques d'oxydation, amorçage et développement d'endommagement.

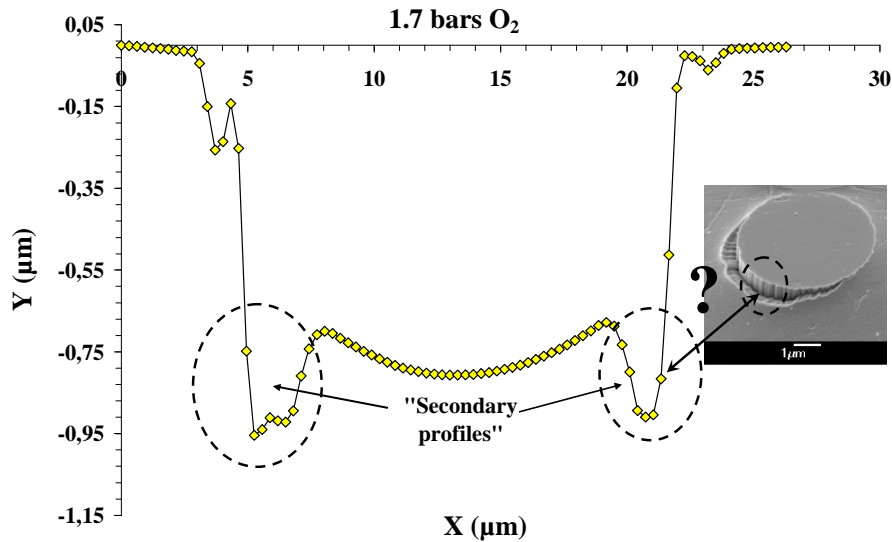


Figure 83: Corrélation entre les profils secondaires mesurés par MCI et les observations MEB de décohésion fibre/matrice.

5. Conclusion de la partie expérimentale

Dans cette partie, les effets de la thermo oxydation sur les composites à l'échelle locale (fibre/matrice) ont été caractérisés à travers des mesures de retrait matriciel par MCI et des observations microscopiques par MEB. Cette étude nous a permis d'étudier l'influence des conditions de vieillissement sur le retrait matriciel. Les résultats montrent que :

- La profondeur maximale de la matrice augmente avec l'augmentation de la distance entre fibres. L'arrangement local du composite (fraction volumique locale de fibres, zones riches en matrice) a une influence très importante sur le retrait matriciel. Pour une même distance entre fibres, des configurations de fibres différentes peuvent donner des niveaux de retrait différents et cette différence augmente en fonction du temps de vieillissement. Cela explique en partie la dispersion des mesures de retrait par MCI.
- La profondeur maximale de retrait matriciel augmente de façon approximativement bi-linéaire en fonction du temps de vieillissement : le changement de pente de ces courbes correspond à l'apparition de décohésions à l'interface fibre/matrice et est lié à l'amorçage de l'endommagement. Des observations MEB confirment cette interprétation.
- Dans cette étude, la pression d'oxygène a été utilisée pour accélérer les essais de vieillissement. L'effet purement mécanique de la pression est négligeable. A première vue, les résultats des essais sous 1,7 bars et sous 5

bars montrent que la pression est un moyen efficace pour accélérer les essais de vieillissement.

- Les observations MEB d'échantillons vieillis montrent que l'amorçage de décohésions fibre/matrice est suivi par la propagation de l'endommagement vers le cœur du matériau, créant des surfaces supplémentaires qui favorisent la pénétration de l'oxygène dans le matériau et accélèrent le processus d'oxydation.
- L'étude de l'état d'endommagement (observations MEB) et des retraits matriciels montre qu'il y a une équivalence de « niveau d'oxydation » entre les échantillons vieillis respectivement: sous air pendant 1000h, sous 1,7 bars d'oxygène pendant 49h et sous 5 bars d'oxygène pendant 20h. Par rapport au vieillissement sous air atmosphérique, des pressions de 1,7 et de 5 bars induisent des accélérations de temps de l'ordre de 20 et 50, respectivement.
- L'analyse des profils de retrait matriciel entre deux fibres révèle que des « profils secondaires » se développent à proximité de l'interface fibre/matrice : cela semble témoigner d'un niveau d'oxydation plus élevé dans ces zones par rapport à la matrice seule.

A ce stade, il est important de comparer les mesures expérimentales avec les simulations numériques d'un modèle numérique chemo-mécanique couplé développé principalement dans [38] et implanté dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS® [46]. Cette confrontation expérimentale/numérique va faire l'objet de la section suivante. Tout d'abord, une introduction générale du modèle numérique est présentée : puis, les mesures expérimentales et les simulations numériques sont comparées pour différentes conditions de vieillissement.

6. Confrontation expérimentale/numérique

6.1. Présentation générale du modèle de calcul du retrait matriciel

Cette partie est consacrée à la description d'un modèle chemo-mécanique couplé de thermo oxydation développé principalement dans [38]. Plus de détails sur le modèle peuvent être trouvés dans [30, 38, 47].

Le composite est modélisé comme un matériau constitué de deux phases : la première correspondant aux fibres, considérée stable thermiquement et chimiquement par rapport à l'oxydation, et une deuxième correspondant à la matrice, dans laquelle le

processus de dégradation chimique va intervenir. Aucune interphase n'est prise en compte dans cette approche. C'est un point très critiquable mais d'un autre coté aucune information sur le comportement à l'oxydation de cette interphase n'a été réalisée à ce jour. Le modèle a été construit de la manière la plus déterministe possible, en se plaçant dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [48] et en limitant le recours à la phénoménologie. Ce modèle intègre le schéma mécanistique développé par Colin et al. (voir, par exemple, [14]) qui permet d'obtenir l'évolution de chaque espèce chimique localement et à tout instant et qui prend en compte le couplage chimie - diffusion. Les équations d'évolution des concentrations qui régissent le phénomène se présentent sous la forme simplifiée du système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[O_2]}{dt} &= -k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 + D_{O_2} \text{divgrad}[O_2] \\
 \frac{d[POOH]}{dt} &= k_3[PH][PO_2^\bullet] - k_1[POOH] \\
 \frac{d[PH]}{dt} &= -k_3[PH][PO_2^\bullet] - \gamma k_1[POOH] \\
 \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} &= k_2[O_2][P^\bullet] - k_3[PH][PO_2^\bullet] - k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] - 2k_6[PO_2^\bullet]^2 \\
 \frac{d[P^\bullet]}{dt} &= 2k_1[POOH] - k_2[O_2][P^\bullet] + k_3[PH][PO_2^\bullet] - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet]
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4}$$

Les paramètres k_1 à k_6 sont des constantes chimiques, D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène. Le schéma complet identifie des espèces chimiques différentes : POOH, PH, O_2 , P^\bullet , PO_2^\bullet (le symbole $^\bullet$ représente les radicaux libres), H_2O , des volatiles V, plus trois espèces de produits non réactifs. Les volatiles sont des espèces supposées comme extrêmement mobiles (diffusion très rapide), et chimiquement neutres. La première équation du système (Eq. 4) donne l'évolution locale de la concentration en oxygène dans le polymère (notée $[O_2]$), due à la fois à la réaction chimique et à la diffusion de l'espèce. Le système (Eq. 4) peut être résolu numériquement en rajoutant les conditions initiales et aux limites appropriées. En particulier, sur les bords libres en contact avec l'air atmosphérique, la concentration d'oxygène, $[O_2]_s$, suit la loi de Henry pour des valeurs de pression modérées (< 1 bar) :

$$[O_2]_s = S.p \quad (\text{Eq. 5})$$

ou S est le coefficient de solubilité. Il a été montré expérimentalement [44] que - pour des valeurs de pressions élevées (> 1 bar) - une loi de type « dual mode » peut être employée :

$$[O_2]_s = k_d p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (\text{Eq. 6})$$

dans laquelle k_d est un paramètre de type « solubilité », C_H et b sont deux paramètres phénoménologiques liés à un comportement de type Langmuir : dans cette étude $k_d = 0.03001 \text{ mol l}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, $C_H = 0.0003 \text{ mol l}^{-1}$ et $b = 0.848 \text{ bar}^{-1}$.

La réaction - diffusion d'oxygène est normalement caractérisée par un paramètre global, la concentration des produits d'oxydation, défini par :

$$Q(x, y, z, t) = \int_0^t \frac{d[O_2]}{d\tau} d\tau \quad (\text{Eq. 7})$$

Le tenseur de déformation volumique d'origine chimique généré par le départ des volatiles est calculé à partir de l'avancement local de la réaction chimique et il est donné par [4]:

$$\mathbf{E}^{SH} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \mathbf{I} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \left(M_{O_2} \frac{d[O_2]}{dt} - M_{H_2O} \frac{d[H_2O]}{dt} - M_V \frac{d[V]}{dt} \right)$$

avec \mathbf{I} le tenseur identité, m la masse et ρ la densité du matériau à l'instant t , l'indice « 0 » faisant référence à l'état initial et M_x la masse molaire du component X . Du point de vue mécanique, la résine suit une loi constitutive viscoélastique non linéaire décrite par un modèle très proche de celui proposé par Cunaat [49]:

$$\text{Tr} \mathbf{S} = 3K_v \text{Tr} \mathbf{E} - 3K_v \text{Tr} \mathbf{E}^{TH} - 3K_v \text{Tr} \mathbf{E}^{SH} - 3 \sum_{j=1}^n K_j \mathbf{Z}_j^{\text{trE}} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\mathbf{S}^d = 2G_v \mathbf{E}^d - 2 \sum_{j=1}^m G_j \mathbf{Z}_j^{\text{E}^d} \quad (\text{Eq. 10})$$

avec

$$K_j = p_j^K K_R \text{ et } G_j = p_j^G G_R$$

$$\sum_{j=1}^n p_j^K = 1 \text{ et } \sum_{j=1}^m p_j^G = 1$$

où \mathbf{S} est le tenseur des contraintes, \mathbf{E} le tenseur des déformations, l'indice « d » faisant référence à la partie déviatorique du tenseur correspondant, \mathbf{E}^{TH} est le tenseur des déformations d'origine thermique. Les « j » variables internes de viscosité sont notées z_j^{trE} pour la partie sphérique et \mathbf{Z}_j^{Ed} pour la partie déviatorique (z_∞^{trE} et $\mathbf{Z}_\infty^{\text{Ed}}$ étant les valeurs correspondant à l'équilibre). Afin d'appréhender le spectre de relaxation, cinquante variables sont prises en compte chacune avec un temps de relaxation spécifique, τ_j^{trE} et τ_j^{Ed} , respectivement temps distribués sur plusieurs décades. Les poids p_j^K et p_j^G de la distribution, associés à chaque temps caractéristique, suivent une loi proche de celle proposée par Cunat [49]. L'évolution des variables internes est régie par une équation différentielle du type :

$$\frac{dz_j^{\text{trE}}}{dt} = \frac{1}{a_s(T)\tau_j^{\text{trE}}} (z_j^{\text{trE}} - z_\infty^{\text{trE}}) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\frac{d\mathbf{Z}_j^{\text{Ed}}}{dt} = \frac{1}{a_s(T)\tau_j^{\text{Ed}}} (\mathbf{Z}_j^{\text{Ed}} - \mathbf{Z}_\infty^{\text{Ed}}) \quad (\text{Eq. 12})$$

Les paramètres du modèle sont les modules vitreux et relaxés K_v, K_R, G_v, G_R un coefficient de la loi de distribution et les fonctions de décalage en température $a_s(T)$ et $a_d(T)$ ainsi que la plage temporelle des spectres de relaxation (temps maximal et nombre de décades). Cette loi a été identifiée par des essais de fluage en traction à 150°C réalisés sur des éprouvettes de résine pure non oxydée [38, 47]. Dans cette loi les couplages avec la thermique apparaissent au travers des fonctions de décalage en température $a_s(T)$ et $a_d(T)$ (dans les (Eq. 11) et (Eq. 12)), ainsi qu'à travers le tenseur de déformation d'origine thermique \mathbf{E}^{TH} (dans l'(Eq. 9)), déterminé à partir du coefficient de dilatation thermique de la résine). Le couplage avec la chimie est pris en compte, dans l'(Eq. 9), à travers le terme de déformation volumique d'origine chimique, \mathbf{E}^{SH} , calculé par l'(Eq. 7). L'effet de l'oxydation sur le comportement visqueux est très difficile à caractériser, et même si le fluage est appréhendé à travers des essais d'ultra-micro indentation (UMI), la reproductibilité n'est pas suffisante pour s'appuyer aujourd'hui sur ces mesures expérimentales pour bâtir un modèle. Cela sous entend aussi qu'en première approximation les paramètres de viscosité sont constants avec le degré d'oxydation. Pour prendre en compte l'impact de l'oxydation, nous avons alors considéré dans un premier temps que l'évolution des propriétés vitreuses du modèle suit la même loi que celle du module de rigidité local (EIT) de la résine en fonction de la concentration en produits d'oxydation Q , (Eq. 12), identifié à partir des

essais d'UMI (plus de détails dans [38]). Avec l'hypothèse supplémentaire que le module de compressibilité est très peu influencé par l'oxydation [22] (et qui justifie d'ailleurs la décomposition des déformations/contraintes en une partie sphérique et partie une déviatorique, (Eq. 9)(Eq. 10)) le seul module de cisaillement, G_v , est fonction de Q [47]. Voici les expressions explicites des modules de Young, E_v , et du coefficient de Poisson, ν_v , en fonction de Q .

$$E_v(Q) = 4422 - 1179 * \exp(-0,48 * Q) \text{ (Mpa)}$$

$$\nu_v(Q) = \frac{1}{2} - \frac{4422 - 1179 * \exp(-0,48 * Q)}{19662}$$

(Eq. 13)

Plus de détails concernant la construction du modèle numérique peuvent être trouvés dans [30, 47].

La Figure 84 schématise les interactions et les couplages pris en compte dans le modèle chémo – diffusio - mécanique.

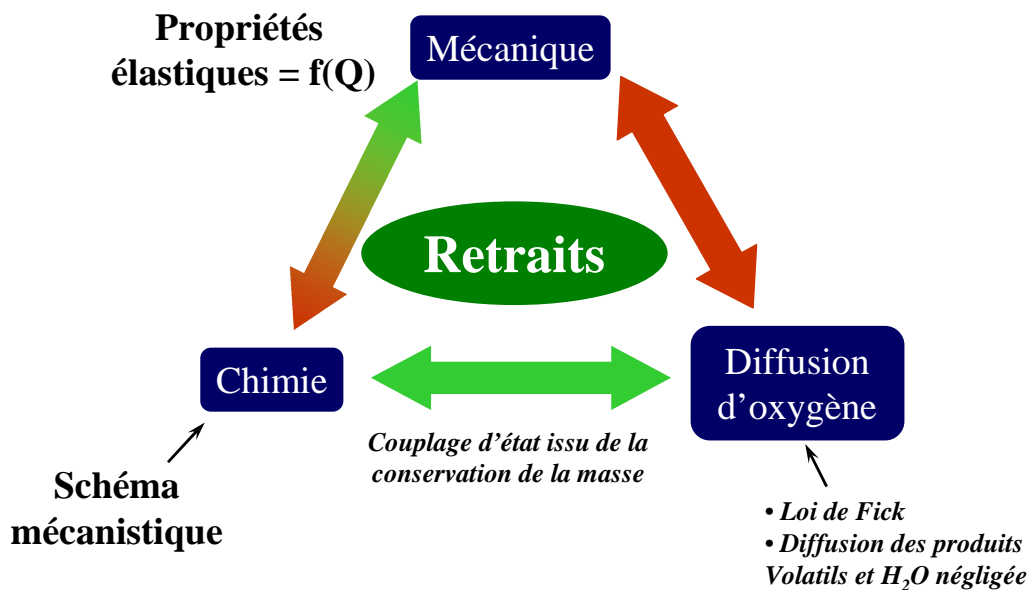


Figure 84: Schéma décrivant les interactions entre les différents phénomènes et le couplage chémo - diffusio - mécanique.

Il faut noter qu'il s'agit d'un modèle *faiblement* couplé, dans lequel les équations de la chimie ne sont pas affectées par les champs mécaniques. Une étude complète concernant le couplage chimie-mécanique *fort* a été effectuée dans [50].

Les résultats expérimentaux sur des éprouvettes en matériau polymère 977-2 (le même que celui utilisé dans cette étude) montrent que l'effet de la mécanique sur le processus de réaction diffusion est du second ordre.

Ce modèle a été implanté dans le code de calcul d'ABAQUS® à partir un élément spécifique ayant les caractéristiques suivantes [38]:

- Tridimensionnel, hexaédrique
- Quatre degrés de liberté : 3 déplacements et 1 concentration (oxygène)
- Biquadratique en déplacement et concentration
- 20 nœuds, 27 points d'intégration
- Contient des variables internes associées à chaque nœud, dont toutes les concentrations des espèces chimiques nécessaires à la résolution locale du système différentiel associé au schéma mécanistique, ainsi que les variables internes du modèle viscoélastique.

Voici une représentation schématique de l'élément fini détaillé ci-dessus :

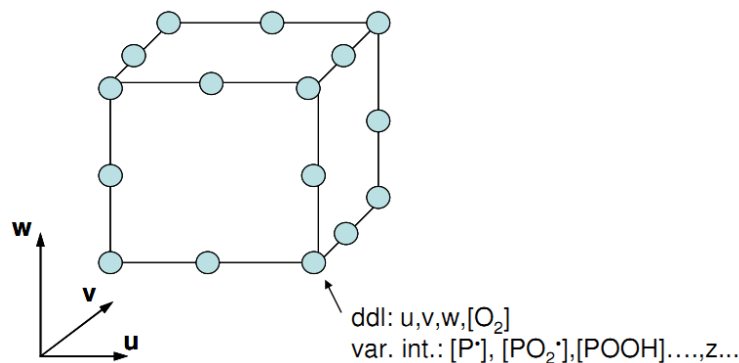


Figure 85 : Représentation schématique de l'élément fini développé dans [38].

Cet élément fini a été appliqué en premier lieu sur une structure simple : un composite régulier à répartition de fibres carrée à travers d'une cellule élémentaires (Figure 86)

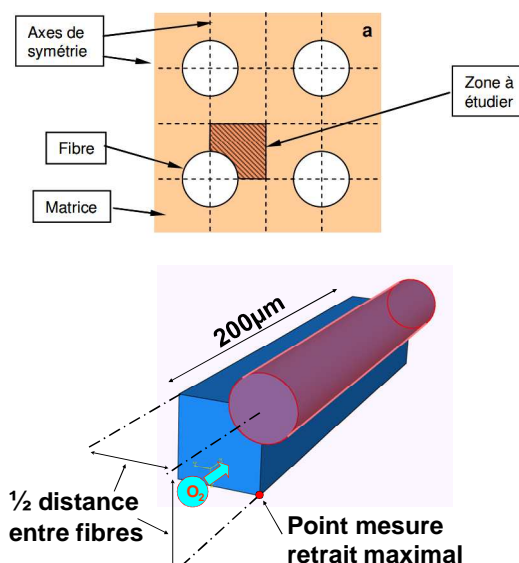


Figure 86: Cellule élémentaire servant à calculer le retrait matriciel.

Une technique de simplification a été utilisée pour éviter les inconvénients concernant les manipulations dans la construction du modèle et dans l'exploitation des résultats. Cette technique [38] consiste à utiliser au maximum les sous-routines spécifiques proposées par ABAQUS® pour modifier de manière ponctuelle la matrice tangente, le vecteur résidu, ou la loi de comportement du matériau. Les variables internes ont été prises en compte à travers des STATEV (19 au total), utilisables à partir de toutes les sous-routines d'ABAQUS® et permettant de créer une interdépendance entre les différentes fonctionnalités du logiciel. L'élément fini utilisé est le C3D20T, contenant 20 nœuds, quadratique en déplacement et linéaire en température.

Les sous-routines utilisées sont listées ci-dessous [38]:

- UEXPAN : permet de gérer les déformations de retrait (de nature chimique, par exemple) en donnant l'incrément de déformation correspondant à l'étape de calcul en cours, ainsi que la valeur de la variation d'incrément de déformation relative à un incrément de concentration.
- HETVAL : permet de définir un flux massique (positif ou négatif) local, dans le cas spécifique le flux correspondant à la quantité d'oxygène consommée par la réaction chimique durant l'incrément temporel en cours de calcul. De même que UEXPAN, cette sous-routine nécessite la définition de l'incrément de flux massique ainsi que sa variation par rapport à un incrément de concentration.
- USDFLD : permet de définir des variables additionnelles (FIELD) en chaque point d'intégration intervenant dans l'écriture de la loi de comportement du matériau. Dans notre cas, cette sous-routine va permettre de moduler la valeur du module élastique en fonction du degré d'oxydation, la variable correspondante étant la concentration en produits d'oxydation.
- KOXYD : cette sous-routine – développée spécifiquement dans [38] - permet d'effectuer la simulation de la réaction chimique globale, mettre à jour les variables internes (STATEV) et alimenter les procédures décrites ci-dessus.

6.2. Confrontation entre les mesures expérimentales et le calcul numérique de retrait

Dans cette partie, le retrait matriciel va être calculé à l'aide du modèle numérique implémenté sur une cellule élémentaire (Figure 86).

6.2.1. L'état initial

L'état initial de l'échantillon composite – le retrait initial de la matrice au niveau local (microscopique) - est déterminé par son histoire thermomécanique, qui comprend une phase de fabrication (réticulation de la résine à haute température, refroidissement à la température ambiante) – qui introduit un état des déformations et des contraintes résiduelles de cuisson - et toutes les phases de polissage mécanique – qui introduisent un état de contraintes supplémentaires, assez difficiles à modéliser. La simulation de l'état initial est donc très complexe.

Dans cette étude, l'état initial de l'échantillon (le retrait initial de la matrice au niveau local (microscopique)) est modélisé à travers l'emploi de déformations « inélastiques » - n'affectant que la matrice. Ces déformations sont calculées à partir d'un chargement thermique équivalent – simulant un refroidissement fictif du matériau – en employant une loi de comportement purement élastique et des propriétés matérielles indépendantes de la température : la déformation inélastique d'origine thermique équivalente est prise en compte directement dans la subroutine UEXPAN. Le but de ce calcul est d'obtenir numériquement un niveau de retrait proche de la valeur mesurée expérimentalement.

La Figure 87 montre la confrontation des résultats obtenus par MCI pour le cas de l'échantillon non vieilli et la simulation numérique avec différentes valeurs de déformations inélastiques équivalentes : $\epsilon_{eq} = 0,0020$; $\epsilon_{eq} = 0,0038$ et $\epsilon_{eq} = 0,0076$. On peut noter que la courbe numérique la plus proche à l'expérience est celle obtenue avec $\epsilon_{eq} = 0,0020$. On peut observer que la simulation numérique reproduit correctement l'état initial de l'échantillon, pour toute valeur de distance entre fibres. Cette valeur de ϵ_{eq} sera utilisée par la suite de cette étude pour caractériser l'état de retrait initial.

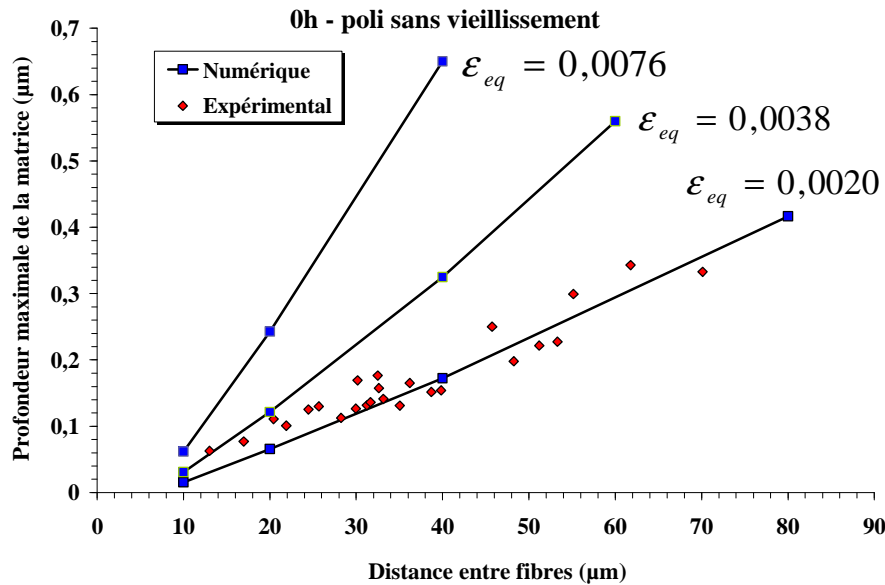


Figure 87: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques en utilisant des déformations inélastiques équivalentes : $\epsilon_{eq} = 0,0020$; $\epsilon_{eq} = 0,0038$ et $\epsilon_{eq} = 0,0076$: cas d'un échantillon non oxydé.

6.2.2. Vieillessement sous air atmosphérique

La Figure 88 et la Figure 90 présentent la confrontation des résultats obtenus par MCI et la simulation numérique pour le cas des échantillons vieillis sous air atmosphérique 192h et 1000h, respectivement.

Pour le cas de l'échantillon vieillis 192h [38, 47], on peut constater qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques. Le modèle prédit correctement l'augmentation de la profondeur maximale de retrait matriciel avec la distance entre fibres : cela correspond à une augmentation significative des contraintes moyennes à l'interface fibre/matrice [47] en fonction de la distance entre fibres et explique la tendance des zones riches en matrice (grandes distances entre fibres, faible fraction volumique) à développer plus d'endommagement local sous la forme de décohésions fibre/matrice.

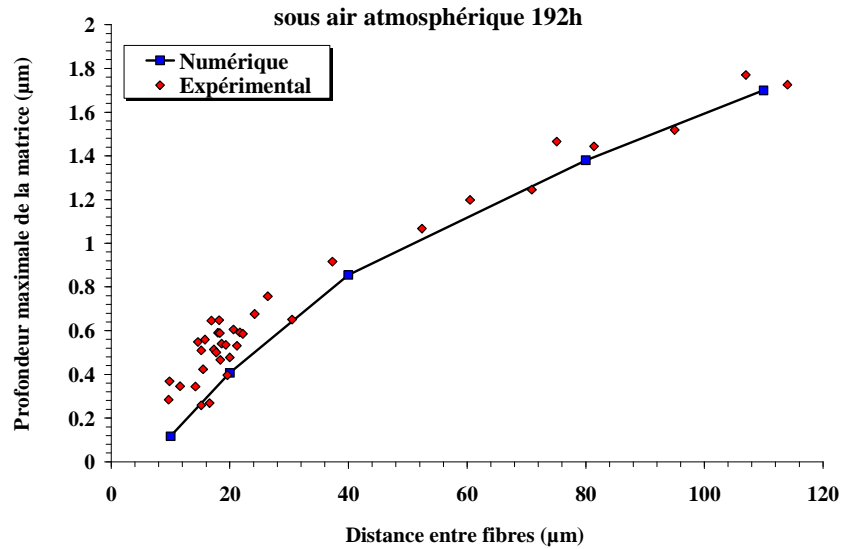


Figure 88: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chémo-diffuso-mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 192h.

La Figure 89 illustre la comparaison des profils de retrait obtenus par mesure MCI et par la simulation numérique pour une distance entre fibres de l'ordre de 20µm. On peut observer que les deux profils (expérimental et numérique) sont comparables, qualitativement et quantitativement.

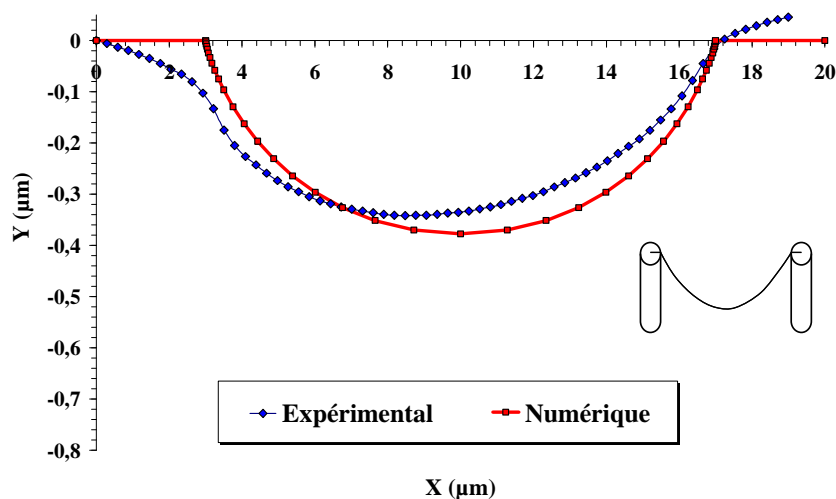


Figure 89: Comparaison entre les profils de retraits matriciels mesurés par MCI et simulés numériquement : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 192h pour une distance entre fibre de l'ordre de 20µm.

Dans le cas de l'échantillon vieilli 1000h (Figure 90) le bon accord entre expérience et simulation numérique n'est obtenu que pour les faibles valeurs de distance entre fibres (moins de 20µm). Pour une grande distance entre fibres (>40µm) la simulation numérique prédit des valeurs de retrait matriciel inférieures à celles de

l'expérience. Pour ce temps de vieillissement, l'écart peut être expliqué par l'apparition de décohésions fibre/matrice dans l'échantillon, déjà mise en évidence expérimentalement dans la section 3.3. En effet, la présence de décohésions au niveau de l'interface fibre/matrice tend à amplifier le retrait de la matrice et à accélérer le processus d'oxydation (plus de surface de polymère exposée à l'environnement). Ces deux aspects du phénomène ne sont pas pris en compte par le modèle numérique, caractérisé par une interface fibre/matrice parfaite, sans décohésion. En support de cette hypothèse, il faut noter que l'écart maximal entre les simulations numériques et les mesures expérimentales, pour une distance entre fibres de $40\mu\text{m}$, est d'environ $1,5\mu\text{m}$, c'est-à-dire, du même ordre de grandeur que les longueurs des décohésion observées dans un échantillon vieilli sous air atmosphérique pendant 1000h (le diamètre de la fibre étant de l'ordre de $5\mu\text{m}$).

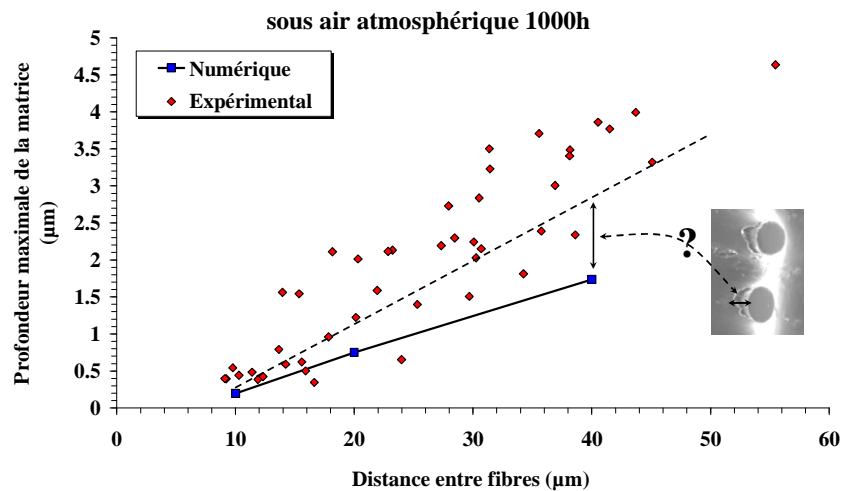


Figure 90: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chémo-diffuso-mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 1000h.

Dans ABAQUS® la rupture de l'interface entre deux matériaux peut être modélisée à l'aide d'éléments cohésifs. Pourtant, ce type de modélisation nécessite une connaissance approfondie des propriétés mécaniques et à rupture des interfaces. Ces propriétés sont très peu documentées dans la littérature. En outre, ce type de modélisation nécessite un maillage très fin ce qui rend le calcul très lourd, surtout en présence de couplages chémo – diffuso - mécaniques assez complexes.

Dans le but d'optimiser le temps de calcul, dans un premier temps on va essayer de prendre en compte l'effet des décohésions à l'interface fibre/matrice à travers des simulations purement élastiques.

Suivant une procédure similaire à celle employée pour la simulation de l'état initial, on va d'abord identifier une déformation inélastique équivalente, ϵ_{eq} , capable de simuler un champ de déformations proche de celui obtenu par le modèle chémo – diffusio - mécanique complet. Ensuite, la décohésion fibre/matrice est simplement représentée par une condition aux limites « libre » (sans contact) au niveau à l'interface fibre/matrice (Figure 91).

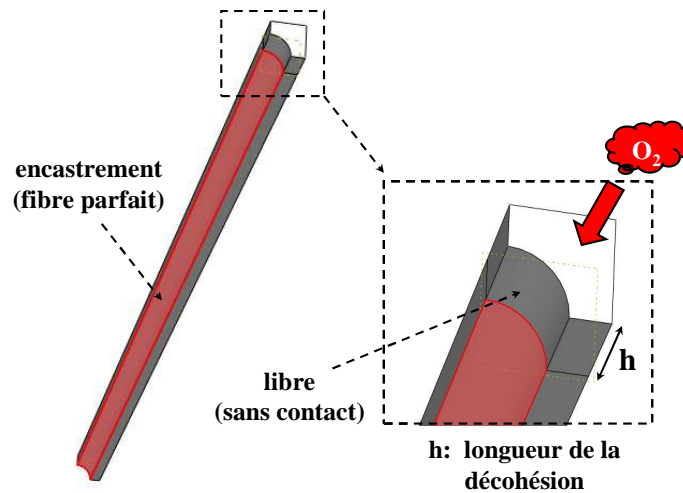


Figure 91: Conditions aux limites pour la simulation du modèle simplifié prenant en compte la décohésion à l'interface fibre/matrice.

La Figure 92 illustre la comparaison entre les simulations de retrait matriciel issues du modèle chémo – diffusio - mécanique complet et celles du modèle simplifié en utilisant une valeur de la déformation inélastique équivalente $\epsilon_{eq} = 0,0228$ et en pointillé la courbe de tendance des mesures expérimentales.

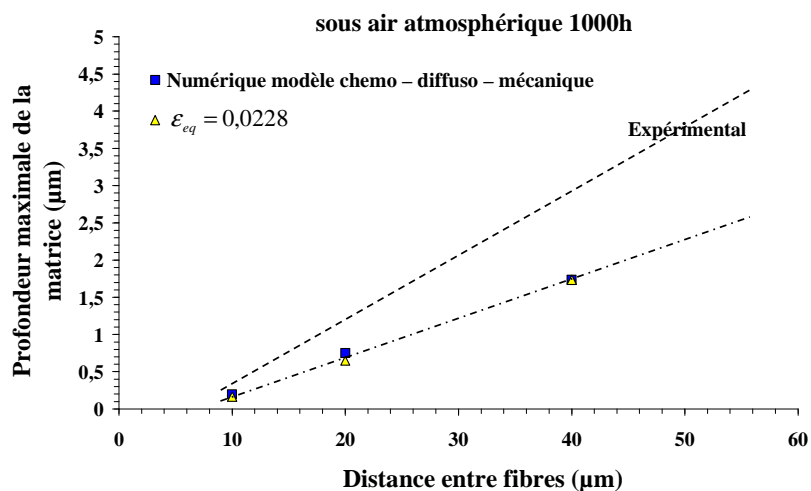


Figure 92: Comparaison entre les simulations du modèle chémo – diffusio - mécanique complet et celles du modèle simplifié prenant en compte des déformations inélastiques équivalentes $\epsilon_{eq} = 0,0228$.

On peut constater que, avec une $\epsilon_{eq} = 0,0228$, une simple dilatation inélastique est capable de reproduire un champ de déplacement équivalent à celui induit par la simulation complète du processus d'oxydation, dans la plage de valeurs de distance entre fibres considérée. On note que l'évolution de la profondeur maximale de retrait matriciel en fonction de la distance entre fibre est reproduite correctement.

La Figure 93 présente les calculs de retraits matriciels pour différentes longueurs de décohésion à l'interface fibre/matrice ($h = 0$ à $h = 30\mu\text{m}$). D'abord, on note que les valeurs de profondeur maximale de retrait matriciel calculées en prenant en compte dans le calcul la décohésion à l'interface fibre/matrice sont plus importantes que celles calculées en considérant une interface parfaite ($h = 0$). De plus, l'augmentation de retrait matriciel due à la décohésion de l'interface est à peu près indépendante de la distance entre fibres ; les courbes de différentes valeurs de h sont presque parallèles et ont une même tendance d'augmentation avec la distance entre fibres.

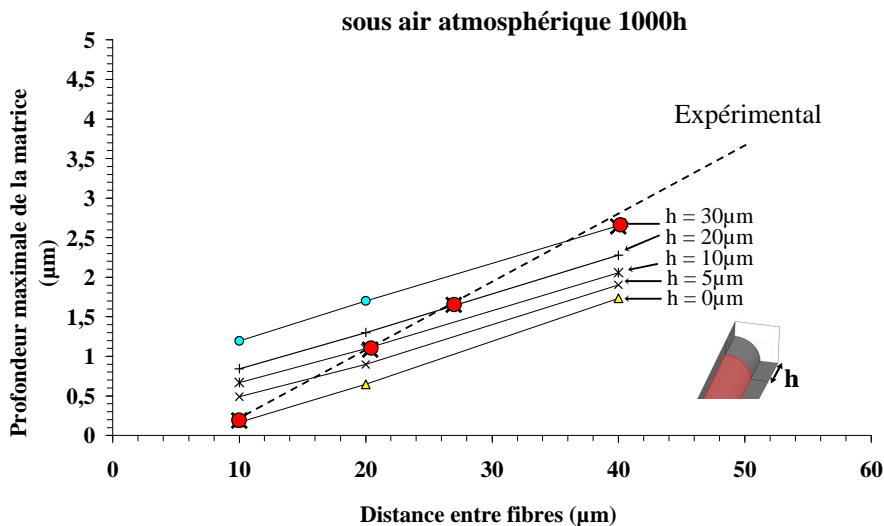


Figure 93: Simulations de retraits matriciels pour différentes longueurs de décohésion à l'interface fibre/matrice.

Si on compare (Figure 93) les valeurs de profondeurs maximales calculées en prenant en compte les décohésions aux valeurs expérimentales « moyennes » (trait pointillé sur la Figure 93), on constate que les résultats expérimentaux sont correctement simulés en considérant une longueur de décohésion h environ $10\mu\text{m}$ pour une distance entre fibres de $20\mu\text{m}$ et h environ $30\mu\text{m}$ pour une distance entre fibres de $40\mu\text{m}$. L'ordre de grandeur de ces longueurs de décohésion calculées est en bon accord avec les observations MEB sur échantillons vieillis sous air atmosphérique pendant 1000h (Section 3.3). Les résultats des simulations montrent que le niveau d'endommagement développé à l'interface fibre/matrice augmente avec la distance

entre fibres : ce constat est difficile à valider expérimentalement, la longueur exacte de la décohésion à l'interface fibre/matrice étant difficile à quantifier sous MEB.

Détermination du taux de restitution critique de décohésion fibre/matrice

La détermination du niveau des contraintes critiques de décohésion à l'interface fibre/matrice est difficile à établir car cette interface est le siège d'une singularité des contraintes due à la présence d'un bord libre [47]. Le problème peut être abordé en utilisant les outils de la mécanique de la rupture et la notion de taux de restitution d'énergie : si le taux de restitution d'énergie « de décohésion » calculé, G_d est égal (ou supérieur) à une valeur critique G_{dc} une décohésion au niveau de l'interface fibre/matrice aura lieu.

Le premier problème à résoudre consiste à calculer le taux de restitution d'énergie de décohésion, G_d correspondant à une longueur de décohésion, h , donnée. Ce calcul peut être abordé à travers la formule (Eq. 14) :

$$G_d = - \frac{\Delta E}{\Delta A} \quad (\text{Eq. 14})$$

Où ΔE est la différence entre l'énergie élastique d'un modèle avec une décohésion de longueur $h \neq 0$ et celle d'un modèle sans décohésion, $h = 0$; ΔA représente la surface totale de la décohésion.

La Figure 94 illustre l'évolution du *taux de restitution d'énergie* G_d en fonction de la longueur de décohésion pour trois gammes de distances entre fibres 10 μm , 20 μm et 40 μm . Une extrapolation des courbes pour h tendant vers zéro nous permet de calculer approximativement $G_d (h = 0)$ correspondant à l'apparition de la décohésion.

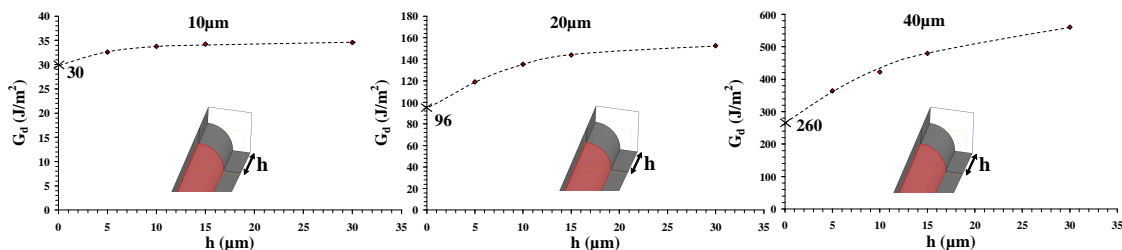


Figure 94: Evolution du taux de restitution d'énergie de décohésion en fonction de la longueur de la décohésion.

La Figure 95 montre l'évolution de $G_d (h = 0)$ en fonction de la distance entre fibres. On note que $G_d (h = 0)$ augmente avec la distance entre fibres. Cela veut dire que plus la distance entre fibres est grande, plus tôt la décohésion fibre/matrice va apparaître, si on fait l'hypothèse que le taux de restitution d'énergie critique du matériau à l'interface fibre/matrice, G_{dc} , est le même quelque soit la distance entre fibres. Ce dernier résultat est en accord (qualitatif) avec les observations expérimentales contenues dans la section 3.4.

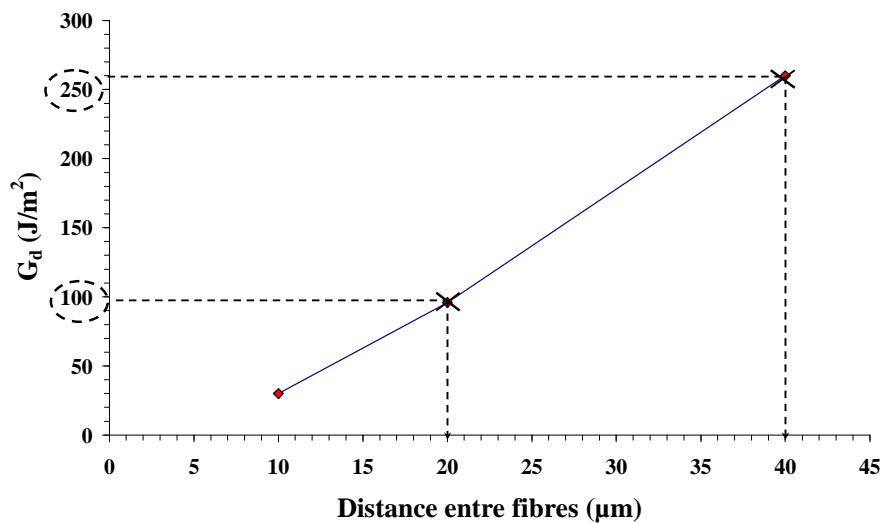


Figure 95: Evolution de l'énergie critique locale en fonction de la distance entre fibres.

L'identification de G_{dc} est difficile car, pour un temps de vieillissement de 1000h, on n'est pas capable de détecter précisément une configuration à l'amorçage de la décohésion.

Toutefois, si on se borne à des valeurs de distance entre fibres comprises entre 20 µm et 40µm qui ont déjà développé de l'endommagement, la valeur de G_{dc} identifiée est comprise entre 100 et 250 J/m². Cette identification – assez imprécise – nous donne toutefois un ordre de grandeur de G_{dc} .

Dans la littérature il n'y a pas des valeurs expérimentales de G_{dc} pour des matériaux vieillis similaires à ceux utilisés dans cette étude. En revanche, pour des matériaux composites carbone-époxy non vieillis, les valeurs de littérature des G_{dc} correspondant à l'amorçage de la décohésion fibre/matrice dans, identifiées à travers des essais de type « pull-out » ou « push-out », sont très variables et selon les auteurs

peuvent se situer entre 50 et 1000 J/m² (voir, par exemple, [51]). Cette variabilité peut être expliquée par :

- La variabilité des propriétés de l'interface/interphase selon le traitement de surface des fibres [52].
- La sensibilité des valeurs identifiées aux techniques utilisées [53, 54].

Ce modèle n'est pas approprié pour des valeurs de h élevées, car il néglige tous les phénomènes de réaction-diffusion d'oxygène à travers les nouvelles surfaces créées par l'endommagement : toutefois - pour h tendant vers zéro (pas d'endommagement) - ses approximations sont acceptables.

6.2.3. Vieillessement sous pression d'oxygène

A ce stade, il est intéressant de comparer les résultats des simulations numériques aux mesures expérimentales pour le cas de vieillissement sous pression d'oxygène. Dans ces simulations, une loi de sorption de type dual-mode (voir [55] par exemple) a été identifiée et utilisée (voir plus de détails dans [38, 44]). Les valeurs de concentration d'oxygène au bord pour les simulations sous 1,7 bars et sous 5 bars – calculées à travers un modèle de sorption de type « dual-mode » (Eq. 6) - sont de 0,0202 (mol/L) et 0,0288 (mol/L), respectivement.

La Figure 96 présente la comparaison entre les évolutions de la profondeur maximale en fonction du temps de vieillissement mesurées expérimentalement et simulées numériquement pour le cas de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène et pour une distance entre fibres de 20 μ m. On peut observer que la profondeur maximale du retrait matriciel mesuré expérimentalement augmente avec le temps de vieillissement dès les premières heures du conditionnement. En revanche, dans la simulation numérique, la profondeur du retrait matriciel n'augmente avec le temps de vieillissement qu'à partir de dix heures environ. De plus, on constate des écarts très importants entre les valeurs expérimentales et les simulations numériques, qui s'amplifient lorsque le temps de vieillissement augmente.

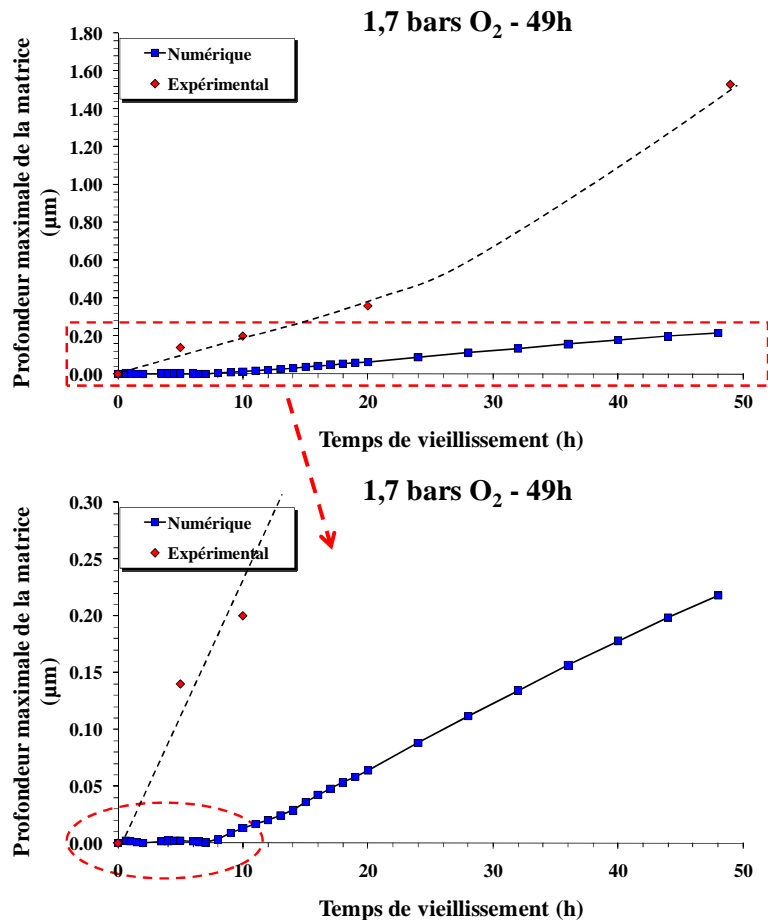


Figure 96: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement pour le cas de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène et pour une distance entre fibres de 20 μm : mesures expérimentales et simulations numériques.

Par rapport aux simulations sous air atmosphérique, dans le cas de thermo-oxxydation sous pression d'oxygène, le modèle chémo – diffusio - mécanique emploie les mêmes paramètres matériaux, sauf la concentration d'oxygène à la surface dont la valeur dépend de la loi de sorption utilisée.

En outre il faut noter qu'aucune interphase n'est prise en compte dans cette approche, bien que des travaux récents aient montré que la présence du carbone peut influencer le processus de réaction chimique dans le voisinage des fibres [27] : cet effet pourrait être encore plus marqué en présence de pressions d'oxygène élevées.

Les écarts observés (Figure 96) pourraient être liées à la présence des profils de retrait « secondaires » déjà mis en évidence expérimentalement dans la section 4.2: la Figure 97 montre qu'il y a des profils secondaires situés à l'interface fibre/matrice. Les profils secondaires témoignent de taux d'oxydation élevés au niveau des zones

d'interphase et à l'interface fibre/matrice, ce qui n'est pas encore pris en compte dans le modèle numérique.

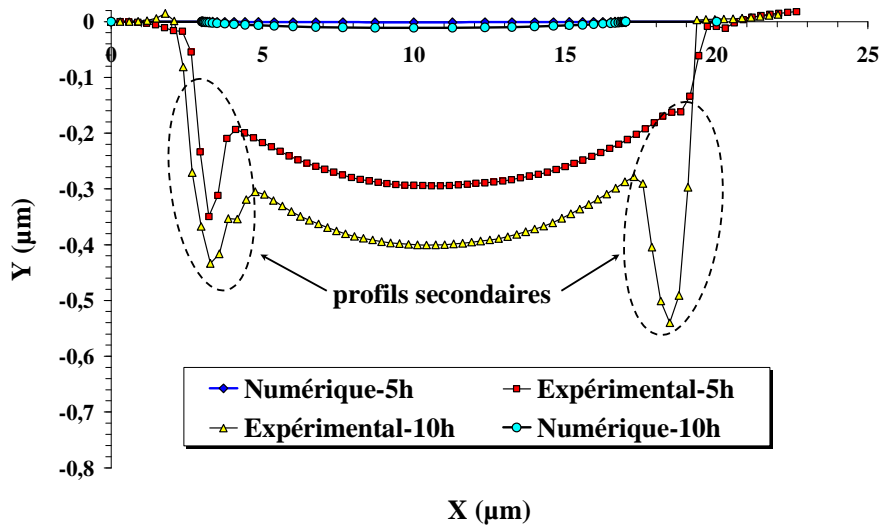


Figure 97: Profils de retrait matriciel mesurés expérimentalement par MCI et simulés numériquement pour le cas de vieillissement sous 1,7bar O₂ pour une distance entre fibres d'environ 22µm.

La Figure 98 illustre la comparaison des évolutions de la profondeur maximale de la matrice obtenues par la simulation numérique et par mesures MCI pour des échantillons vieillis sous 1,7bar d'oxygène pendant des temps courts, 5h et 10h, avant l'apparition de toute forme d'endommagement.

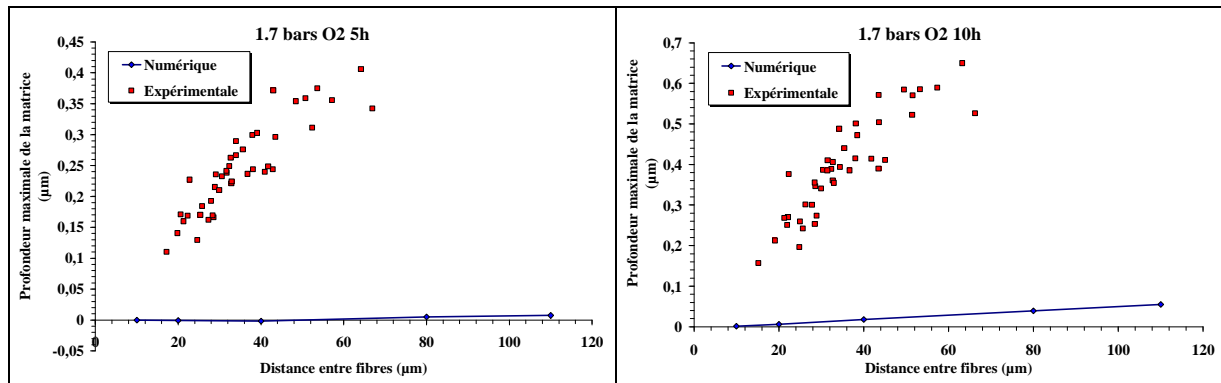


Figure 98: Comparaison des résultats obtenus par des mesures MCI et de la simulation numérique, vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène pour: a) 5h et b) 10h.

Ces comparaisons montrent que, malgré l'absence d'endommagement, la différence importante entre les mesures expérimentales et les simulations numériques est importante. Encore une fois la présence des profils secondaires des les premiers temps du conditionnement pourrait peut-être expliquer les différences observées, même pour les temps courts.

Les Figure 99 et Figure 100 représentent la comparaison entre les résultats obtenus par des mesures MCI et les simulations numériques du modèle chemo – diffusio - mécanique pour le cas de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène 49h et sous 5 bars d'oxygène 49h, respectivement. On peut noter qu'une grande différence existe entre ces deux résultats. Les simulations numériques sont largement au dessous des points expérimentaux (3 μm dans le cas de vieilli sous 1,7 bars O_2 et 10 μm dans le cas de vieilli sous 5 bars O_2). Cette divergence pourrait être cette fois ci expliquée en partie par la présence d'endommagement sous forme de décohésions à l'interface fibre/matrice, endommagement qui a été largement documenté à travers les observations MEB présentées dans la section 3.3 et reporté dans les Figure 99 et Figure 100.

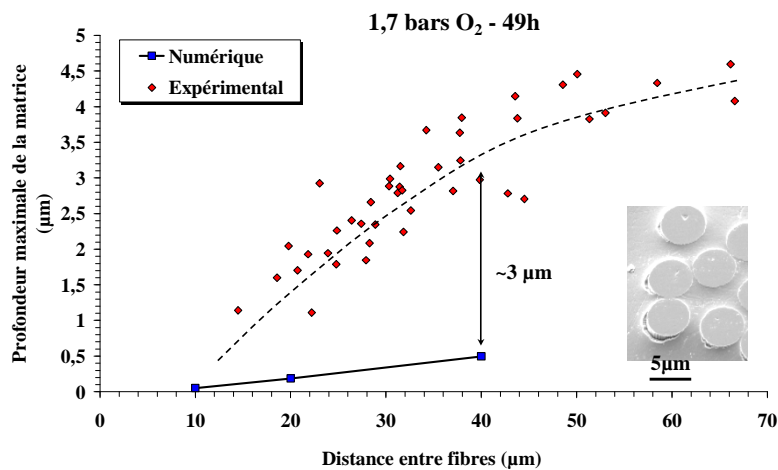


Figure 99: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chemo – diffusio - mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène pendant 49h.

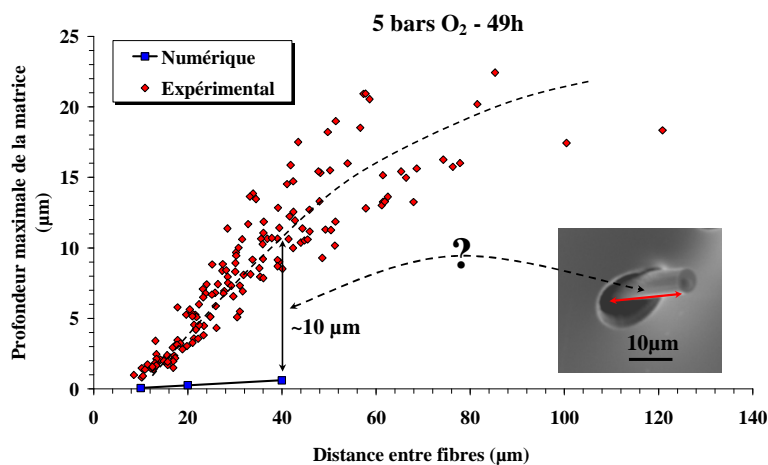


Figure 100: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chemo – diffusio - mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 49h.

Les Figure 99 et Figure 100 font référence à une condition de vieillissement assez sévère caractérisée par un niveau d'endommagement important.

6.3. Conclusion de la partie confrontation expérimentale-numérique

Les principales conclusions que l'on peut retirer de cette partie sont :

- Les résultats des simulations numériques dans le cas de vieillissement sous air atmosphérique 192 h et 1000 h sont en bon accord avec les mesures expérimentales. L'écart expérience/numérique dans le cas de vieillissement sous air 1000 h est expliqué par l'apparition des décohésions fibre/matrice. A travers une étude numérique/expérimentale relative aux conditions d'amorçage de l'endommagement, des valeurs des taux de restitution d'énergie critique de décohésion fibre/matrice du matériau vieilli peuvent être identifiées.
- Pour le cas de vieillissement sous 5 bars d'oxygène, on note un écart relativement important entre les simulations numériques et les mesures des retraits matriciels au cours du temps, même pour des durées de vieillissement courtes. L'origine de cet écart pourrait être liée à la présence de profils secondaires à l'interface fibre/matrice : ces profils sont observés expérimentalement mais ne peuvent pas être reproduits par le modèle numérique. Pour les temps longs, les différences entre mesures expérimentales et simulations numériques peuvent être expliquées par la présence d'un nombre assez important de décohésions fibre/matrice, très profondes, mises en évidence par les observations MEB : encore une fois, le modèle numérique n'est pas capable de simuler ce type de situations.

Beaucoup de perspectives s'ouvrent concernant le développement du modèle numérique pour la simulation des retraits matriciels à haute pression : la construction de lois de comportement plus appropriées – dépendant du grade d'avancement de la réaction chimique, la prise en compte de cinétiques de réaction-diffusion spécifiques pour les zones « interphases » et de l'éventuel couplage chemo-mécanique sont des ingrédients qui doivent être intégrées dans le modèle pour expliquer les écarts simulation/expérience observés aux hautes pressions, même pour des durées de vieillissement relativement courtes, en absence d'endommagement. Ensuite - en utilisant les valeurs de G_{dc} identifiées dans le présent travail – les phénomènes d'amorçage et de propagation des décohésions aux interfaces fibre/matrice pourront être correctement simulés. Beaucoup de travail reste à faire, le but final étant d'avoir à

disposition un outil capable de simuler la dégradation du matériau dans des conditions de vieillissement assez sévères et de proposer de scénarios réalistes d'accélération des essais. Il est évident que tous les résultats expérimentaux présentés dans cette section représentent une riche base de données pour la validation d'un futur modèle de dégradation.

Dans ce chapitre, les effets de la thermo oxydation à l'échelle locale fibre/matrice ont été caractérisés à travers l'emploi d'échantillons unidirectionnels, la mesure et le suivi des retraits matriciels, l'observation et la mesure des décohésions à l'interface fibre/matrice. Des niveaux d'endommagements assez significatifs en correspondance avec les surfaces exposées à l'environnement ont été mis en évidence, en particulier pour des conditions de vieillissement sévères, conditionnement sous pression d'oxygène. Il est clair que l'endommagement engendré par la thermo oxydation expose des surfaces supplémentaires à l'environnement, et permet à l'oxygène de diffuser rapidement vers le cœur du matériau. Progressivement, de véritables couches oxydées/endommagées se forment et les phénomènes liés à la dégradation par thermo oxydation transitent de l'échelle de la fibre (microscopique) à l'échelle du pli (mésoscopique). Le chapitre suivant présente une caractérisation de l'évolution des couches oxydées/endommagées en profondeur du pli composite et au cours du temps de vieillissement.

Chapitre III :
Caractérisation des effets de la thermo oxydation à l'échelle du pli : évolution de la couche oxydée/endommagée au cours du temps.

Cette partie présente la caractérisation des effets de la thermo oxydation à l'échelle du pli et l'évolution de la couche oxydée/endommagée au cours du temps. Tout d'abord, les types d'endommagements observés sur la surface polie et exposée à l'environnement sont présentés. Ensuite, on s'intéresse à la caractérisation de l'épaisseur de la couche oxydée/endommagée suivant deux directions (longitudinale et transversale) et à son évolution au cours du temps de vieillissement.

1. Les endommagements dans la surface exposée

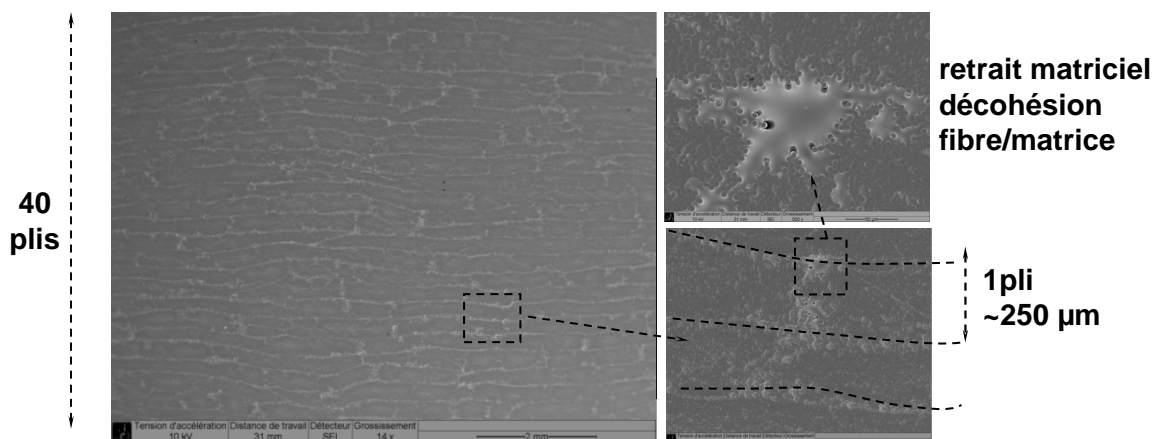


Figure 101: Observation MEB de la surface d'un échantillon composite UD 40plis vieilli à 150°C sous 5bars O₂ 49h.

La Figure 101 présente une observation MEB de la surface d'un échantillon composite vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 49h. Cette observation à faible grossissement (x14) permet de visualiser un champ assez complet de la surface exposée (environ 8mm x 6mm). On peut remarquer que, mis à part des endommagements à l'échelle locale (retrait matriciel, décohésions fibre/matrice), aucun autre type d'endommagement n'est détecté. D'autre part, un vieillissement du même échantillon pendant 95h engendre de l'endommagement sous la forme de microfissures matricielles (Figure 102). Cela pourrait être expliqué par le fait qu'après 95h de vieillissement sous 5 bars d'oxygène la surface est tellement fragilisée par la thermo oxydation que le chargement thermique dû à la phase de refroidissement de 150°C à la température ambiante (20°C) est suffisant à provoquer l'amorçage de ces fissures. Il faut noter que ces microfissures (peu nombreuses) sont ouvertes - même à température ambiante - et représentent des nouvelles surfaces à la pénétration de l'oxygène à cœur du matériau.

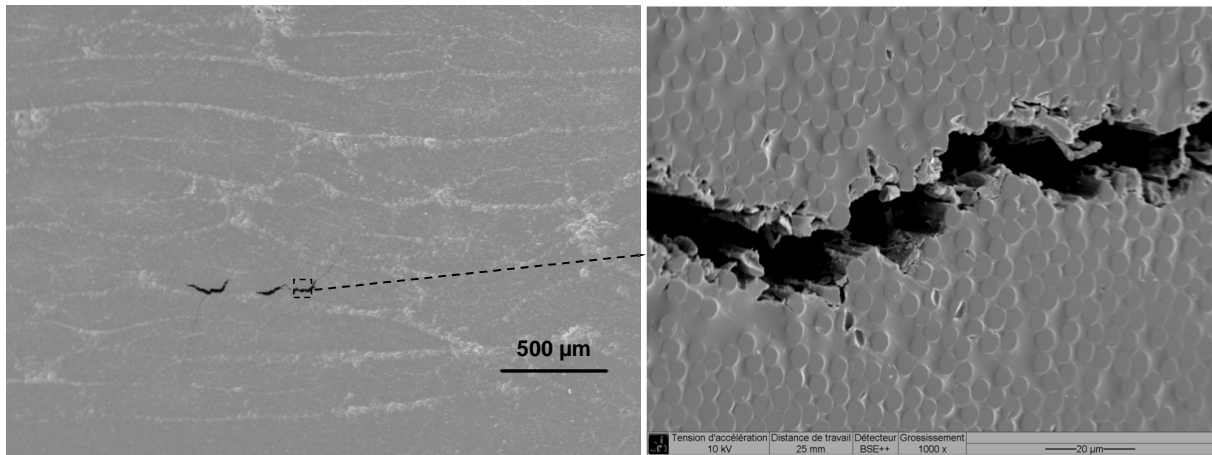


Figure 102 : Observation d'une microfissure en surface d'un échantillon UD 40plis vieilli sous 5bars d'oxygène 95h.

2. Evolution de la couche oxydée/endommagée

Dans cette section, l'évolution de la couche oxydée/endommagée suivant les directions longitudinale (parallèle aux fibres) et transversale (perpendiculaire aux fibres) au cours du temps sera caractérisée par Microscopie Optique en champ sombre. Une brève introduction de la technique expérimentale et de la procédure de préparation des échantillons est d'abord présentée, les résultats des mesures sont ensuite discutés.

2.1. Moyens expérimentaux et préparation des échantillons

2.1.1. Microscopie optique en champ sombre

La microscopie en champ sombre est une technique optique utilisée pour augmenter le contraste dans des échantillons généralement « transparents » et difficilement observables par microscopie optique classique. La lumière source (transmise) n'atteint pas directement l'objectif : seule la lumière diffusée (déviée par l'échantillon) peut être observée ; le contraste est ainsi fortement amélioré. La microscopie en champ sombre est adaptée à des échantillons non colorés : elle permet – par exemple - d'observer des structures vivantes comme des bactéries ou des organismes unicellulaires.

Comme évoqué dans la bibliographie cette technique a été utilisée avec succès dans [8] et [33] pour caractériser la couche oxydée d'échantillons composites de type G30-500/PMR-15 vieillis sous air atmosphérique. Dans cette étude, nous allons utiliser la microscopie en champ sombre pour caractériser l'évolution de la couche oxydée/endommagée dans des échantillons composites de type IM7/977-2 vieillis sous

air atmosphérique et sous 5 bars d'oxygène. L'utilisation d'une pression si élevée est indispensable si l'on souhaite observer des couches oxydées/endommagées conséquentes et avoir une nette caractérisation du phénomène.

2.1.2. Préparation et protocole d'essai

Le protocole d'essai est présenté dans la Figure 103.

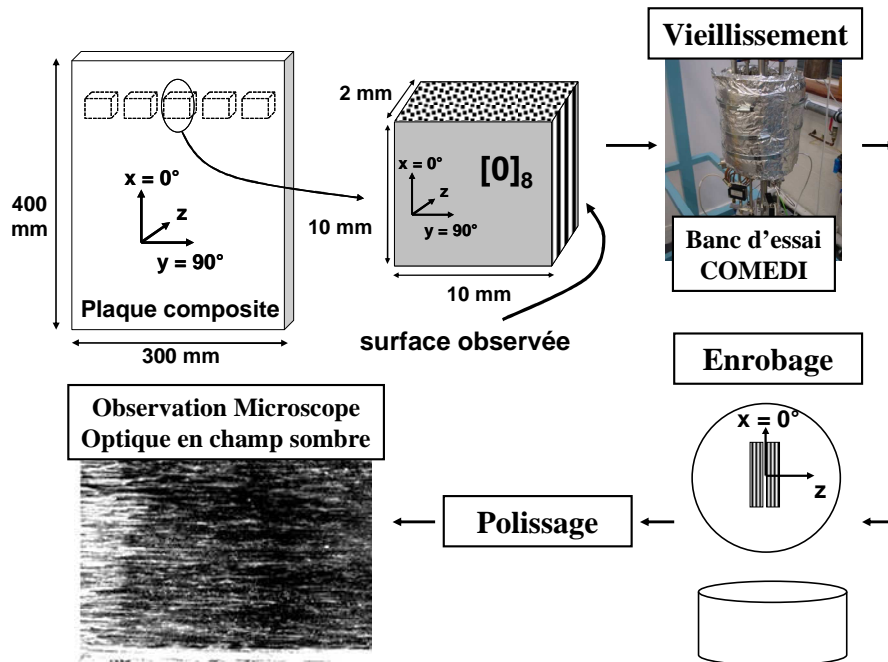


Figure 103: Protocole d'essai

Les échantillons (dimensions 10 mm x 10 mm x 2mm) sont découpés à partir d'une plaque composite unidirectionnelle 8 plis et ensuite vieillis dans l'enceinte COMEDI (section 1.1 chapitre II p.41) à 150°C. A durées prédéfinies, les échantillons sont sortis de l'enceinte, enrobés dans un polymère, polis jusqu'à 1 μ m suivant le protocole détaillé dans le Tableau 5 et ensuite observés sous un microscope optique en champ sombre. Les observations sont réalisées au grossissement de 5x : pour avoir une visualisation assez complète de l'échantillon, quatre observations (au grossissement 5x) ont été collées pour obtenir l'image finale.

2.2. Résultats

Deux campagnes d'essais ont été réalisées en respectant le protocole de Figure 103 :

- Essais sous air atmosphérique : 100h, 150h, 250h, 350h, 650h, 1050h, 1500h

- Essais sous 5 bars d'oxygène : 100h, 151h, 200h, 250h, 355h, 710h, 1000h, 1500h

La Figure 104a montre un exemple d'image capturée sur le chant d'un échantillon vieilli : la Figure 104b montre la version optimisée de la même image, modifiée en utilisant le logiciel Photoshop® pour amplifier le contraste. Dans l'image d'origine Figure 104a, on note la présence d'une zone un peu plus claire représentant le matériau oxydé et une zone plus sombre représentant le matériau intact. La procédure d'optimisation par Photoshop® est réalisée en deux étapes :

- La première étape consiste à distinguer la couche oxydée/endommagée de la zone intacte,
- La deuxième étape consiste à régler la lumière de la zone oxydée/endommagée sélectionnée à 100% tandis que celle de la zone intacte est à 0%. La Figure 104b illustre deux zones nettement distinctes : la couche oxydée/endommagée est nettement visible.

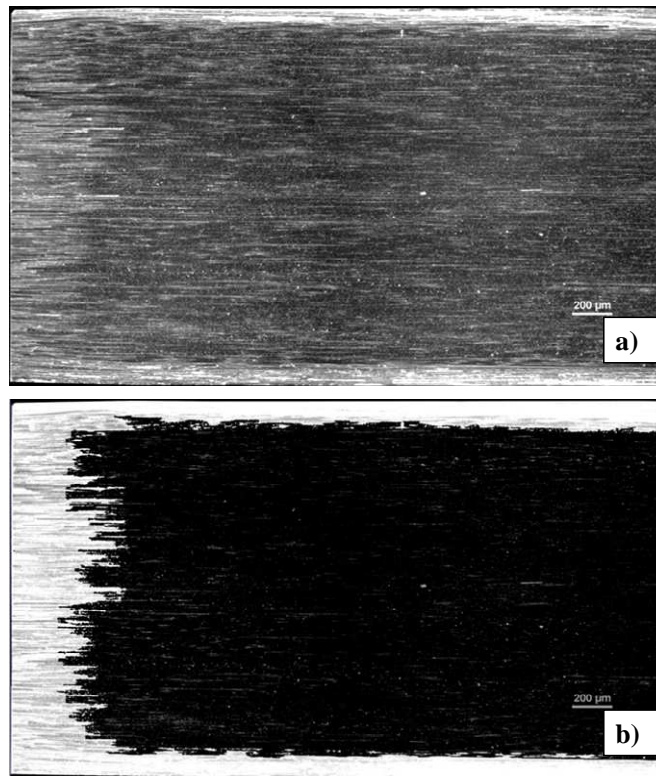


Figure 104 : Observations sous microscope optique en champ sombre d'un échantillon UD 8plis vieilli 1500h sous 5bar O₂: a) image recollée ;b) image optimisée

La Figure 105 présente des observations sur des échantillons vieillis sous air et sous 5 bars d'oxygène pendant différentes durées. Tout d'abord, on constate que la couche oxydée/endommagée progresse beaucoup plus vite suivant la direction des

fibres que suivant la direction transversale : l'anisotropie de l'oxydation a été mise en évidence dans [3, 33]. L'épaisseur de la couche oxydée dans des échantillons vieillis sous 5bars O₂ est plus importante que celle dans des échantillons vieillis sous air atmosphérique : on note également que les couches oxydées dans l'échantillon vieilli 100h sous 5bars O₂ sont comparables à celles dans l'échantillon vieilli sous air 1500h.

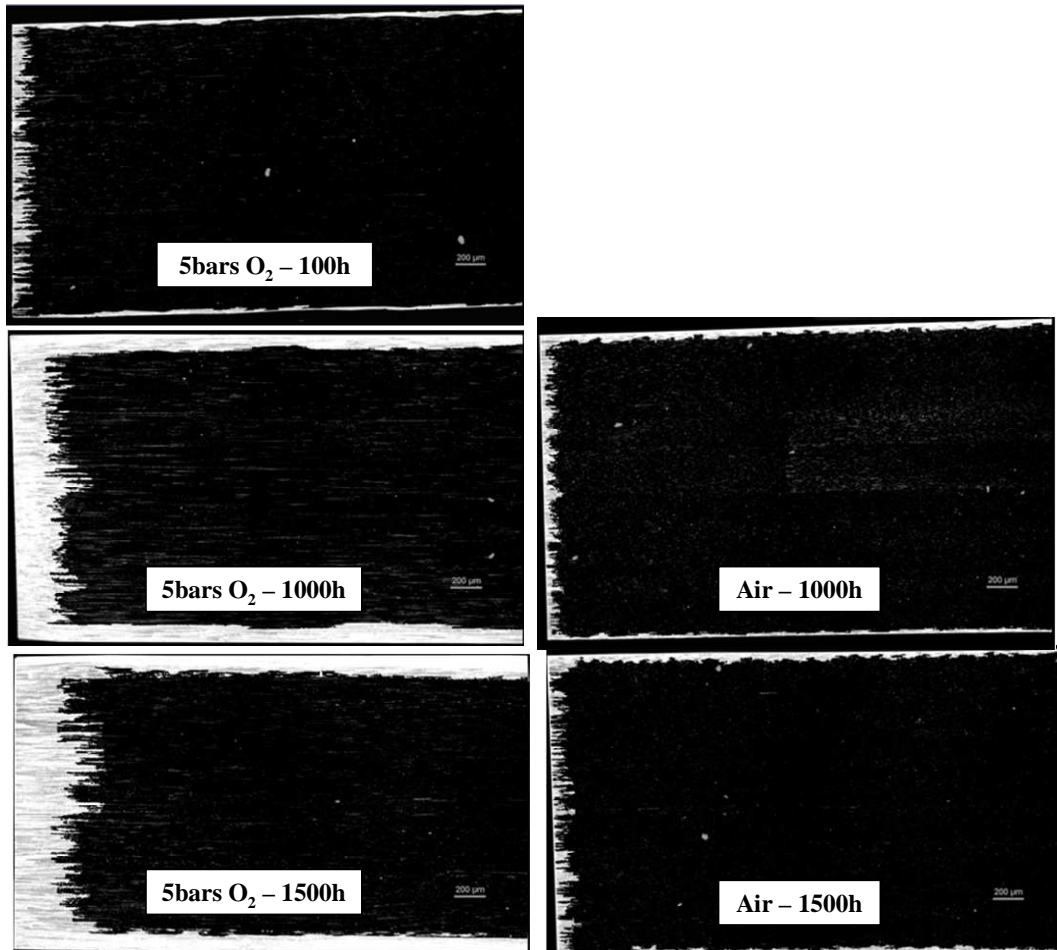


Figure 105 : Observations sous Microscope Optique en champs sombre en surface d'échantillons UD 8plis vieillis sous air et sous 5bars O₂.

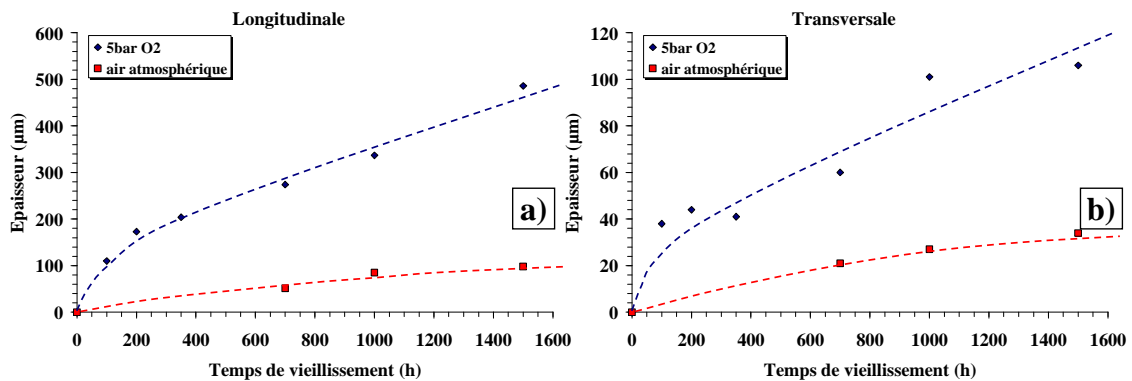


Figure 106 : Evolution de l'épaisseur des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement pour le cas de vieillissement sous air et sous 5bars O₂ suivant les directions: a) longitudinale et b) transversale.

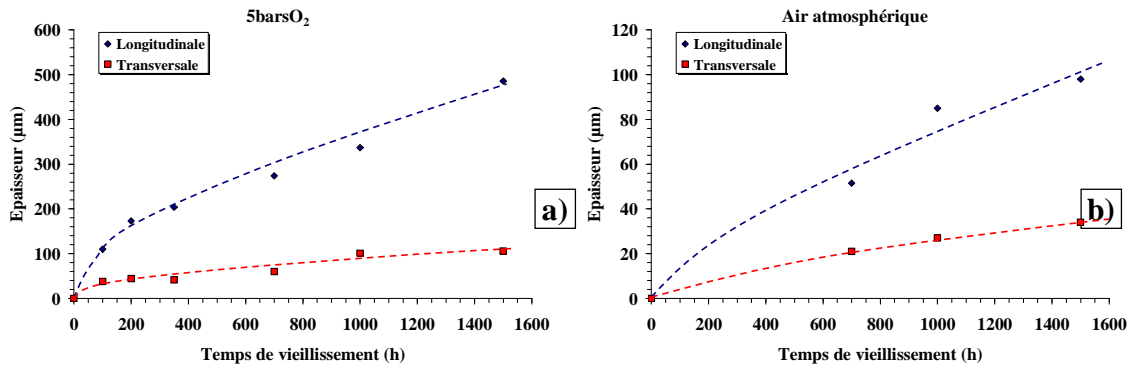


Figure 107: Comparaison des évolutions de l'épaisseur des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement suivant les directions longitudinale et transversale : a) vieillissement sous 5bars O₂ ; b) vieillissement sous air atmosphérique.

A partir des observations microscopiques, l'épaisseur de la couche oxydée/endommagée suivant les directions longitudinale et transverse peut être mesurée : la Figure 106 illustre l'évolution des épaisseurs de ces couches au cours du temps de vieillissement.

Dans le cas de vieillissement sous 5 bars d'oxygène, l'épaisseur de la couche oxydée augmente très vite dès les premières heures de vieillissement : pour le cas du vieillissement sous air atmosphérique, avant 700h de vieillissement, il est très difficile de mesurer la couche oxydée/endommagée ; dans ce cas, cette couche progresse lentement au cours du temps. Après 1500h de vieillissement, l'épaisseur de la couche oxydée dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène est environ 5 fois supérieure à celle dans l'échantillon vieilli sous air atmosphérique.

A titre comparatif, l'épaisseur de la couche oxydée/endommagée dans l'échantillon vieilli sous air pendant 1000h est comparable avec celle mesurée dans l'échantillon vieilli sous 5 bars après moins de 50h. Le rapport des temps est égal à environ 25, un niveau d'accélération qui est cohérent avec celui observé (à l'échelle microscopique) dans la section 3 du chapitre II, concernant les mesures des niveaux de retrait matriciels dans des échantillons vieillis sous air et sous 5 bars d'oxygène.

Dans le cas de vieillissement sous air atmosphérique – après un vieillissement de 1000 h - le rapport entre les épaisseurs des couches oxydées/endommagées dans les directions longitudinale et transverse est de l'ordre de 4. Un rapport d'anisotropie égal à 8 a été identifié dans [8, 33] : les différences avec la présente étude pourraient être imputées à la différence de matériau (977-2 contre PMR-15) et aux différentes conditions de vieillissement (150°C contre 288°C).

Il faut également remarquer – encore une fois en accord avec les observations microscopiques en [8, 33] - que la couche oxydée/endommagée ne sature pas même après 1500 h de vieillissement sous 5 bars d'oxygène. Cela s'explique par la présence d'endommagement sous la forme de décohésions fibre/matrice et de fissures matricielles qui créent de surfaces supplémentaires exposées à l'environnement.

L'interaction oxydation/endommagement suit qualitativement le type de comportement observé dans [3, 34] pour un matériau composite IM7/E, pour lequel la vitesse de propagation de la fissure est beaucoup plus faible que celle de la matrice et la fissuration intervient pour de forts taux de conversion.

3. Conclusion

Ce chapitre a présenté une caractérisation des effets de la thermo oxydation à l'échelle du pli par le suivi de l'évolution des couches oxydées/endommagées au cours du temps, dans des échantillons composites vieillis sous air atmosphérique et sous 5 bars d'oxygène.

Ces observations ont permis de caractériser l'anisotropie du phénomène - en particulier de mesurer des couches oxydées/endommagées moins épaisses dans la direction transverse, parallèle à la fibre – et de préciser les conditions d'accélération du phénomène relatives à l'utilisation d'une pression d'oxygène de 5 bars.

Il a été noté que - au cours du vieillissement - le processus d'interaction oxydation/endommagement a tendance à s'autoalimenter et la couche oxydée/endommagée progresse de plus en plus profondément et rapidement vers le cœur de la structure conduisant à des niveaux de dégradation importants. Il est clair que pour pouvoir aborder la modélisation de l'évolution des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement, l'interaction oxydation/endommagement doit être prise en compte. Une approche très intéressante a été proposée dans [56], consistant à identifier des coefficients de diffusion « effectifs » à travers la comparaison entre l'évolution des couches oxydées/endommagées mesurées expérimentalement avec celle simulée par la calcul numérique. Une correcte simulation des couches oxydées/endommagées et de leur évolution au cours du temps représente une intéressante perspective de recherche dans ce domaine.

Il est important d'établir comment les différentes formes de dégradation (à l'échelle microscopique et à l'échelle du pli) peuvent affecter le comportement du stratifié et de la structure composite. La problématique est assez vaste et complexe

mais des premiers éléments de réponse peuvent être donnés en étudiant l'impact du vieillissement thermo oxydant sur l'amorçage (et la multiplication) de fissures matricielles, qui représentent une des premières formes d'endommagement à l'échelle de la structure. Le chapitre suivant sera consacré à la caractérisation des effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle des stratifiés composites « modèles », stratifiés croisés $[0_m/90_n]_s$.

Chapitre IV :
Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de
stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle des stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$.

Tout d'abord - pour introduire la problématique - des observations préliminaires de fissures transverses dans des échantillons vieillis sous 5 bars d'oxygène pendant 49h sont présentées. Les matériaux, les protocoles, les techniques expérimentales et un modèle pour l'évaluation du taux de restitution d'énergie d'un stratifié composite croisé $[0_m/90_n]_s$ fissuré sont ensuite détaillés.

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques est présentée afin d'évaluer l'effet de la thermo oxydation sur la ténacité à la fissuration (G_c) de ces stratifiés. Des observations MEB effectuées sur des répliques permettent d'analyser le lien entre les phénomènes de dégradation à l'échelle microscopique et l'amorçage/multiplication des fissures à l'échelle du stratifié.

1. Observations préliminaires

Les Figure 108 et Figure 109 présentent des observations sous microscope optique d'un échantillon composite de drapage quasi-isotrope $[+45_2/-45_4/+45_2/0_{10}/90_{10}]_s$ avant et après un essai de vieillissement à 150°C sous 5 bars d'oxygène pendant 48 heures, respectivement. Dans l'échantillon non-vieilli, trois fissures sont visibles dans les couches à 90° : ces fissures sont probablement liées au procédé de fabrication du stratifié, en particulier à l'étape de refroidissement de la température de cuisson à la température ambiante, ou à la phase de préparation de l'échantillon, au perçage d'un trou servant à pendre l'échantillon dans l'enceinte COMEDI. On peut noter que de nouvelles fissures transverses apparaissent après vieillissement dans les couches à 90° : l'origine des ces fissures n'est pas claire, elle peut être liée à l'effet couplé de la thermo oxydation et de l'étape de refroidissement de 150°C à la température ambiante. La Figure 110 présente une observation sous microscope optique d'un échantillon de même type que celui en Figure 108 et Figure 109 mais ayant vieilli sous 5 bars d'azote pendant 48 heures. Dans ce cas on ne note aucune nouvelle fissure transverse. Donc, on peut conclure que les nouvelles fissures qui apparaissent dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène ne sont pas dues aux seules contraintes thermiques provoquées par l'étape de refroidissement de 150°C à 20°C. L'origine de ces fissures pourrait être expliquée par le couplage entre la dégradation induite par la thermo oxydation et la contrainte thermique induite par le refroidissement. Cela montre que les effets de la thermo oxydation à 150°C sont déterminants pour l'amorçage de fissures matricielles intralaminaires.

Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$

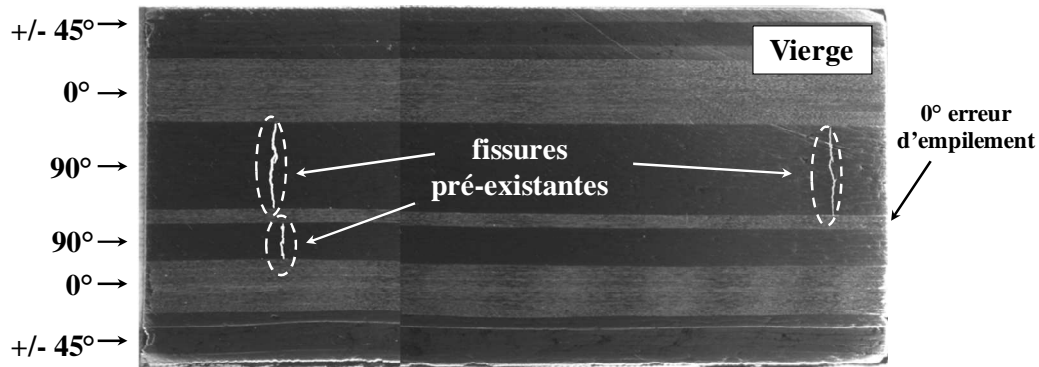


Figure 108: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vierge (poli sans vieillissement).

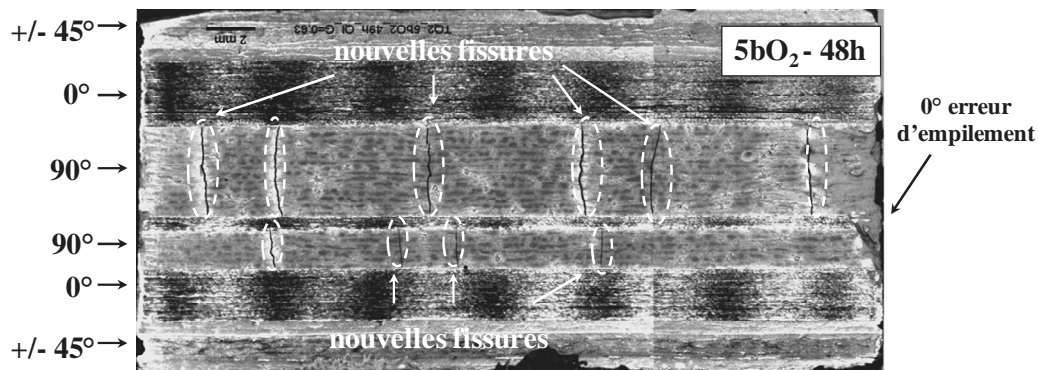


Figure 109: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 48h.

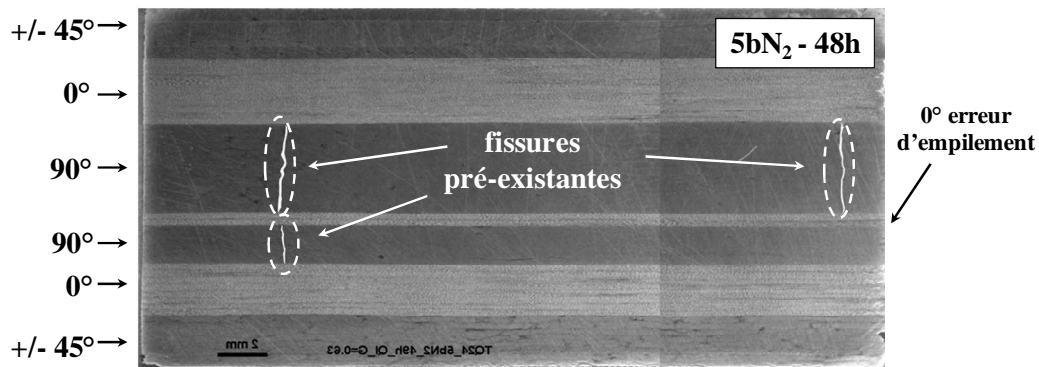


Figure 110: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'azote pendant 48h.

Pour étudier les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle dans les composites croisée $[0_m/90_n]_s$, des essais de traction monotone ont été effectués sur les échantillons vierges et sur les échantillons pré vieillis à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène. Un vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène au lieu de 5 bars d'oxygène a été choisi en vue de réduire le temps de conditionnement par rapport à un vieillissement sous air sans trop accélérer les mécanismes d'oxydation. Plus précisément, l'objectif de l'étape de pré - vieillissement est d'obtenir différents niveaux de dégradation caractérisés, respectivement, par :

Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$

- un niveau mesurable de retrait matriciel sans aucune décohésion fibre/matrice
- quelques décohésions fibre/matrice en phase d'amorçage ou légèrement développées
- un nombre de décohésions fibre/matrice assez important, quelques microfissures matricielles en correspondance avec les surfaces (et les chants) exposées à l'environnement.

A partir des résultats du chapitre II, nous avons décidé d'effectuer ces essais de pré - vieillissement sous une pression de 1,7 bars d'oxygène pendant une durée de 24h, 48h et 96h, respectivement. Il faut noter que ces niveaux de vieillissement correspondent approximativement à des conditionnements sous air atmosphérique pendant ~500h, 1000h et 2000h, respectivement. Ainsi, l'épaisseur de la couche oxydée/endommagée dans les échantillons vieillis (sous 1,7 bars d'oxygène 24h, 48h, 96h) - estimée à partir de la Figure 106a – se situe entre 20 μm à 100 μm .

2. Matériaux, protocoles et techniques expérimentales

On présente dans cette partie le montage et les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

2.1. Matériaux et éprouvettes

Le matériau utilisé dans cette étude est un composite à fibres continues de carbone de module intermédiaire de référence IM7 et à matrice époxyde/anime de référence 977-2, fourni par EADS IW – Suresnes. Les caractéristiques de la fibre et de la matrice sont présentées dans la section 2.1 du chapitre II.

Propriétés		120°C	20°C
Module longitudinal (suivant la direction 1 des fibres)	E_{11}	148 GPa	157 GPa
Module transversal (suivant la direction 2 orthogonale aux fibres)	E_{22}	7,12 GPa	8,5 GPa
Coefficient de Poisson dans le plan (12)	ν_{12}	0,326	0,29
Module de cisaillement dans le plan (12)	G_{12}	3,3 GPa	5 GPa
Coefficient de dilatation thermique longitudinal	α_1	$0,23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	
Coefficient de dilatation thermique transversal	α_2	$30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	

Tableau 10: Caractéristiques thermo-élastiques du pli unidirectionnel à 20°C.

Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$

Les caractéristiques thermo-élastiques du pli unidirectionnel sont présentées dans le Tableau 10 (toutes les constantes ont été fournies par EADS). La direction 1 est suivant l'axe des fibres, la direction 2 est perpendiculaire à l'axe des fibres dans le plan des couches et la direction 3 est perpendiculaire à l'axe des fibres et au plan des couches. L'épaisseur d'un pli est de 0,250mm.

Les essais sous chargement monotone à 20°C sont réalisés sur des éprouvettes $[0/90_3/0]$ IM7/977-2 de dimensions 180mm x 20mm x 1,25mm. Les deux tranches de l'éprouvette sont bien polies afin de pouvoir procéder au comptage des fissures « in situ » durant les essais. La Figure 111 présente les dimensions des éprouvettes sans talons utilisés.

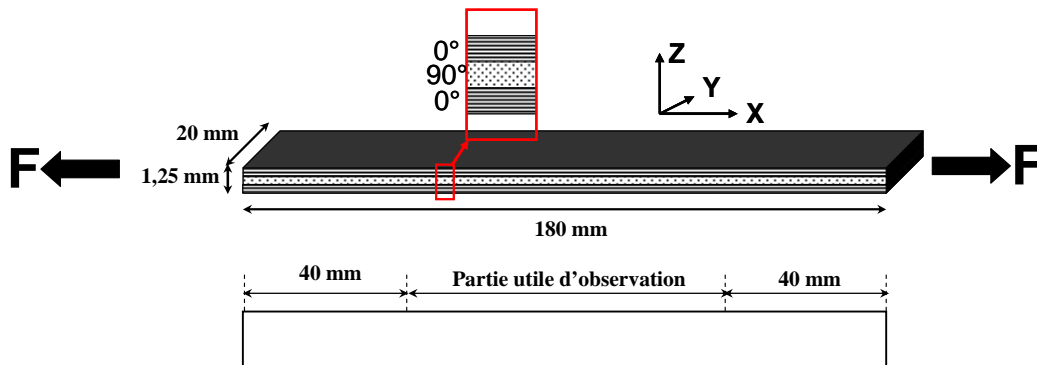


Figure 111: Dimensions des éprouvettes $[0/90_3/0]$ de carbone/époxyde IM7/977-2 utilisées dans cette étude.

2.2. Polissage

Une face perpendiculaire aux fibres dans les plis à 90° de chaque éprouvette a été polie. Cette face est ensuite observée et permettra le comptage des fissures matricielles dans les plis à 90°. La qualité du polissage est très importante puisqu'elle va conditionner le résultat des observations. Le Tableau 11 présente le protocole de polissage automatique validé et utilisé dans [57] sur le même type de matériau. Les éprouvettes sont polies sur une polisseuse semi-automatique en quatre étapes successives utilisant du papier abrasif de granulométrie 1000 au spray diamanté de 1µm, correspondant à différentes vitesses de rotation du plateau.

Etape	Drap	Nombre	Durée/chaque (min)	Vitesse (tpm)	Abrasive	Force d'appui
1	1000	1	1	150	Eau	30N
2	4000	1	5	150	Eau	30N
3	3µm	1	10	150	Bleu	30N
4	1µm	1	10	150	Rouge	30N

Tableau 11: Protocole de polissage automatique utilisé dans cette étude.

La Figure 112 montre un exemple de bon polissage lors d'une observation sous microscope optique sur la tranche polie d'une éprouvette $[0/90_3/0]$.

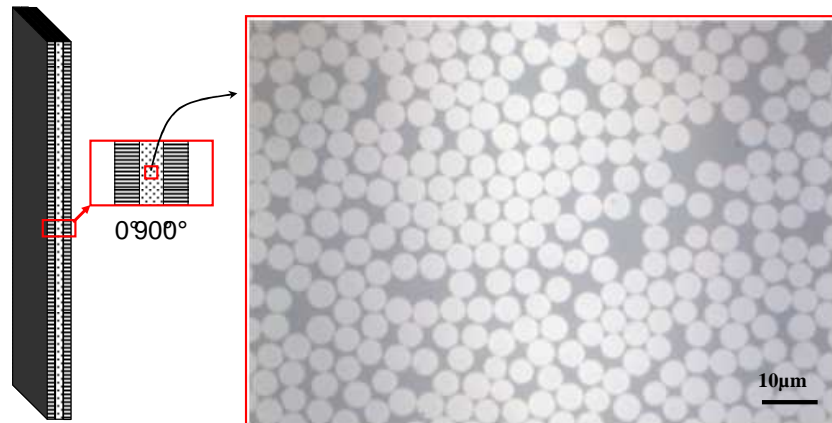


Figure 112: Observation sous Microscope Optique de la couche à 90° après polissage.

2.3. Montage expérimental

Les essais de traction sont réalisés sur une machine hydraulique INSTRON 4505 de capacité de chargement de 100 kN (Figure 113). Les vitesses de traverse maximale et minimale de la machine sont 0,001 mm/min et 1000 mm/min, respectivement. Lors du montage, une équerre métallique que l'on pose sur la chape et contre l'éprouvette est utilisée afin de vérifier le parallélisme entre l'axe de sollicitation et l'axe de l'éprouvette.

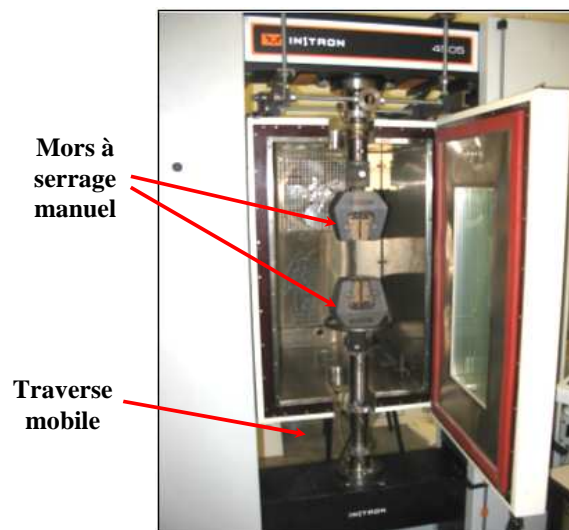


Figure 113: Machine de traction (INSTRON 4505)

Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse de chargement de 0,1mm/min : le chargement a été interrompu à intervalles réguliers pour le comptage des fissures. Des observations « in situ » de la tranche polie de l'échantillon sur l'écran d'ordinateur sont réalisées au cours de l'essai sans démontage de l'éprouvette grâce à l'installation

d'une caméra et d'un microscope longue distance QUESTAR de grossissement maximal 44 (Figure 114). La caméra transfère les images prises sur l'éprouvette vers l'écran de l'ordinateur en direct. Donc, on peut compter les fissures transverses à chaque étape du chargement.

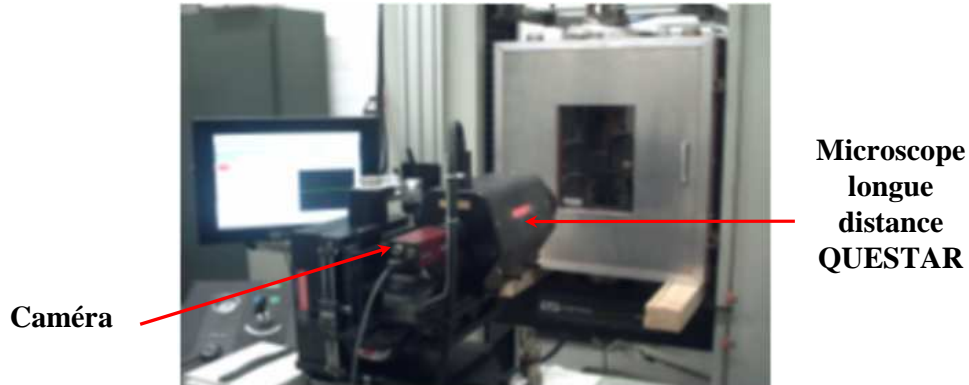


Figure 114: Montage d'observation « in situ » pour le suivi des fissures matricielles pendant les essais monotones.

La Figure 115 représente la forme du chargement progressif « réel ». L'éprouvette est chargée progressivement. Une fois le palier de chargement atteint, on arrête le déplacement de traverse et on compte les fissures sur la longueur utile de la tranche (L_0) sans démontage de l'éprouvette (observation « in situ »). A la cause de la viscosité du matériau, le chargement diminue légèrement pendant le comptage.

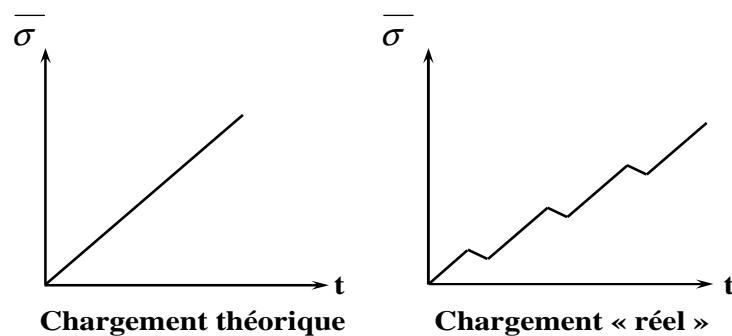


Figure 115: Chargement monotone théorique et chargement progressif « réel ».

La Figure 116 illustre schématiquement les essais de traction. A chaque palier de contrainte, le nombre de fissures sur une longueur définie est compté. Pour chaque essai, on en déduit la courbe de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée correspondante.

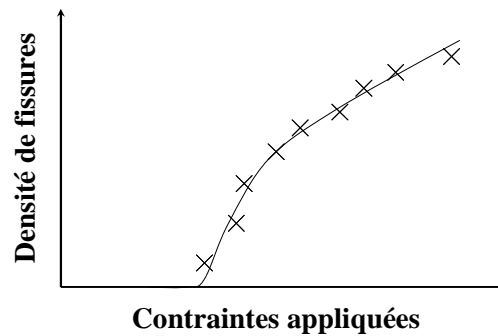


Figure 116: Schématisation de la courbe « Densité de fissures – Contraintes appliquées » obtenue à partir des essais.

2.4. Utilisation de répliques

La technique de réplique a été utilisée dans [58, 59] pour suivre l'amorçage et la propagation des fissures sur la surface externe de l'éprouvette. Dans cette étude, on va utiliser cette technique pour enregistrer l'état de surface polie des éprouvettes sans avoir besoin de démonter et remonter l'éprouvette à chaque fois. Le principe de cette technique réside dans l'utilisation d'une résine souple de type dentaire bi-composant pour enregistrer exactement l'état de la surface au cours de l'essai. Un moule adapté à la géométrie de l'éprouvette et au montage a été réalisé (Figure 117) pour faciliter le maintien pendant la phase de polymérisation de la résine (environ 5 mins.). Ensuite, les répliques sont métallisées et observées au MEB à faible tension d'accélération.

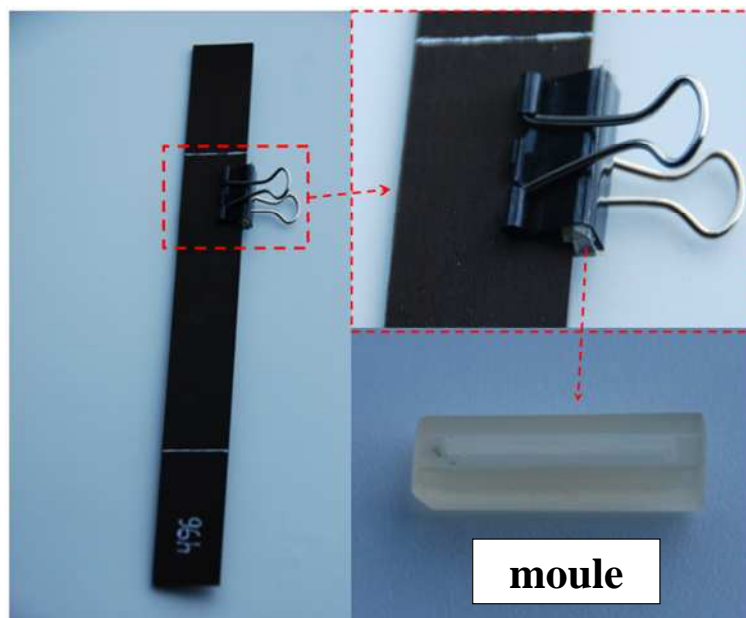


Figure 117: Application de la réplique sur la surface polie des éprouvettes pendant l'essai de traction.

Les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites croisés $[0_m/90_n]_s$

La Figure 118 présente des observations MEB (non tilté) d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 49h effectuées sur l'échantillon d'origine (Figure 118a) et sur la réplique correspondante (Figure 118b). La visualisation de la zone sur la réplique est « inversée » par rapport à celle sur l'échantillon d'origine, mais on y retrouve tous les éléments caractéristiques de la thermo oxydation des composites.

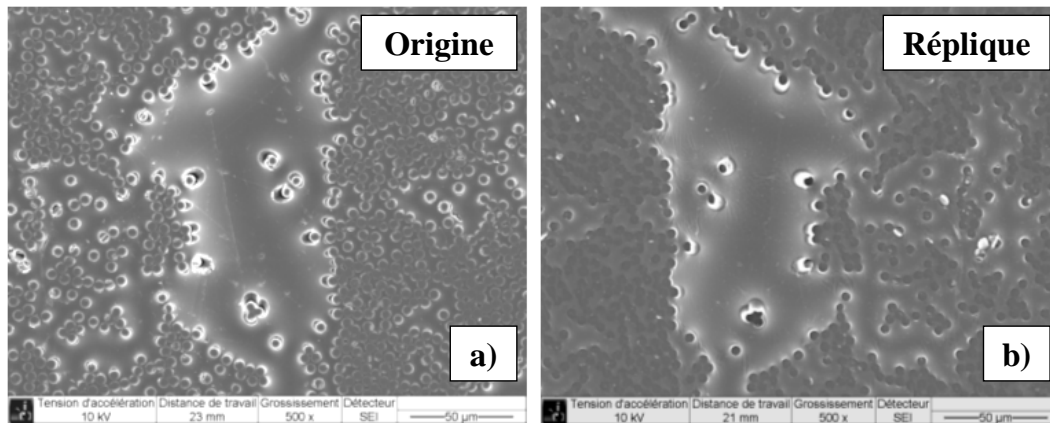


Figure 118: Observations MEB d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h: a) échantillon d'origine; b) réplique.

La Figure 119 illustre des observations MEB de décohésions à l'interface fibre/matrice sur l'échantillon d'origine (Figure 119a) et sur la réplique (Figure 119b). On constate que l'utilisation de répliques permet de détecter les décohésions fibre/matrice.

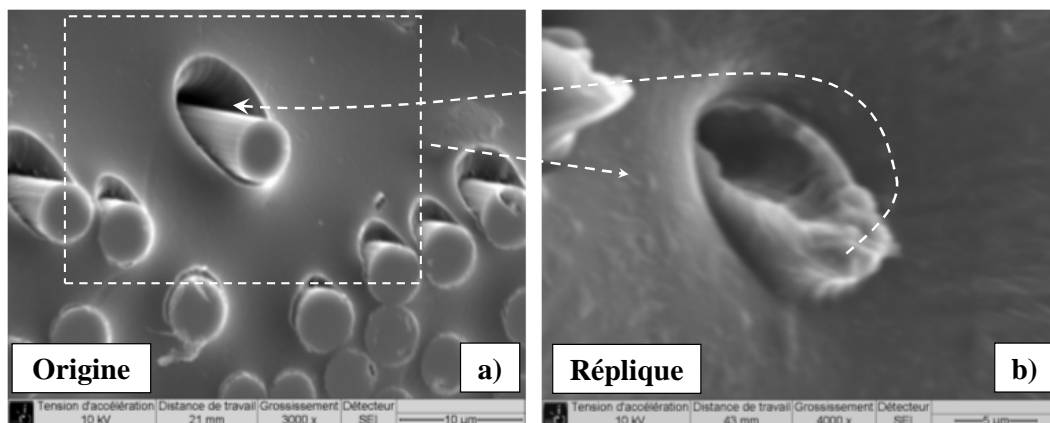


Figure 119: Observations MEB (tilté 45°) d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h: a) échantillon d'origine; b) réplique.

La Figure 120 illustre des observations MEB d'une fissure matricielle sur l'échantillon d'origine et sur la réplique. Dans la Figure 120b, la réplique a pénétré dans la fissure : l'observation de la réplique permet une visualisation de la zone à l'intérieur de la fissure.

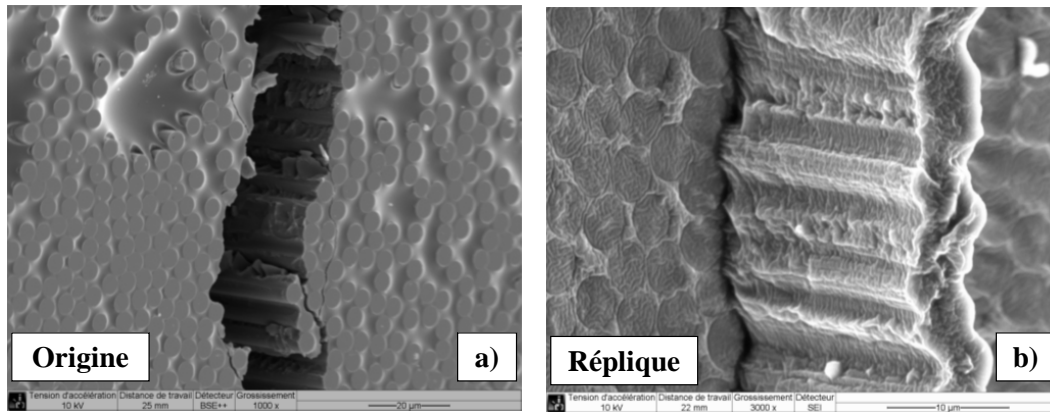


Figure 120: Observations MEB d'une fissure : a) visualisation sur l'échantillon d'origine ; b) visualisation sur la réplique.

Pour conclure, les résultats précédents confirment la faisabilité de la méthode de réplique pour la reproduction « inverse » de la surface d'un échantillon vieilli. Cette technique sera appliquée pour l'observation des surfaces polies des éprouvettes pendant les essais de traction pour vérifier le lien possible entre les états d'endommagement à l'échelle microscopique (fibre/matrice) et l'apparition de fissures matricielles à l'échelle mésoscopique (l'échelle de pli).

3. Modélisation de la fissuration des composites croisés $[0/90]_s$ sous chargement monotone

L'évolution des dégradations dans des stratifiés composites est un phénomène complexe qui résulte de différents modes d'endommagements souvent couplés, comme la fissuration matricielle, le délaminage entre les couches et la rupture des fibres, etc... Devant la complexité du problème, les chercheurs essaient d'étudier tous les mécanismes physiques de dégradation, d'abord en les dissociant puis en étudiant les interactions possibles, afin de construire des modèles fiables de prévision.

Dans un stratifié à fibres longues, sous l'influence de sollicitations monotones ou cycliques, mécaniques ou thermiques, la « fissuration transverse » est en général le premier endommagement observé dans la matrice d'un pli le plus désorienté par rapport à l'axe de sollicitation. Des fissures transverses peuvent apparaître très tôt dans la durée de vie de la structure et elles peuvent être les zones d'amorçage pour d'autres mécanismes d'endommagement plus dangereux. L'étude de la fissuration transverse est donc importante pour assurer l'intégrité de la structure.

Les premières études expérimentales sur le mécanisme de fissuration transverse dans des stratifiés $[0_m/90_n]_s$ sont celles de Garrett et Bailey [60], Parvizi et Bailey [61], Reifsnider [62] vers 1977. Ces auteurs ont observé et caractérisé le développement de

la fissuration transverse au cours d'essais monotones. Ils ont montré que les fissures transverses s'amorcent sur les bords libres de l'éprouvette et se propagent immédiatement dans la section droite de la couche à 90° . L'augmentation du nombre de fissures commence après un certain délai nécessaire à l'apparition de la première fissure ; le nombre de fissures atteint finalement une valeur stable, dépendant des constituants et de la séquence d'empilement, qui caractérise une saturation de ce type d'endommagement. Plusieurs études expérimentales plus récentes ont confirmé qualitativement ces résultats [63-65].

Un grand nombre de travaux expérimentaux a été réalisé sur des éprouvettes de type $[0_m/90_n]_s$ dans le but d'identifier et caractériser les paramètres physiques et géométriques gouvernant l'initiation, la multiplication et la saturation des fissures transverses sous chargement mécanique ou thermique. Ceci a conduit les chercheurs à proposer des modèles qui permettent de prévoir ces phénomènes. L'analyse mécanique de l'évolution de la fissuration matricielle transverse dans le composite consiste en deux étapes principales :

La première a pour but de décrire la répartition des contraintes dans le stratifié composite $[0/90]_s$ en présence de fissures. Cette étape utilise souvent une description approchée des champs mécaniques.

La deuxième étape consiste en l'utilisation d'un critère de rupture afin de prévoir le développement de ce type d'endommagement.

Les deux étapes sont indépendantes. Un bon critère de rupture seul n'est pas suffisant pour développer une bonne analyse de la fissuration. Le critère de rupture doit être utilisé conjointement avec des analyses de contraintes. L'analyse de contraintes doit être suffisamment précise pour assurer une bonne prédiction.

3.1. Modèles d'analyse des contraintes

Dans la littérature on trouve une quantité considérable de travaux qui ont proposé différentes méthodes pour représenter le champ des contraintes. Le modèle analytique le plus souvent utilisé est le modèle dit de type « shear-lag ». Han et al. [66], Hahn et Johannesson [67] ont proposé un modèle « shear-lag » simple. Lee et Daniel [68] ont proposé un modèle de type « shear-lag complet » pour prendre en compte la variation de la contrainte normale dans l'épaisseur des couches à 0° des stratifiés $[0_m/90_n]_s$. Cette approche est utilisée par Berthelot et al. [69]. Un bon accord avec les calculs par éléments finis est observé par ces auteurs.

Nairn et Mendels [70] ont fait assez récemment un classement des modèles de type « shear-lag » en développant un calcul élastique dans un système très général de multicouches ; le problème de la fissuration transverse dans des stratifiés de type $[0_m/90_n]_s$ est traité comme cas particulier. Les auteurs montrent que, quelles que soient les lois de répartition des contraintes suivant l'épaisseur, toutes les approches de ce type conduisent à une équation fondamentale « shear-lag » de la forme :

$$\frac{d^2 \tau_{xz}^*(x)}{dx^2} - \beta^2 \tau_{xz}^*(x) = 0 \quad (\text{Eq. 15})$$

où : $-L \leq x \leq +L$ (Figure 121) ; $\tau_{xz}^*(x)$ est le cisaillement à l'interface des couches; « β » est le paramètre de type « shear-lag » qui est toujours de la forme :

$$\beta^2 = \left[\frac{1}{h_1 E_{22}} + \frac{1}{h_2 E_{11}} \right] \left[\frac{h_1 k_R}{G_{23}} + \frac{h_2 k_L}{G_{13}} \right] \quad (\text{Eq. 16})$$

où :

- E_{11} , E_{22} , G_{23} et G_{13} sont les modules d'Young et de cisaillement élastiques des plis unidirectionnels ;
- k_R et k_L sont des constantes dépendant des lois de variation de la contrainte de cisaillement τ_{xz} suivant l'épaisseur des couches.

Pour un matériau proche du nôtre, avec les valeurs $k_R=0,3300$ et $k_L=0,3070$, Nairn et Mendels [70] ont montré que les contraintes obtenues par le modèle « shear-lag » sont très proches de celles qui sont obtenues par la méthode des éléments finis. En utilisant une approche proposée par Lee et Daniel [68], Berthelot et al. [69] ont trouvé $k_R=1/3$ et $k_L=1/3$; un bon accord avec les calculs par éléments finis est aussi observé par ces auteurs. Avec un modèle plus simple, Han et al. [66] sont arrivés à $k_R=1/3$ et $k_L=0$. L'étude de Nairn et Mendels montre la grande efficacité et simplicité des modèles de type « shear-lag ».

Dans cette étude, on va prendre ce modèle avec $k_R=1/3$ et $k_L=1/3$ pour calculer la répartition des contraintes.

3.2. Prédiction de l'évolution de la densité de fissures

Une fois la répartition des contraintes obtenue, l'étape suivante est l'utilisation d'un critère de rupture afin de prévoir l'évolution de l'endommagement (fissuration transverse dans cette étude). Dans cette étude, nous allons utiliser un critère énergétique : nous supposons que la fissure va apparaître quand le taux de restitution

d'énergie lié à la formation d'une nouvelle fissure dépasse le taux de restitution d'énergie critique du stratifié. La fissure apparaît sur le chant de l'éprouvette et propage instantanément sur toute la largeur. Nous avons limité notre étude au cas élastique mais en prenant en compte l'influence des contraintes d'origine thermique sur le calcul du taux de restitution d'énergie.

Nous avons établi une formule générale pour le taux de restitution d'énergie d'un système quelconque à partir de l'étude de Nairn [71]. Puis en appliquant ce résultat à la cellule élémentaire du stratifié fissuré étudié, nous avons obtenu l'expression du taux de restitution d'énergie associé à l'apparition d'une nouvelle fissure entre deux fissures préexistantes.

Il est intéressant de noter que le modèle prend en compte des fissures traverses uniquement, c'est-à-dire des fissures qui traversent toute la largeur des éprouvettes.

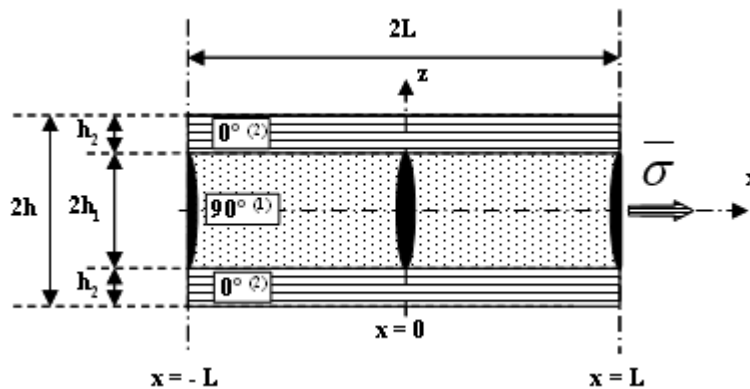


Figure 121: Schéma de la géométrie utilisée pour simuler l'apparition d'une nouvelle fissure dans la couche à 90° du stratifié au milieu de deux fissures préexistantes.

Considérons la cellule élémentaire de longueur $2L$ du stratifié fissuré limitée par deux fissures préexistantes, en $x = -L$ et en $x = +L$ (Figure 121).

Le taux de restitution d'énergie de la cellule peut être calculé en utilisant deux définitions différentes. La première utilise les notions de la mécanique de la fracture « discrète » [72] et calcule le taux de restitution d'énergie, G , à travers l'expression :

$$G = -\frac{\Delta}{\Delta A} [E] \quad (\text{Eq. 17})$$

E est l'énergie totale du système et ΔA est la variation discrète de l'aire de la zone endommagée (l'aire d'une nouvelle fissure).

Dans ce cas, l'expression du taux de restitution d'énergie associé à l'apparition d'une nouvelle fissure au milieu de deux fissures préexistantes peut se mettre sous la forme:

$$G(\bar{\sigma}, d) = G_{\max}(\bar{\sigma}) \times f_d(d) \quad (\text{Eq. 18})$$

avec :

$$G_{\max}(\bar{\sigma}) = \frac{1}{\beta} \frac{E_{22}}{E_x} \frac{1}{E_{11}} (1 + h_{12}) \left[\bar{\sigma} - \frac{1}{1 + h_{12}} E_{11} \Delta\alpha_{21} \Delta T \right]^2 \quad (\text{Eq. 19})$$

$$f_d(d) = 2 \tanh\left(\frac{\beta}{4d}\right) - \tanh\left(\frac{\beta}{2d}\right) \quad (\text{Eq. 20})$$

où le coefficient β est donné par $E_x = \frac{E_{11} + h_{12} E_{22}}{1 + h_{12}}$, $h_{12} = \frac{h_1}{h_2}$; $\Delta\alpha_{21} = \alpha_2 - \alpha_1$ et

$d = 1/(2L)$ est la densité de fissures.

La deuxième définition utilise des notions plus classiques de la mécanique de la fracture, pour lesquelles l'expression du taux de restitution d'énergie associée à l'apparition d'une nouvelle fissure en $\xi = 0$ du bloc de longueur $2L$ est calculée par :

$$G = -\frac{\partial}{\partial A} [E] \quad (\text{Eq. 21})$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$G(\bar{\sigma}, d) = G_{\max}(\bar{\sigma}) \times f_d(d) \quad (\text{Eq. 22})$$

où :

$$G_{\max}(\bar{\sigma}) = \frac{1}{\beta} \frac{E_{22}}{E_x} \frac{1}{E_{11}} (1 + h_{12}) \left[\bar{\sigma} - \frac{1}{1 + h_{12}} E_{11} \Delta\alpha_{21} \Delta T \right]^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

$$f_d(d) = \tanh\left(\frac{\alpha}{2d}\right) - \frac{\alpha}{2d} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\alpha}{2d}\right) \right] \quad (\text{Eq. 24})$$

Les deux expressions de $f_d(d)$ ((Eq. 20) et (Eq. 24)) sont légèrement différentes et les résultats expérimentaux ne permettent pas de trancher en faveur de l'une ou de l'autre. Dans la suite dans notre étude, nous allons utiliser l'expression (Eq. 24). Plus de détails sur la construction des modèles numériques sont présentés en **Annexe 1**.

4. Résultats expérimentaux

4.1. Etat de surface des éprouvettes avant les essais de traction

Les Figure 122 et Figure 123 illustrent des observations par microscopie optique des surfaces polies des éprouvettes après le polissage (0h) et après les essais de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène pendant 24h, 48h et 96h, respectivement. On peut noter qu'il n'y a aucun endommagement sur la surface polie de l'éprouvette non vieillie (Figure 122a). Dans la surface des éprouvettes vieilles 48h, on retrouve des retraits (Figure 122c) et des décohésions fibre/matrice (Figure 122d). D'autre part, des microfissures matricielles (Figure 123a,b,c,d,e) dues à la thermo oxydation sont visibles sur la surface exposée à l'environnement – en accord avec le programme de pré vieillissement statué dans la section 1. Ces microfissures ne sont pas localisées et n'ont aucune direction privilégiée : de plus, leur nombre augmente avec le temps de vieillissement. En comparant la Figure 123c avec les Figure 123d, Figure 123e, on constate que les microfissures dans l'échantillon vieilli 96h sont plus ouvertes que celles dans l'échantillon vieilli 24h.

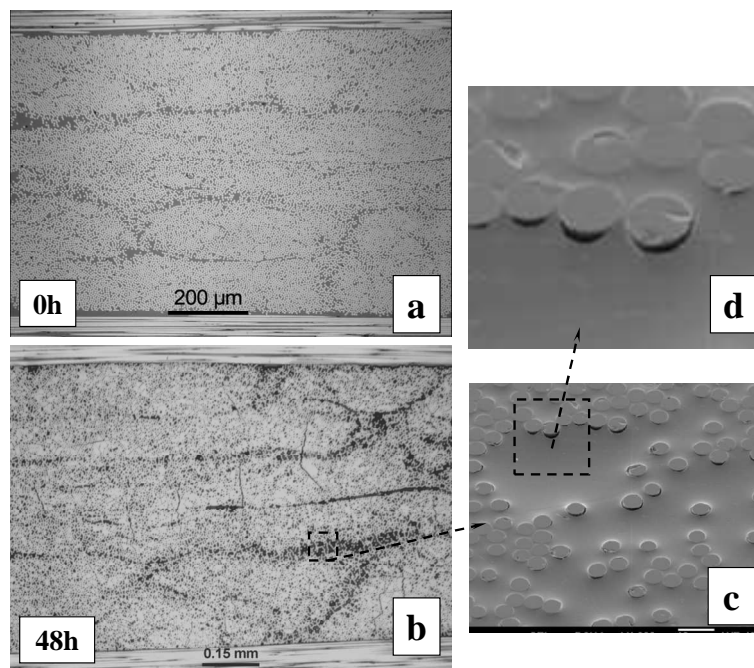


Figure 122: Etat de surface polie des éprouvettes ; a) après le polissage (0h) et b) après un vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène 48h ; c,d) observations de retraits matriciels et de décohésions fibre/matrice.

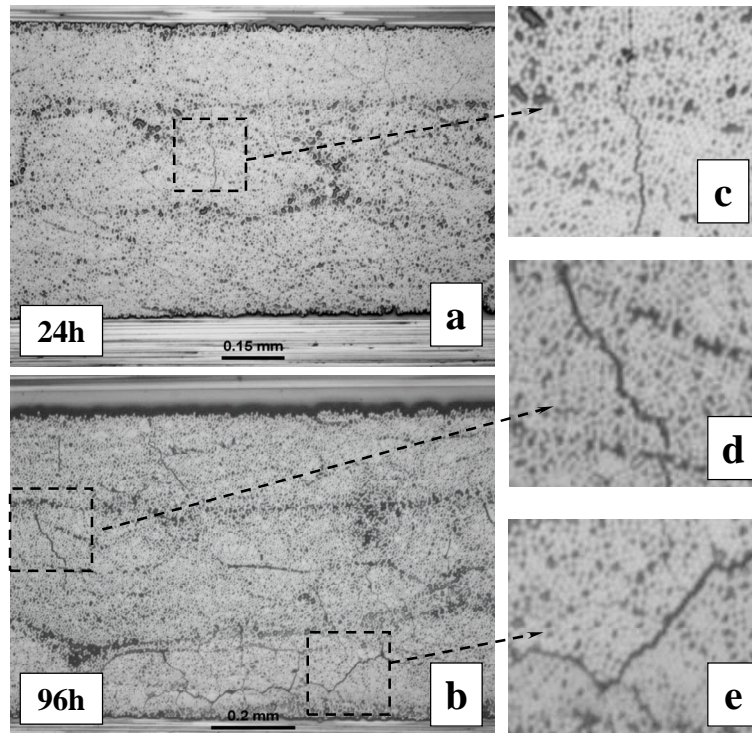


Figure 123: Etat de surface polie des éprouvettes après un vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène : a) 24h ; b) 96h ; c,d,e) observations de microfissures.

Dans la suite, pendant les essais de traction, nous ne comptons que les fissures transverses – fissures traversant toute l'épaisseur du pli : la Figure 124 montre un exemple de fissures transverses prises en considération dans le comptage.

Il est important de souligner que la géométrie, la séquence d'empilement des éprouvettes (bloc de plis 90° assez épais) et le type de chargement sont tels que des fissures transverses de type « traversantes » se produisent pendant l'essai : en d'autres termes – bien qu'elles s'amorcent en surface - les fissures créées traversent instantanément toute la largeur de l'éprouvette. Ce type d'essai est adapté pour capter l'amorçage des fissures transverses mais il ne nous donne aucune information sur la propagation de ces fissures.

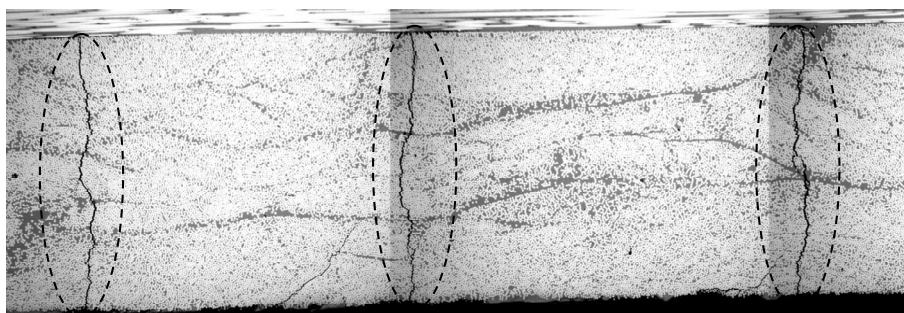


Figure 124: Exemple de fissures transverses.

4.2. Evaluation de taux de restitution d'énergie critique

4.2.1. Critère du type $G = G_c$ (G_c constant)

La Figure 125 présente l'évolution de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée pour les quatre types d'éprouvettes de même drapage $[0/90_3/0]$: vierges, pré-vieillies à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène pendant 24h, 48h et 96h, respectivement. Deux séries d'essais ont été réalisées pour assurer la fiabilité des données expérimentales. Un très net décalage entre les courbes des éprouvettes vierges et celles des éprouvettes vieilles peut être noté. Pour un même niveau de contrainte appliquée, les éprouvettes pré-vieillies présentent une densité de fissures plus importante (par exemple + 25 % pour une contrainte appliquée de 600Mpa) par rapport aux éprouvettes vierges. Par contre, on observe que les cinétiques de fissuration sont quasiment identiques pour les trois éprouvettes vieilles, alors que le temps de maintien à 150°C varie d'une fois au quatre.

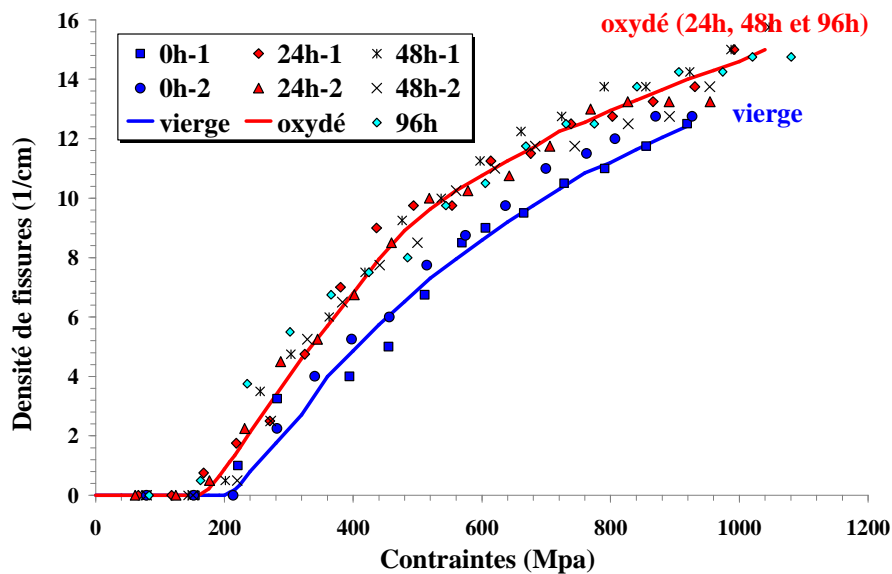


Figure 125: Evolution de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée au stratifié composite $[0/90_3/0]$: éprouvette vierge (0h) et éprouvettes pré-vieillies sous 1,7 bars d'oxygène pendant 24h, 48h et 96h.

Il est intéressant de noter que la contrainte à rupture n'est pas beaucoup affectée par le niveau de pré-vieillessement : au contraire, le fait que les éprouvettes pré-vieilles développent un nombre plus important de fissures tend à « différer » le moment de leur rupture.

A partir des données expérimentales le taux de restitution d'énergie critique, G_c , des ces trois types d'éprouvette peut être évalué en utilisant un critère de rupture du type $G = G_c$.

$$G(d, \bar{\sigma}) = G_{\max}(\bar{\sigma})f_d(d) = G_c \quad (\text{Eq. 25})$$

A partir de (Eq. 22), (Eq. 23), (Eq. 24) et (Eq. 25), on en déduit l'expression de $\bar{\sigma}$ en fonction de d et de G_c :

$$A \times [\bar{\sigma} - B]^2 \times f_d(d) = G_c$$

$$\bar{\sigma} = B + \sqrt{\frac{A \times G_c}{f_d(d)}} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\text{Avec } A = \frac{1}{\beta} \frac{E_{22}}{E_x} \frac{1}{E_{11}} (1 + h_{12}) \text{ et } B = \frac{1}{1 + h_{12}} E_{11} \Delta \alpha_{21} \Delta T$$

Compte tenu des discussions développées dans les sections précédentes, il est clair que le taux de restitution d'énergie, G_c , identifié à travers cet essai correspond à une condition d'amorçage des fissures : aucune donnée concernant leur propagation à cœur du matériau ne peut être identifiée.

La Figure 126 présente le résultat du calcul numérique pour différentes valeurs de G_c (considéré constant en fonction de la densité de fissures) et sa confrontation avec les résultats expérimentaux.

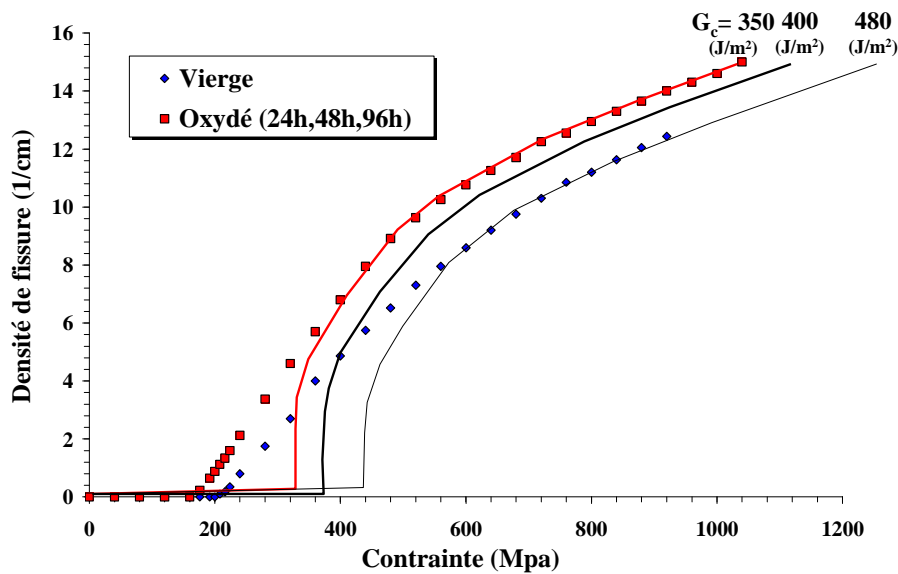


Figure 126: Comparaison expérimentale numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (G_c constant).

Tout d'abord, on peut remarquer que, en utilisant des valeurs de G_c constantes, le bon accord entre mesures expérimentales et simulations numériques n'est obtenu que pour des valeurs de densité de fissures élevées. Dans ce cas, on peut constater que les courbes numériques les plus proches des résultats expérimentaux sont celles obtenues avec $G_c = 480$ (J/m²) pour l'éprouvette vierge et $G_c = 350$ (J/m²) pour les éprouvettes pré-vieillies (24h, 48h et 96h). Le vieillissement thermo oxydant (1,7 bars pendant 24h et 48h) d'après un critère utilisant des valeurs de G_c constantes en fonction de la densité de fissures - induit une réduction du taux de restitution d'énergie critique d'environ 27% par rapport à l'état vierge.

On peut se poser des questions concernant l'origine de cette réduction. Un premier élément de réponse est lié à la fragilisation de la matrice sur les surfaces affectées par la thermo oxydation, qui a un effet sur l'amorçage et la propagation instantanée des fissures transverse. De plus, les endommagements induits par la thermo oxydation à l'échelle locale (retrait matriciel, décohésion fibre matrice, micro fissures) où des concentrations de contraintes importantes ont lieu pourraient faciliter d'amorçage des fissures transverses. Cette hypothèse nécessite des observations microscopiques approfondies des surfaces des éprouvettes pendant l'essai de traction.

4.2.2. Critère du type $G(d)=G_c(d)$

Han et al. [66] et Hahn et al. [73] ont mis en évidence, pour plusieurs types de stratifiés, une augmentation du taux de restitution d'énergie critique avec la densité de fissures. Pour mieux modéliser le domaine des faibles densités de fissures, il est nécessaire de prendre en compte une variation de G_c avec d . Certains auteurs (Ogi et Takao [74], Vinogradov et Hashin [75]) ont proposé des critères probabilistes, conduisant à une meilleure simulation de la courbe densité de fissures – contraintes appliquées.

Dans cette étude, on propose un critère du type :

$$G(\bar{\sigma}, d) = G_c(d) \quad (\text{Eq. 27})$$

dans lequel $G_c(d)$ est une expression du taux de restitution d'énergie critique dépendant de la densité de fissures. Les paramètres de la fonction $G_c(d)$ peuvent être identifiés à partir des points expérimentaux.

On peut trouver une possible forme pour $G_c(d)$ dans [76]:

$$G_c(d) = G_{\min} + G_0(1 - \exp(-Rd)) \quad (\text{Eq. 28})$$

dans laquelle G_{\min} représente le taux restitution d'énergie critique correspondant à l'initiation du processus de fissuration (première fissure), G_0 et R sont des paramètres à identifier. Le Tableau 12 présente les paramètres de l'(Eq. 28) obtenus pour les éprouvettes vierges et oxydées (24h, 48h et 96h):

	Vierge	Oxydé (24h, 48h et 96h)
G_{\min} (J/m ²)	237	209
G_0 (J/m ²)	196	122
R	2,3	2,3

Tableau 12: Paramètres de l'expression du taux de restitution d'énergie critique en fonction de la densité de fissures identifiée à partir des données expérimentales.

G_0 et G_{\min} sont affectés sensiblement par la thermo oxydation (diminution de 11% pour G_{\min} et de 37% pour G_0). Par contre, R est le même pour les deux échantillons.

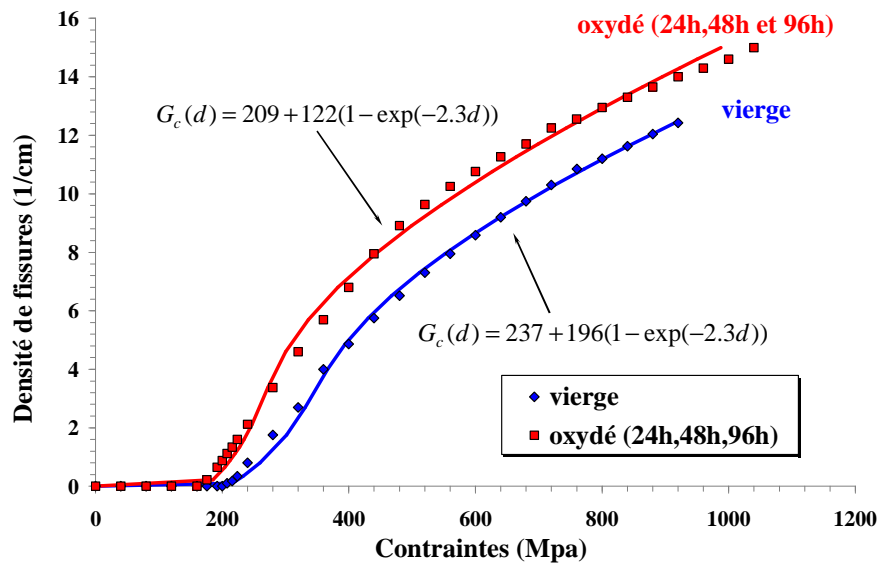


Figure 127: Comparaison expérimentale numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (G_c variant en fonction de la densité de fissures).

La Figure 127 présente une comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations numériques obtenues en utilisant le critère (Eq. 27). Les courbes expérimentales sont reproduites correctement. Cette approche conduit aussi à une réduction du taux de restitution d'énergie critique dans les éprouvettes pré-vieillies par rapport aux éprouvettes vierges.

4.2.3. Critère du type $G(d)=G_c(d)$ (approche probabiliste)

L'expression (Eq. 28) est purement phénoménologique et il est difficile d'en donner une interprétation physique convenable. Par la suite, on va tenter d'identifier une expression de $G_c(d)$ en se basant sur une approche probabiliste de type Weibull [77]. On fait toujours l'hypothèse qu'une nouvelle fissure apparaît au milieu de deux fissures préexistantes, le calcul de G est donc déterministe. Toutefois, quand la densité de fissures augmente, le volume disponible entre deux fissures et la probabilité d'y trouver un défaut diminuent : il faut donc plus d'énergie pour créer une nouvelle fissure. Le taux de restitution d'énergie critique, $G_c(d)$, augmente avec la densité de fissures : dans le cadre d'une approche probabiliste de type Weibull la probabilité de créer une fissure peut être exprimé par :

$$\text{Pr} = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_o} \left(\frac{G_c(d) - \gamma_{\min}}{\gamma_o} \right)^\alpha \right] \quad (\text{Eq. 29})$$

Où V représente le volume disponible entre deux fissures, V_o est le volume initial, γ_{\min} , γ_o et α sont les trois paramètres associés à la distribution de Weibull.

En exprimant la probabilité de survie, K , comme :

$$K = 1 - \text{Pr} = \exp \left[- \frac{V}{V_o} \left(\frac{G_c(d) - \gamma_{\min}}{\gamma_o} \right)^\alpha \right] \quad (\text{Eq. 30})$$

On peut donner une expression explicite de $G_c(d)$ en fonction de K , d (densité de fissures) et des trois paramètres du modèle de Weibull :

$$G_c(d) = \gamma_{\min} + \gamma_o [(-2L_o \ln K).d]^\frac{1}{\alpha} \quad (\text{Eq. 31})$$

Où L_o est la longueur initiale de l'éprouvette et $0 < K < 1$. Les trois paramètres du modèle de Weibull peuvent être identifiés à partir des données expérimentales (courbe densité de fissures – contraintes appliquées). Le Tableau 13 présente les paramètres identifiés en fixant une probabilité K égale à 0,5 et γ_{\min} égale à la valeur de taux de restitution d'énergie à l'initiation de la première fissure (G_{\min} utilisé dans (Eq. 28))

	γ_{\min} (J/m ²)	γ_o (J/m ²)	K	α
Vierge	237	7,35	0,5	1,5
Oxydé	209	4,12	0,5	1,5

Tableau 13: Paramètres du modèle de Weibull identifiés pour K=0,5

La Figure 128 présente la comparaison entre la courbe expérimentale et celle modélisée par l'approche probabiliste. On note une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les simulations numériques dans les zones de faible et de grande densité de fissures.

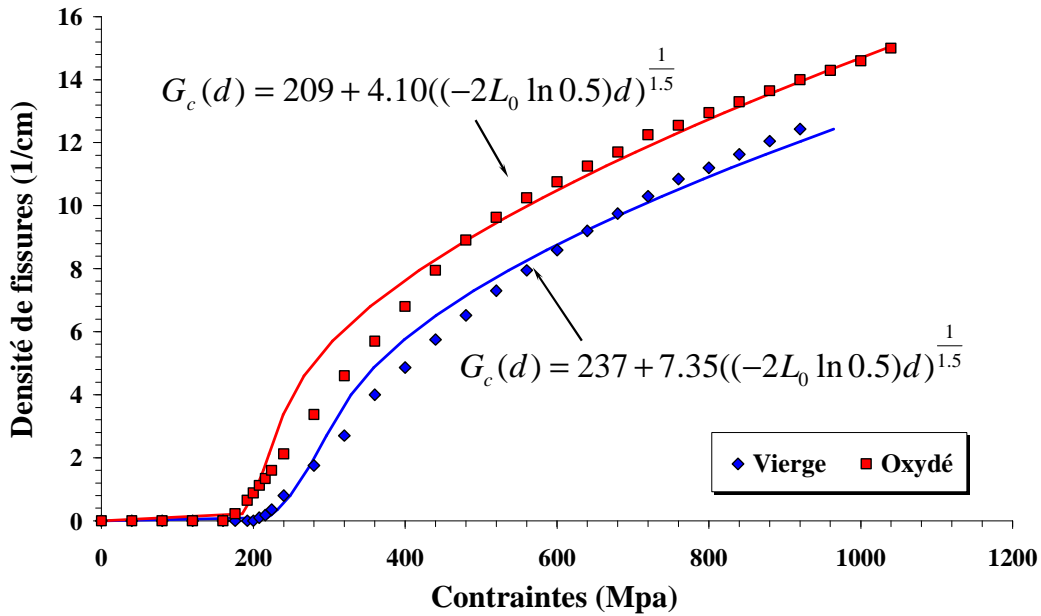


Figure 128: Comparaison expérimentale/numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (approche probabiliste).

Là encore en utilisant une approche probabiliste, on obtient une réduction du taux de restitution d'énergie critique (11% pour γ_{\min} et 44% pour γ_o) dans les éprouvettes pré-vieillies par rapport aux éprouvettes vierges.

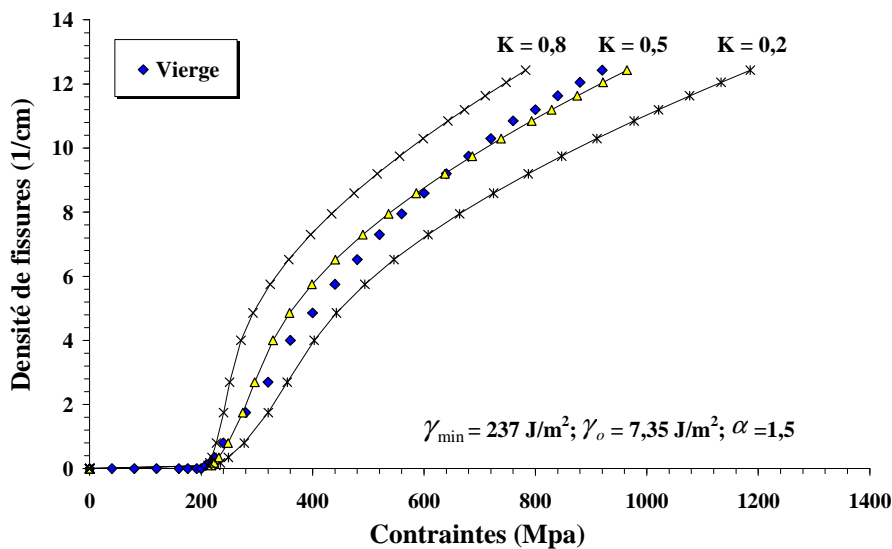


Figure 129: Influence de K sur la simulation : éprouvette vierge

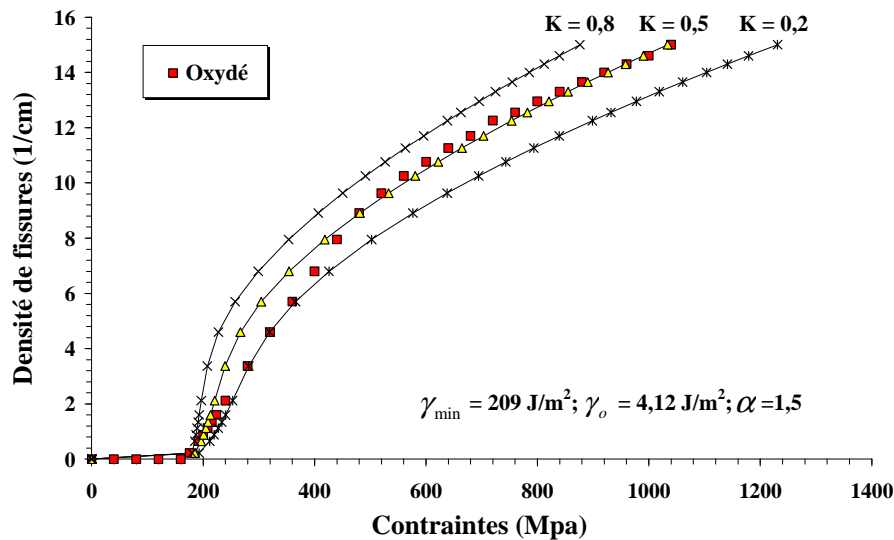


Figure 130: Influence de K sur la simulation : éprouvettes vieilles

La Figure 129 et la Figure 130 illustrent l'effet du coefficient K (probabilité de survie) sur les courbes « densité de fissures – contraintes appliquées » simulées par l'approche probabiliste pour le cas d'éprouvettes vierges et oxydées, respectivement. On peut noter que lorsque K diminue ($P_r = 1-K$ augmente), la partie de la courbe correspondant à la zone à grande densité de fissures se décale vers la droite (la contrainte augmente). En d'autres termes, pour un même niveau de contraintes, la densité de fissures augmente en augmentant K, c'est-à-dire, en diminuant la probabilité de rupture P_r .

4.3. Lien entre l'endommagement observé à l'échelle microscopique et la fissuration matricielle observée à l'échelle du stratifié

Dans le chapitre II on a montré que la thermo oxydation induit au niveau microscopique des retraits matriciels et des endommagements sous la forme de décohésions fibre/matrice. Le retrait matriciel engendre des contraintes internes qui s'ajoutent aux contraintes totales et tendent à augmenter les concentrations des contraintes aux interfaces fibres/matrice : plus la zone riche en matrice est grande, plus les sites de décohésions fibre/matrice sont nombreux. On peut se poser la question : y a-t-il un lien entre l'endommagement observé à l'échelle microscopique (retraits matriciels, décohésions fibre/matrice) et la diminution du taux de restitution d'énergie critique associé à la fissuration à l'échelle du stratifié ? On pourrait imaginer que les zones de forte concentration de contraintes - où les décohésions fibre/matrice dues à la thermo oxydation apparaissent - soient également le lieu où les fissures transverses s'amorcent et - même - qu'une fissure transverse soit le résultat de la coalescence de

plusieurs microfissures et décohésions fibre/matrice préexistantes - pilotée par la contrainte mécanique.

Pendant l'essai de traction, des répliques ont été appliquées sur le chant poli des éprouvettes dans le but de réaliser des observations microscopiques de ces surfaces. La Figure 131 présente des observations MEB des répliques enregistrées sur une éprouvette pré-vieillie sous 1,7 bars d'oxygène et soumise à un essai de traction monotone.

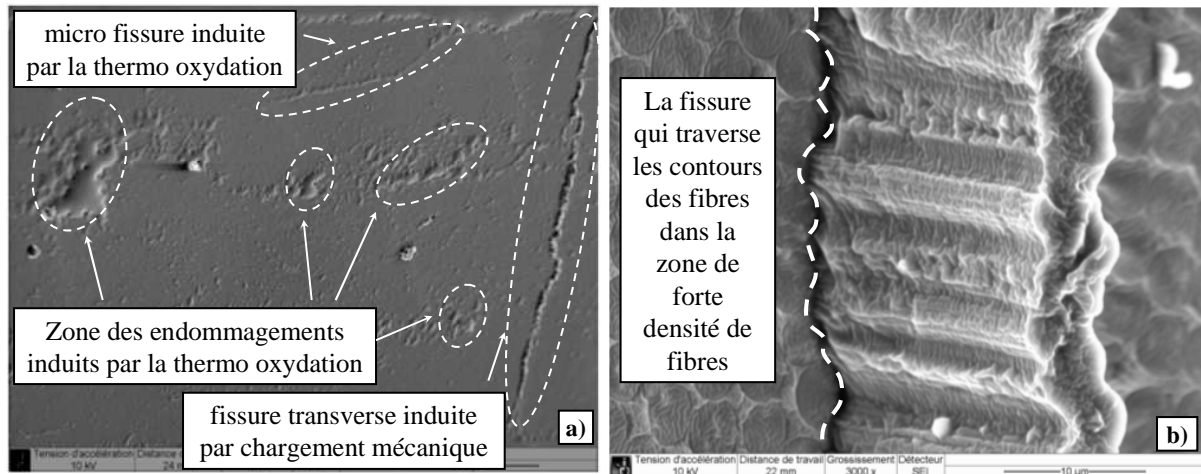


Figure 131: Observations MEB des répliques enregistrées sur une éprouvette pré-vieillie sous 1,7 bars d'oxygène soumise à un essai de traction monotone.

La Figure 131a montre l'existence d'une fissure transverse et de zones d'endommagement local induit par la thermo oxydation : on y constate que la fissure ne s'amorce pas à partir ou dans les zones pré-endommagées localement. Au contraire, la Figure 131b montre qu'une fissure transverse a tendance à se développer dans des zones à forte densité de fibres et en suivant les contours des fibres. Cette constatation peut être rapprochée de l'observation de profils de retrait « secondaires » dans les zones d'interface/interphase fibre/matrice, en proximité des fibres (chapitre II).

En conclusion, il semblerait que deux formes d'endommagements assez indépendantes se développent suite au vieillissement et au successif chargement mécanique : des retraits matriciels et des décohésions fibre/matrice – dans les zones riches en matrice – et des fissures matricielles – s'amorçant dans les zones riches en fibres et ne résultant pas de la coalescence de pré-endommagements à l'échelle microscopique.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle des stratifiés composites croisés $[0/90]_s$ ont été étudiées. Les résultats montrent une nette réduction du taux de restitution d'énergie critique dans les éprouvettes vieilles par rapport à celles non vieilles. Les cinétiques de fissuration sont quasiment identiques pour les deux éprouvettes vieilles, alors que le temps de maintien à 150°C varie du simple au quatre fois. La réduction du taux de restitution d'énergie dans les éprouvettes vieilles est liée à la fragilisation des surfaces affectées par la thermo oxydation, qui a un effet sur l'amorçage et la propagation instantanée des fissures transverses.

Des observations MEB sur des répliques montrent que l'amorçage de la fissuration matricielle a lieu sur le contour des fibres dans les zones riches en fibres et non pas dans les zones pré-endommagées (décohésions fibre/matrice, microfissures) qui se situent dans les zones riches en matrice.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

Cette partie va faire l'objet d'une synthèse des principaux résultats obtenus dans cette étude.

Dans le chapitre 2, les effets de la thermo oxydation sur les composites à l'échelle locale (fibre/matrice) ont été caractérisés à travers des mesures de retrait matriciel par MCI et des observations microscopiques par MEB. Cette étude nous a permis d'étudier l'influence des conditions de vieillissement sur le retrait matriciel.

Tout d'abord, une étude paramétrique de l'influence de polissage sur le retrait matriciel a été réalisée permettant de mettre en place un protocole de polissage automatique qui est utilisé dans tous les travaux qui suivent. Ce protocole assure à la fois la qualité et la reproductibilité du polissage en limitant toutes sortes d'endommagements.

La caractérisation du retrait matriciel au cours des conditions de vieillissement a été réalisée. Les résultats montrent que la profondeur maximale de la matrice augmente avec le temps de vieillissement, la distance entre fibres et avec la pression partielle d'oxygène (1,7 bars et 5 bars d'oxygène). L'arrangement local du composite (fraction volumique locale de fibres, zones riches en matrice) a une influence très importante sur le retrait matriciel. Pour une même distance entre fibres, des configurations de fibres différentes peuvent donner des niveaux de retrait très différents et cette différence augmente en fonction du temps de vieillissement. Cela explique l'origine de la dispersion de toutes les mesures MCI. La profondeur maximale de retrait matriciel augmente de façon approximativement bi-linéaire en fonction du temps de vieillissement : le changement de pente de ces courbes correspond à l'apparition de décohésions à l'interface fibre/matrice et est lié à l'amorçage de cet endommagement. Des observations MEB confirment ce comportement.

Les observations MEB d'échantillons vieillis montrent que l'amorçage de décohésions fibre/matrice est suivi par la propagation de celles-ci vers le cœur du matériau, créant des surfaces supplémentaires qui favorisent la pénétration de l'oxygène et accélèrent le processus d'oxydation. L'étude de l'état d'endommagement (observations MEB) et des retraits matriciels montre qu'il y a une équivalence de « niveau d'oxydation » entre les échantillons vieillis respectivement: sous air pendant 1000h, sous 1,7 bars d'oxygène pendant 49h et sous 5 bars d'oxygène pendant 20h.

L'analyse des profils de retrait matriciel entre deux fibres révèle que des « profils secondaires » se développent à proximité de l'interface fibre/matrice : cela semble témoigner d'un niveau d'oxydation plus élevé dans ces zones par rapport à la matrice seule.

L'évolution au cours du temps des couches oxydées/endommagées dans des échantillons composites unidirectionnels vieillissés sous air atmosphériques et sous 5 bars d'oxygène a été caractérisé par microscopie en champ sombre. Il a été montré que ces couches se propagent plus vite dans la direction des fibres que dans la direction transverse, suivant un rapport « d'anisotropie » en bon accord avec des données de littérature sur des matériaux similaires. Les résultats montrent également que l'épaisseur des couches oxydées dans des échantillons vieillissés sous 5bars d'oxygène est plus importante que celle dans des échantillons vieillissés sous air atmosphérique.

L'effet de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de stratifiés composites de type croisé $[0/90]_s$ a été étudié grâce à essais de traction monotone (et comptage de fissures) d'éprouvettes vierges et pré vieillies sous 5 bars d'oxygène. Un modèle de type « shear-lag » basé sur les travaux de Nairn [78] et Nairn et Mendel [79] a été utilisé pour évaluer le taux de restitution d'énergie des éprouvettes fissurées. En utilisant plusieurs types de critères de fissuration, une réduction significative de la ténacité des éprouvettes vieillies par rapport aux éprouvettes vierges a été constatée. Cette réduction est due à la fragilisation de la surface induite par la thermo oxydation, fragilisation qui favorise l'amorçage puis la propagation instantanée des fissures transverses. La technique de « réplique » a été mise en place et appliquée pour enregistrer l'état de surface des éprouvettes pendant les essais de traction. Les observations MEB de ces répliques ont permis de vérifier le lien potentiel entre les endommagements induits par la thermo oxydation à l'échelle fibre/matrice et l'amorçage des fissures transverses à l'échelle du stratifié. Les résultats ont montré qu'il n'y a pas de lien direct entre les endommagements aux deux échelles : il semblerait que deux formes d'endommagements assez indépendantes se développent suite au vieillissement et au successif chargement mécanique : des retraits matriciels et des décohésions fibre/matrice – dans les zones riches en matrice – et des fissures matricielles – s'amorçant dans les zones riches en fibres, ces dernières ne résultant pas de la coalescence des pré-endommagements à l'échelle microscopique.

Perspectives

En perspective – à l'échelle microscopique – il est intéressant de montrer comment la décohésion fibre/matrice évolue en profondeur après l'amorçage : les outils d'observation MEB/MCI ne sont pas appropriés pour cette caractérisation et des techniques de types rayons-X (2D ou 3D, tomographie) sont nécessaires.

Beaucoup de perspectives s'ouvrent concernant le développement du modèle numérique pour la simulation des retraits matriciels à haute pression : la construction de lois de comportement plus appropriées – dépendant du grade d'avancement de la réaction chimique, la prise en compte de cinétiques de réaction-diffusion spécifiques pour les zones « interphases » et de l'éventuel couplage chemo-mécanique sont des ingrédients qui doivent être intégrés dans le modèle pour expliquer les écarts simulation/expérience observés aux hautes pressions, même pour des durées de vieillissement relativement courtes, en absence d'endommagement. Ensuite - en utilisant les valeurs de G_{dc} identifiées dans le présent travail – les phénomènes d'amorçage et de propagation des décohésions aux interfaces fibre/matrice pourront être correctement simulés. Beaucoup de travail reste à faire, le but final étant d'avoir à disposition un outil capable de simuler la dégradation du matériau dans des conditions de vieillissement assez sévères et de proposer de scénarios réalistes d'accélération des essais. Il est évident que tous les résultats expérimentaux présentés dans cette section représentent une riche base de données pour la validation d'un futur modèle de dégradation.

A l'échelle mésoscopique, pour pouvoir aborder la modélisation de l'évolution des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement, l'interaction oxydation/endommagement doit être prise en compte. Une approche très intéressante a été proposée dans [56], consistant à identifier des coefficients de diffusion « effectifs » à travers la comparaison entre l'évolution des couches oxydées/endommagées mesurées expérimentalement avec celle simulée par le calcul numérique. Une correcte simulation des couches oxydées/endommagées et de leur évolution au cours du temps représente une intéressante perspective de recherche dans ce domaine.

Nous avons montré dans cette étude que la thermo-oxydation a une influence significative sur la fissuration matricielle de stratifiés composites, à l'échelle macroscopique. Cependant, le lien entre les endommagements aux différentes échelles et le mécanisme d'interaction entre la thermo oxydation et la fissuration ne sont pas

Conclusions et Perspectives

clairs. Cela reste à approfondir. De plus, l'effet de la thermo-oxydation sur la propagation des fissures de fatigue reste à caractériser.

Annexes

Annexe 1: Modèle d'évaluation du taux de restitution d'énergie

1. Détermination des contraintes

Le modèle de Nairn et Mendels [70] permet d'obtenir une solution approchée du problème d'élasticité à partir de deux hypothèses seulement :

- $\gamma_{xz} \cong \frac{\partial u}{\partial z}$ (c'est-à-dire $\frac{\partial w}{\partial x} \cong 0$: w varie lentement en fonction de x).
- $\left| \frac{v_{xz}^{(i)}}{E_z^{(i)}} \frac{d\langle \sigma_z^{(i)} \rangle}{dx} \right| \ll \left| \frac{d\langle \sigma_x^{(i)} \rangle}{dx} \right|$, cette hypothèse moins forte que l'hypothèse de traction pure dans chaque couche.

La configuration est la suivante:

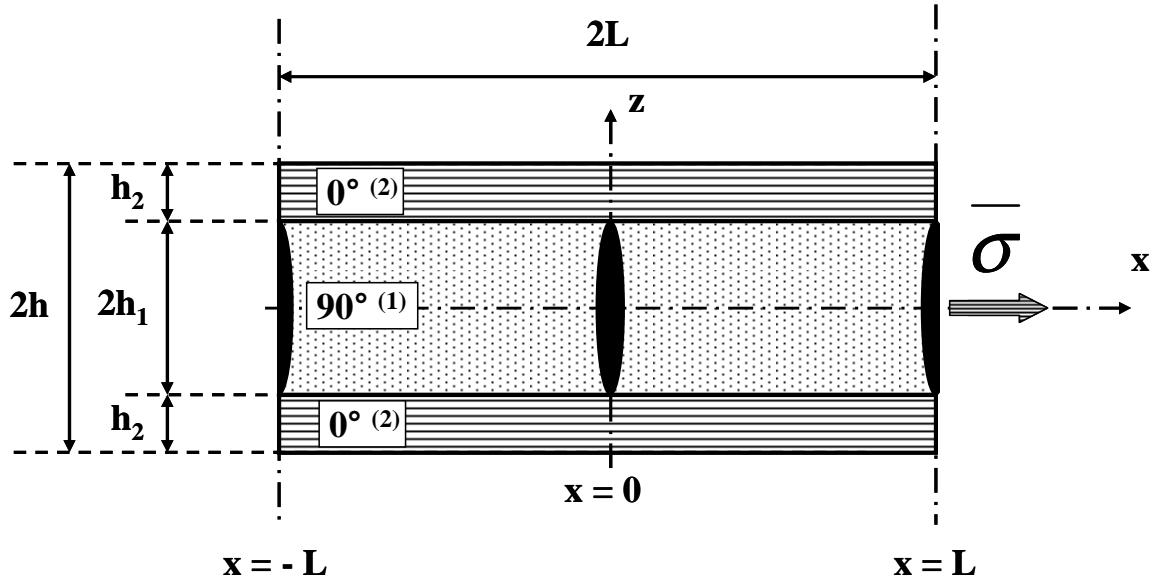


Figure 132: Apparition d'une nouvelle fissure à l'abscisse dans la couche à 90° du stratifié entre deux fissures préexistantes.

On pose:

$$\zeta_1 = \frac{z}{h_1}, \quad 0 \leq z \leq h_1 \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\zeta_2 = \frac{z - h_1}{h_2}, \quad h_1 \leq z \leq h_1 + h_2 \quad (\text{Eq. 33})$$

ζ_1, ζ_2 varient de 0 à 1 dans chaque couche.

Les contraintes $\sigma_{xz}(x,z)$ dans deux couches à 0° et à 90° admettent la répartition quelconque:

$$\sigma_{xz}^{(1)} = R_1(\zeta_1)\tau^*(x) ; \sigma_{xz}^{(2)} = L_2(\zeta_2)\tau^*(x) \quad (\text{Eq. 34})$$

où $\tau^*(x)$ est le cisaillement interlaminaire à l'interface des deux couches à 0° (couche (2)) et 90° (couche (1)).

$R_1(\zeta_1)$, $L_2(\zeta_2)$ sont des fonctions de forme vérifiant les conditions de raccordement:

$$R_1(0) = 0, R_1(1) = 1, L_2(0) = 1, L_2(1) = 0 \quad (\text{Eq. 35})$$

A partir de l'équation d'équilibre

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} = 0 \quad (\text{Eq. 36})$$

en intégrant sur l'épaisseur de la couche (1) on a l'équation de type « shear-lag »:

$$h_1 \frac{d}{dx} \langle \sigma_x^{(1)} \rangle + \tau^* = 0 \quad (\text{Eq. 37})$$

$$\text{en posant } \langle f^{(i)} \rangle = \frac{1}{h_i} \int_{h_i} f(x,z) dz = \int_0^1 f(x, \zeta_i) d\zeta_i$$

de même, en intégrant l'épaisseur de la couche (2) on a

$$h_2 \frac{d}{dx} \langle \sigma_x^{(2)} \rangle - \tau^* = 0 \quad (\text{Eq. 38})$$

On va établir l'équation dont τ^* est solution.

- A partir de la loi de Hooke pour la contrainte tangentielle σ_{xz}

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\sigma_{xz}}{G_{xz}} \quad (\text{Eq. 39})$$

et la première hypothèse fondamentale du type shear-lag ($\frac{\partial w}{\partial x} = 0$) on a :

$$\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \zeta_1} = \frac{h_1}{G_{23}} R_1 \tau^* \quad (\text{Eq. 40})$$

$$\frac{\partial u^{(2)}}{\partial \zeta_2} = \frac{h_2}{G_{12}} L_2 \tau^* \quad (\text{Eq. 41})$$

On multiplie les deux côtés de l'équation (Eq. 40) par ζ_1 et on intègre par parties sur l'épaisseur de la couche (1) pour obtenir :

$$[\zeta_1 u]_0^1 - \int_0^1 u d\zeta_1 = \frac{h_1 \tau^*}{G_{23}} \int_0^1 \zeta_1 R_1 d\zeta_1 \text{ d'où}$$

$$u^* - \langle u^{(1)} \rangle = \frac{h_1 \tau^*}{G_{23}} \langle \zeta_1 R_1 \rangle \quad (\text{Eq. 42})$$

en posant $u^*(x) = u(x, h_1)$

On multiplie de même les deux côtés de l'équation (Eq. 41) par $(1 - \zeta_2)$ et on intègre par parties sur l'épaisseur de la couche (2) pour obtenir :

$$-u^* + \langle u^{(2)} \rangle = \frac{h_2 \tau^*}{G_{12}} \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle \quad (\text{Eq. 43})$$

A partir de (Eq. 42) et (Eq. 43) on a :

$$\langle u^{(2)} \rangle - \langle u^{(1)} \rangle = \left[\frac{h_1}{G_{23}} \langle \zeta_1 R_1 \rangle + \frac{h_2}{G_{12}} \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle \right] \tau^* \quad (\text{Eq. 44})$$

On utilise la loi de Hooke pour la déformation ε_x :

$$\varepsilon_x^{(1)} = \frac{\partial u^{(1)}}{\partial x} = \frac{\sigma_x^{(1)}}{E_2} - \frac{v_{23}\sigma_z}{E_3} + \alpha_2 \Delta T \quad (\text{Eq. 45})$$

$$\varepsilon_x^{(2)} = \frac{\partial u^{(2)}}{\partial x} = \frac{\sigma_x^{(2)}}{E_1} - \frac{v_{13}\sigma_z}{E_3} + \alpha_1 \Delta T \quad (\text{Eq. 46})$$

avec la deuxième hypothèse (on suppose que la contrainte moyenne $\langle \sigma_z \rangle$ varie beaucoup plus lentement dans la direction x que la contrainte moyenne $\langle \sigma_x \rangle$).

En combinant les équations (Eq. 37) et (Eq. 38) on a :

$$\frac{d^2 \langle u^{(2)} \rangle}{dx^2} - \frac{d^2 \langle u^{(1)} \rangle}{dx^2} = \left(\frac{1}{E_1 h_2} + \frac{1}{E_2 h_1} \right) \tau^* \quad (\text{Eq. 47})$$

En différentiant l'équation (Eq. 44) deux fois par rapport à la variable x et en utilisant l'équation (Eq. 47), on a :

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau^* - \beta^2 \tau^* = 0 \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\text{où } \beta^2 = \frac{\frac{1}{h_1 E_2} + \frac{1}{h_2 E_1}}{\frac{h_1 \langle \zeta_1 R_1 \rangle}{G_{23}} + \frac{h_2 \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle}{G_{12}}}$$

Dans le cas le plus simple où R_1 et L_2 sont des fonctions linéaires (avec $R_1(\zeta_1) = \zeta_1$ et $L_2(\zeta_2) = 1 - \zeta_2$, on a : $\langle \zeta_1 R_1 \rangle = \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle = \frac{1}{3}$), le coefficient β est donné par la formule suivante :

$$\beta = \sqrt{\frac{\frac{1}{h_1 E_2} + \frac{1}{h_2 E_1}}{\frac{h_1}{3G_{23}} + \frac{h_2}{3G_{12}}}}$$

La solution de l'équation (Eq. 48) est :

$$\tau^* = A \cdot \text{sh}(\beta x) + B \cdot \text{ch}(\beta x) \quad (\text{Eq. 49})$$

où A, B sont des constantes.

On a deux conditions aux limites :

$$\tau^*(x=0) = 0 \rightarrow B = 0 \rightarrow \tau^* = A.sh(\beta x) \quad (\text{Eq. 50})$$

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle(L) = 0 \text{ et } \langle \sigma_x^{(2)} \rangle(L) = \frac{h}{h_2} \bar{\sigma} \quad (\text{Eq. 51})$$

D'après (Eq. 45), (Eq. 46)

$$\frac{d}{dx} \langle u^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_2} \langle \sigma_x^{(1)} \rangle + \alpha_2 \Delta T \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\frac{d}{dx} \langle u^{(2)} \rangle = \frac{1}{E_1} \langle \sigma_x^{(2)} \rangle + \alpha_1 \Delta T \quad (\text{Eq. 53})$$

En $x = L$, on a donc :

$$\frac{d}{dx} \langle u^{(2)} \rangle - \frac{d}{dx} \langle u^{(1)} \rangle = \frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T$$

D'après (Eq. 44), on a donc

$$\left[\frac{h_1}{G_{23}} \langle \zeta_1 R_1 \rangle + \frac{h_2}{G_{12}} \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle \right] \frac{d}{dx} \tau^* \Big|_{x=L} = \frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T$$

Soit

$$A \cdot \beta \text{ch}(\beta L) \left[\frac{h_1}{G_{23}} \langle \zeta_1 R_1 \rangle + \frac{h_2}{G_{12}} \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle \right] = \frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T$$

$$A = \left[\frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T \right] \left\{ \beta \text{ch}(\beta L) \left[\frac{h_1}{G_{23}} \langle \zeta_1 R_1 \rangle + \frac{h_2}{G_{12}} \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle \right] \right\}^{-1} \quad (\text{Eq. 54})$$

ou encore :

$$A = \left[\frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T \right] \frac{\beta}{\text{ch}(\beta L)} \frac{1}{\frac{1}{h_1 E_2} + \frac{1}{h_2 E_1}} \quad (\text{Eq. 55})$$

A partir de (Eq. 37) on a :

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle = \int_x^L \frac{\tau^*(\xi)}{h_1} d\xi = \frac{A}{\beta h_1} (\text{ch}(\beta L) - \text{ch}(\beta x))$$

$$\text{soit } \langle \sigma_x^{(1)} \rangle = \left[\frac{h}{h_2} \frac{\bar{\sigma}}{E_1} + \alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T \right] \frac{h_2 E_1 E_2}{h E_x} \frac{\text{ch}(\beta L) - \text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)}$$

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle = E_2 \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \right] \left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)} \right) \quad (\text{Eq. 56})$$

L'équilibre global du stratifié se traduit par

$$h_1 \langle \sigma_x^{(1)} \rangle + h_2 \langle \sigma_x^{(2)} \rangle = h \bar{\sigma}, \text{ d'où}$$

$$\langle \sigma_x^{(2)} \rangle = \frac{1}{h_2} \left\{ h \bar{\sigma} - h_1 E_2 \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \right] \left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)} \right) \right\} \quad (\text{Eq. 57})$$

D'après (Eq. 53) on a :

$$\frac{d}{dx} \langle u^{(2)} \rangle = \frac{1}{E_1} \langle \sigma_x^{(2)} \rangle + \alpha_1 \Delta T = g(x) \quad (g(x) \text{ a la forme } g(x) = k_1 + k_2 \text{ch}(\beta x))$$

$$\text{Avec: } k_1 = \alpha_1 \Delta T + \frac{1}{h_2} \left\{ h \bar{\sigma} - h_1 E_2 \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \right] \right\}$$

$$k_2 = \frac{1}{h_2} \left\{ h_1 E_2 \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \right] \left(-\frac{1}{\text{ch}(\beta L)} \right) \right\}$$

$$\text{Donc: } \langle u^{(2)} \rangle = \int g(x) dx = k_1 x + \frac{k_2}{\beta} \text{sh}(\beta x) + k_3$$

$$\langle u^{(2)} \rangle(L) - \langle u^{(2)} \rangle(0) = k_1 L + \frac{k_2}{\beta} \text{sh}(\beta L) - k_1 \cdot 0 + \frac{k_2}{\beta} \text{sh}(\beta \cdot 0) = k_1 L + \frac{k_2}{\beta} \text{sh}(\beta L)$$

$$\langle u^{(2)} \rangle(L) - \langle u^{(2)} \rangle(0) = L \alpha_1 \Delta T + \frac{h \bar{\sigma}}{h_2 E_1} L - L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \right] \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right)$$

On peut prendre $\langle u^{(2)} \rangle(0) = 0$ donc :

$$\langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle (\mathbf{L}) = L\alpha_1\Delta T + \frac{h\bar{\sigma}}{h_2E_1}L - L\frac{h_1E_2}{h_2E_1}\left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} + \frac{h_2E_1}{hE_x}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T\right]\left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L}\right) \quad (\text{Eq. 58})$$

Le problème thermo-élastique complet est résolu par la superposition de 2 problèmes; un problème « m » élastique isotherme et un problème « r » thermo-élastique. Donc :

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle = \langle \sigma_x^{(1)} \rangle_m + \langle \sigma_x^{(1)} \rangle_r$$

$$\langle \sigma_x^{(2)} \rangle = \langle \sigma_x^{(2)} \rangle_m + \langle \sigma_x^{(2)} \rangle_r$$

$$\langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle (\mathbf{L}) = \langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle_m (\mathbf{L}) + \langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle_r (\mathbf{L})$$

Où:

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle_m = \frac{E_2}{E_x}\left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)}\right)\bar{\sigma} \quad (\text{Eq. 59})$$

$$\langle \sigma_x^{(1)} \rangle_r = \frac{h_2E_1E_2}{hE_x}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T\left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)}\right) \quad (\text{Eq. 60})$$

$$\langle \sigma_x^{(2)} \rangle_m = \frac{1}{h_2}\left[h\bar{\sigma} - h_1E_2\frac{\bar{\sigma}}{E_x}\left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)}\right)\right] \quad (\text{Eq. 61})$$

$$\langle \sigma_x^{(2)} \rangle_r = -\frac{h_1E_2}{h_2}\left[\frac{h_2E_1}{hE_x}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T\right]\left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)}\right) \quad (\text{Eq. 62})$$

$$\langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle_m (\mathbf{L}) = \frac{h\bar{\sigma}}{h_2E_1}L - L\frac{h_1E_2}{h_2E_1}\left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x}\right]\left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L}\right) \quad (\text{Eq. 63})$$

$$\langle \mathbf{u}^{(2)} \rangle_r (\mathbf{L}) = L\alpha_1\Delta T - L\frac{h_1E_2}{h_2E_1}\left[\frac{h_2E_1}{hE_x}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T\right]\left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L}\right) \quad (\text{Eq. 64})$$

2. Détermination de taux de restitution d'énergie G

Considérons la cellule élémentaire de longueur 2L représentée sur la Figure 133.

Les conditions aux limites sont:

- $\vec{T} = \vec{T}_0$ sur Σ_σ , avec $\Sigma_\sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$
- $\vec{T}_0 = \vec{0}$ sur Σ_1 et $\vec{T} = \pm \sigma_x^{(2)}(L, z)$ sur Σ_2

Le déplacement sur la frontière est $\vec{u} = \vec{u}_m + \vec{u}_r$, indépendant de z , car le plan $x = L$ est plan de symétrie :

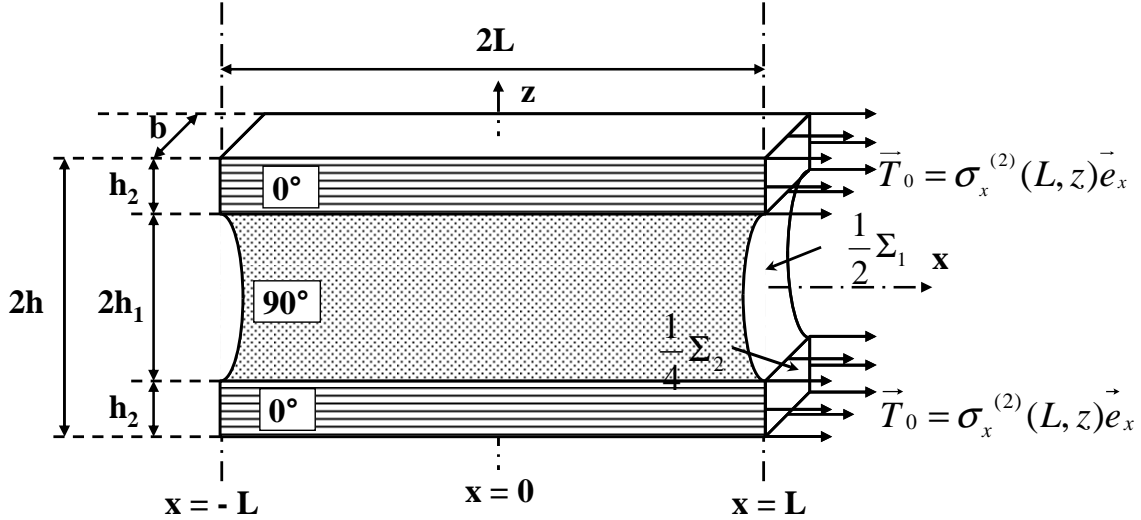


Figure 133: Cellule élémentaire du stratifiée fissuré.

D'après Nairn [71], le taux de restitution d'énergie est tel que :

$$G = G_{\text{mech}} + G_{\text{ther}} \text{ avec}$$

$$G_{\text{mech}} = \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{2} \int_{\Sigma_\sigma} \vec{T}_0 \cdot \vec{u}_m dS - \frac{1}{2} \int_{\Sigma_u} \vec{T}_m \cdot \vec{u}_0 dS \right) \text{ ici, } \Sigma_u = 0$$

$$\text{avec } \int_{\Sigma_\sigma} \vec{T}_0 \cdot \vec{u}_m dS = \vec{u}_m(L) \cdot \int_{\Sigma_\sigma} \vec{T}_0 dS$$

$$G_{\text{mech}} = \frac{d}{dA} \left(2bh_2 \langle \sigma^{(2)} \rangle_m(L) \langle u^{(2)} \rangle_m(L) \right)$$

$$G_{\text{ther}} = \frac{V}{2} \Delta T \left[2 \frac{d \langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \rangle}{dA} + \frac{d \langle \bar{\sigma}_r : \bar{\alpha} \rangle}{dA} \right]$$

1. Partie mécanique

Si l'on utilise la définition avec $\frac{\Delta}{\Delta A}$ (où $\Delta A = 2bh_1$), on suppose qu'une cellule de longueur

$2L$ se divise en deux cellules de longueur L et on a

$$G_{\text{mech}} = 2bh_2 \cdot \frac{1}{2bh_1} \left[2 \cdot \langle \sigma^{(2)} \rangle_m \left(\frac{L}{2} \right) \langle u^{(2)} \rangle_m \left(\frac{L}{2} \right) - \langle \sigma^{(2)} \rangle_m (L) \langle u^{(2)} \rangle_m (L) \right] \quad (\text{Eq. 65})$$

$$\text{Avec : } \langle \sigma^{(2)} \rangle_m \left(\frac{L}{2} \right) = \langle \sigma^{(2)} \rangle_m \left(x = \frac{L}{2} \right) \Big|_{L \rightarrow \frac{L}{2}} = \frac{h\bar{\sigma}}{h_2}$$

$$\langle u^{(2)} \rangle_m \left(\frac{L}{2} \right) = \frac{h\bar{\sigma}}{h_2 E_1} \frac{L}{2} - \frac{L}{2} \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \left(1 - \frac{\text{th}(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right)$$

$$\langle \sigma^{(2)} \rangle_m (L) = \frac{h\bar{\sigma}}{h_2}$$

$$\langle u^{(2)} \rangle_m (L) = \frac{h\bar{\sigma}}{h_2 E_1} L - L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right)$$

$$G_{\text{mech}} = 2bh_2 \cdot \frac{1}{2bh_1} \left[\frac{h\bar{\sigma}}{h_2} \left(2 \cdot \langle u^{(2)} \rangle_m \left(\frac{L}{2} \right) - \langle u^{(2)} \rangle_m (L) \right) \right]$$

$$G_{\text{mech}} = 2bh_2 \cdot \frac{1}{2bh_1} \frac{h\bar{\sigma}}{h_2} \left[\frac{h\bar{\sigma}}{h_2 E_1} L - L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \left(1 - \frac{\text{th}(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right) - \frac{h\bar{\sigma}}{h_2 E_1} L + L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right) \right]$$

$$G_{\text{mech}} = 2bh_2 \cdot \frac{1}{2bh_1} \frac{h\bar{\sigma}}{h_2} L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \left[-1 + \frac{\text{th}(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} + 1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right]$$

$$G_{\text{mech}} = 2bh_2 \cdot \frac{1}{2bh_1} \frac{h\bar{\sigma}}{h_2} L \frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} \left[\frac{\bar{\sigma}}{E_x} \right] \frac{1}{\beta L} \left[2\text{th}(\beta \frac{L}{2}) - \text{th}(\beta L) \right]$$

On obtient alors:

$$G_{\text{mech}} = \frac{1}{\beta} \frac{E_2 h}{E_x E_1 h_2} \bar{\sigma}^{-2} \left[2\text{th}\left(\beta \frac{L}{2}\right) - \text{th}(\beta L) \right] \quad (\text{Eq. 66})$$

2. Partie thermique

En gardant les notations de Nairn [71], on a

$$G_{\text{ther}} = \frac{1}{2} V \Delta T \left\{ \frac{d}{dA} \text{ ou } \frac{\Delta}{\Delta A} \right\} \left[2 \langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \rangle + \langle \bar{\sigma}_r : \bar{\alpha} \rangle \right] \quad (\text{Eq. 67})$$

où $\langle f \rangle = \frac{1}{V} \int_V f dV$, $V = 4bhL$ étant le volume de la cellule élémentaire.

On peut montrer que $\int_V \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \Delta T dV = \int_{\Sigma_\sigma} \vec{T}_0 \cdot \vec{u}_r dS - \int_{\Sigma_u} \vec{T}_r \cdot \vec{u}_0 dS$, \vec{u}_0 étant le déplacement imposé sur la partie $\Sigma_u = \emptyset$ de la frontière; il en résulte que, avant formation d'une nouvelle fissure, on a

$$\langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \Delta T \rangle^- = \frac{1}{4bhL} 4 \int_{\frac{1}{4}\Sigma_2} \sigma_x^{(2)}(L) u_r^{(2)}(L) dS = \frac{1}{L} \bar{\sigma} \langle u_r^{(2)} \rangle(L) \quad (\text{Eq. 68})$$

Après la formation d'une nouvelle fissure

$$\langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \Delta T \rangle^+ = \frac{1}{4bhL} 8 \int_{\frac{1}{4}\Sigma_2} \sigma_x^{(2)}\left(\frac{L}{2}\right) u_r^{(2)}\left(\frac{L}{2}\right) dS = \frac{2}{L} \bar{\sigma} \langle u_r^{(2)} \rangle\left(\frac{L}{2}\right) \quad (\text{Eq. 69})$$

$$\Delta \langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \Delta T \rangle = \frac{1}{L} \bar{\sigma} \left[2 \langle u_r^{(2)} \rangle\left(\frac{L}{2}\right) - \langle u_r^{(2)} \rangle(L) \right], \text{ soit, avec}$$

$$\langle u_r^{(2)} \rangle_r(L) = L \alpha_1 \Delta T + L \frac{h_1 E_2}{h E_x} (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right)$$

$$\Delta \langle \bar{\sigma}_m : \bar{\alpha} \Delta T \rangle = - \frac{h_1 E_2}{\beta L h E_x} \bar{\sigma} (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \left[2\text{th}\left(\beta \frac{L}{2}\right) - \text{th}(\beta L) \right] \quad (\text{Eq. 70})$$

On montre ensuite que $\langle \bar{\sigma}_r : \bar{\alpha} \Delta T \rangle = \frac{1}{V} \left[\int_{V_1} \sigma_r^{(1)} \alpha_2 \Delta T dV_1 + \int_{V_2} \sigma_r^{(2)} \alpha_1 \Delta T dV_2 \right]$, V_1 et V_2 étant

les volumes des couches à 90° et 0° . On a par ailleurs :

$$\langle \sigma_r^{(1)} \rangle = E_2 \frac{h_2 E_1}{h E_x} (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)} \right)$$

$$\langle \sigma_r^{(2)} \rangle = E_1 \frac{h_1 E_2}{h E_x} (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \left(1 - \frac{\text{ch}(\beta x)}{\text{ch}(\beta L)} \right)$$

d'où

$$\int_{V_1} \sigma_r^{(1)} \alpha_2 \Delta T dV_1 = 2h_1 \alpha_2 \Delta T \cdot 2 \int_0^L \langle \sigma_r^{(1)} \rangle b dx = 4bh_1 L E_2 \frac{h_2 E_1}{h E_x} \alpha_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T^2 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right)$$

de même

$$\int_{V_2} \sigma_r^{(2)} \alpha_1 \Delta T dV_2 = 2h_2 \alpha_1 \Delta T \cdot 2 \int_0^L \langle \sigma_r^{(2)} \rangle b dx = 4bh_2 L E_1 \frac{h_1 E_2}{h E_x} \alpha_1 (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T^2 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right)$$

d'où

avant la formation d'une nouvelle fissure :

$$\langle \overline{\sigma_r : \alpha \Delta T} \rangle^- = -\frac{h_1 h_2 E_1 E_2}{h^2 E_x} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta L)}{\beta L} \right) \quad (\text{Eq. 71})$$

après formation d'une nouvelle fissure :

$$\begin{aligned} \langle \overline{\sigma_r : \alpha \Delta T} \rangle^+ &= \frac{1}{V} \left[2 \int_{\frac{1}{2}V_1} \sigma_r^{(1)} \left(\frac{L}{2} \right) \alpha_2 \Delta T dV_1 + 2 \int_{\frac{1}{2}V_2} \sigma_r^{(2)} \left(\frac{L}{2} \right) \alpha_1 \Delta T dV_2 \right] \\ &= -\frac{h_1 h_2 E_1 E_2}{h^2 E_x} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 72})$$

D'où

$$\Delta \langle \overline{\sigma_r : \alpha \Delta T} \rangle = \langle \overline{\sigma_r : \alpha \Delta T} \rangle^+ - \langle \overline{\sigma_r : \alpha \Delta T} \rangle^-$$

$$= \frac{1}{\beta L} \frac{h_1 h_2 E_1 E_2}{h^2 E_x} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2 \left(2 \operatorname{th} \left(\beta \frac{L}{2} \right) - \operatorname{th}(\beta L) \right) \quad (\text{Eq. 73})$$

$$\begin{aligned} G_{\text{ther}} &= \frac{1}{2} V \frac{\Delta}{\Delta A} \left[2 \langle \bar{\sigma}_m : \alpha \Delta T \rangle + \langle \bar{\sigma}_r : \alpha \Delta T \rangle \right] \\ &= \frac{h}{h_1} \left[-2 \frac{h_1 E_2}{\beta h E_x} \bar{\sigma} (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \left(2 \operatorname{th} \left(\beta \frac{L}{2} \right) - \operatorname{th}(\beta L) \right) + \frac{h_1 h_2 E_1 E_2}{\beta h^2 E_x} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2 \left(2 \operatorname{th} \left(\beta \frac{L}{2} \right) - \operatorname{th}(\beta L) \right) \right] \\ &= \frac{E_2}{\beta E_x} \left[-2 \bar{\sigma} (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T + \frac{h_2 E_1}{h} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2 \right] \left(2 \operatorname{th} \left(\beta \frac{L}{2} \right) - \operatorname{th}(\beta L) \right) \quad (\text{Eq. 74}) \end{aligned}$$

Le taux de restitution d'énergie total est :

$$\begin{aligned} G &= G_{\text{mech}} + G_{\text{ther}} \\ &= \frac{h E_2}{\beta E_x E_1 h_2} \left[\bar{\sigma} - 2 (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \frac{h_2 E_1}{h} \right]^2 \left(2 \operatorname{th} \left(\beta \frac{L}{2} \right) - \operatorname{th}(\beta L) \right) \quad (\text{Eq. 75}) \end{aligned}$$

$$G(\bar{\sigma}, d) = G_{\text{max}}(\bar{\sigma}) f(d) \quad (d = 1/2L)$$

$$G_{\text{max}}(\bar{\sigma}) = \frac{h E_2}{\beta E_x E_1 h_2} \left[\bar{\sigma} - 2 \Delta \alpha \Delta T \frac{h_2 E_1}{h} \right]^2$$

$$f(d) = 2 \operatorname{th} \left(\frac{\beta}{4d} \right) - \operatorname{th} \left(\frac{\beta}{2d} \right)$$

Grâce aux fonctions de forme R_1 et L_2 , on peut exprimer facilement la répartition quelconque de la contrainte $\sigma_{xz}(x, z)$ dans les deux couches à 0° et à 90° .

Mendels et Nairn [70] ont comparé ce modèle avec des analyses par éléments finis pour un stratifié $[0/90_2]_s$ Verre-E/Epoxyde pour la détermination de la réduction du module élastique. Deux expressions simples du coefficient β sont d'abord utilisées :

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{1}{\frac{h_1 E_2}{h_2 E_1} + 1} + \frac{1}{\frac{h_1}{G_{23}}}} \quad \text{avec } \langle \zeta_1 R_1 \rangle = 1 \text{ et } \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle = 0$$

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{\frac{1}{h_1 E_2} + \frac{1}{h_2 E_1}}{\frac{h_1}{3G_{23}}}} \text{ avec } \langle \zeta_1 R_1 \rangle = \frac{1}{3} \text{ et } \langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle = 0$$

Ensuite, Mendels et Nairn [70] ont montré qu'en prenant $\langle \zeta_1 R_1 \rangle = 0,330$ et $\langle (1 - \zeta_2) L_2 \rangle = 0,307$, on retrouvait pratiquement les résultats donnés par les éléments finis (symboles carrés) avec une erreur inférieure à 0,2% pour les densités de fissures en dessous de $0,9 \text{ mm}^{-1}$ et 0,48% pour la plus grande densité de fissures de 1 mm^{-1} (Figure 134)

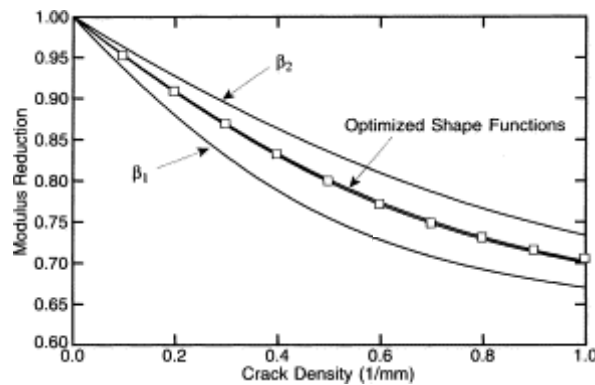


Figure 134: Réduction de module élastique pour le stratifié Verre-E/Epoxyde $[0/90_2]_s$ en fonction de la densité de fissures. Comparaison entre la modélisation [70] et l'analyse par éléments finis. $E_2 = 13 \text{ GPa}$; $G_{23} = 4,58 \text{ GPa}$; $E_1 = 41,7 \text{ GPa}$; $G_{12} = 3,4 \text{ GPa}$; $h_1 = 0,42$. [70]

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure 1: Schéma des trois zones observées en présence d'un processus de thermo oxydation. La zone oxydée est suivie d'une zone active et d'une zone non oxydée [10].....	14
Figure 2: Evolution des épaisseurs de couches oxydées au cours d'un maintien sous air atmosphérique à 200°C pour une résine époxy de type 977-2 [3].	15
Figure 3 : Observation des effets de la thermo-oxydation sur une résine PMR-15 vieillie pendant 196h sous air atmosphérique à 343°C, montrant la formation d'une couche oxydée, d'une région transitoire et d'un cœur intact [8].	15
Figure 4 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée et de la zone transitoire en fonction du temps de vieillissement [8].....	16
Figure 5: Evolution des pertes de masse d'un film de résine de 50µm sous différentes pressions d'oxygène à 200°C [7].	17
Figure 6: Observations sous microscope optique des fissures dans des échantillons de résine PMR-15 vieillis à 343°C sous air atmosphérique [15].....	18
Figure 7: Evolution de la densité de fissures d'un échantillon de résine PMR-15 vieilli à 343°C sous air atmosphérique [15].	18
Figure 8 : (a) Profils de module élastique d'indentation obtenus par nano-indentation sur des échantillons de résine PMR-15 oxydés sous air à 315°C pour trois durées différentes et sur un échantillon non oxydé servant de référence [17] ; (b) Profils de module élastique d'indentation obtenus par ultra-micro indentation sur des échantillons de résine 977-2 oxydés sous air à 150°C pour trois durées différentes et sur un échantillon non oxydé servant de référence [18].	19
Figure 9: Description schématique du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation de la résine 977-2 [23].....	20
Figure 10: Evolution de la déformation à rupture des échantillons de résine PMR-15 vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous une pression de 0,414Mpa en fonction du temps de vieillissement [24].	21
Figure 11: Evolution de T_g d'une résine époxy et du correspondant composite carbone/époxy après vieillissement à 210°C sous air atmosphérique ([25, 26]).	22
Figure 12: Pertes de masse du composite IM8/954-2 en fonction du temps de vieillissement et de l'environnement, à 150°C [28].	23
Figure 13: Observation MEB du chant d'éprouvettes composites ayant subi 100 cycles thermiques -50°C/180°C sous air atmosphérique [29].....	24
Figure 14: Observations MEB du chant d'éprouvettes composites, ayant subi 1000 cycles thermiques -50°C/180°C, en environnement neutre (azote, a) ou oxydant (air atmosphérique, b) [29, 31].....	25
Figure 15: Observations MEB du chant d'éprouvettes composites, ayant subi 500 cycles thermiques -50°C/180°C sous air atmosphérique [29].....	25
Figure 16: Evolution de la fissuration matricielle dans des stratifiés carbone/époxy [0 ₂ /90 ₂] _s soumis à des cycles thermiques -50°C/150°C sous azote et sous oxygène observée par radiographie X [29]. Les échantillons ont été orientés de manière à présenter les fissures dans les couches externes horizontalement et celles dans les couches internes verticalement.	26
Figure 17: Observations sous microscope optique en champ sombre d'échantillons composites G30-500/PMR-15 vieillis à 288°C sous air atmosphérique pendant 407h, 1200h et 2092h [8].	27
Figure 18: Evolution de la couche oxydée/endommagée suivant deux directions : S ₁ direction transversale (perpendiculaire aux fibres), S ₃ direction parallèle aux fibres [8].	28
Figure 19: Evolution de la couche oxydée/endommagée dans le composite suivant la direction transverse aux fibres et comparaison avec celle dans la résine pure [8].	28
Figure 20 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système T800/B dans la direction des fibres [3].....	29

Liste des Figures

Figure 21 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système IM7/E dans la direction des fibres [3].....	30
Figure 22: Evolution des couches oxydées mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à des températures différentes [24].....	31
Figure 23: Evolution des pertes de masse mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à des températures différentes [24].....	32
Figure 24: Evolution de l'épaisseur des couches oxydées mesurées sur les échantillons vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous 0,414 MPa de pression d'air [24].	33
Figure 25: Evolution des pertes de masse mesurées sur les échantillons vieillis à 288°C sous air atmosphérique et sous 0,414 MPa de pression d'air [24].	34
Figure 26: Profils de module élastique d'indentation obtenus sur des échantillons de résine 977-2 vieillis 18h, 48h, 96h et 430h sous 5 bars d'oxygène (150°C) [38].....	34
Figure 27: Valeur du module élastique d'indentation EIT à 20µm du bord de l'échantillon, en fonction de la durée d'oxydation, pour le cas de vieillissement sous air atmosphérique et sous 5 bars d'oxygène (150°C)[38].....	35
Figure 28 : (a) Profils de concentration en produits d'oxydation Q obtenus par calcul couplé diffuso-chimique pour 100h, 600h et 1000h sous air atmosphérique dans l'épaisseur d'un échantillon (calcul 1D [18, 23]). (b) Profils d'évolution du module élastique d'indentation (EIT) obtenus par mesures de micro-indentation dans les mêmes conditions...	36
Figure 29 : Corrélation entre module élastique d'indentation (EIT) et concentration en produits d'oxydation (Q) validée par rapport aux variables de temps et d'espace [38].....	36
Figure 30 : Corrélation entre le module élastique d'indentation EIT et la concentration en produits d'oxydation Q en graphique linéaire et semi-logarithmique. Les points représentés correspondent aux essais sous air atmosphérique (noir) et sous 5 bars d'oxygène (rouge) [44].	37
Figure 31: Banc d'essai COMEDI.	42
Figure 32: Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400 utilisé dans cette étude.	43
Figure 33: L'appareil Talysurf CCI 6000.	44
Figure 34: Principe de la microscopie confocale interférométrique.	44
Figure 35: Résultats obtenus avec le microscope confocal interférométrique sur un échantillon composite oxydé. a) Cartographie de la surface 2D avec échelle de couleur. b) Représentation 3D de la surface avec la même échelle de couleur.....	46
Figure 36: Processus de caractérisation du retrait matriciel.....	46
Figure 37: Profil d'altitudes le long d'un chemin entre deux fibres consécutives.....	47
Figure 38: Mise en évidence de la perturbation causée par la proximité des fibres lors de la mesure d'un profil à la surface d'un échantillon composite.	47
Figure 39: Mise en évidence de la profondeur maximale de la zone riche en matrice sur les mesures effectuées sur les différents profils.....	48
Figure 40: Exemple de profil exploitable pour la caractérisation du retrait matriciel en fonction de la distance entre fibres.....	48
Figure 41: Explication de l'apparition des points non-mesurés dans les mesures par MCI.	49
Figure 42: Exemples de points non-mesurés dans les cartographies MCI et la corrélation avec les clichés MEB.....	50
Figure 43: Schéma de la démarche expérimentale suivie pour l'effectuation d'essais interrompus.....	50
Figure 44: Exemples de cartographie d'une zone mesurée par MCI en suivant le même chemin.	51
Figure 45: Cycle de polymérisation utilisée par EADS IW pour fabriquer les composites IM7/977-2 qui ont servi à réaliser cette étude.....	52
Figure 46: Dimensions et drapage des échantillons à polir.....	52

Liste des Figures

Figure 47: L'appareil et le processus de polissage	54
Figure 48: Observations MEB de surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ1 : a) grossissement x1000 ; b) grossissement x3000.....	55
Figure 49: Observations MEB de surface d'un échantillon poli avec les protocoles: a) PTQ2 ; b) PTQ3.....	56
Figure 50: Observations MEB de la surface des échantillons après chaque étape du protocole PTQ3.....	57
Figure 51: Observation MEB de la surface d'un échantillon poli avec le protocole PTQ4 (Tableau 5).....	58
Figure 52: Comparaison des évolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres des échantillons oxydés polis avec des forces d'appui différentes : 30N, 300N.....	59
Figure 53: Comparaison des évolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres de trois échantillons oxydés polis avec une durée différente pour chaque étape: 5 minutes et 30 minutes.....	60
Figure 54: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres mesurée sur la surface d'un échantillon poli sans vieillissement (mesures MCI).....	61
Figure 55: Cliché MEB attestant l'état de surface d'un échantillon poli sans vieillissement...	62
Figure 56: Evolutions de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres d'échantillons vieillis sous air atmosphérique : 192h et 1000h.....	62
Figure 57: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'échantillons vieillis sous air atmosphérique: a) 192h et b) 1000h.....	63
Figure 58: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres: essais à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène pendant : 0h (poli sans vieillissement), 5h, 10h, 20h et 49h.....	65
Figure 59: Evolution de la profondeur maximale de la matrice en fonction de la distance entre fibres: essais à 150°C sous 5 bars d'oxygène pendant : 0h (poli sans vieillissement), 5h, 10h, 20h et 49h.....	66
Figure 60: Evolution de la dispersion des mesures par MCI (a en μm , b en %) en fonction du temps de vieillissement.....	67
Figure 61: Evolution de la profondeur maximale du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement pour trois configurations différentes ayant le même distance entre fibres : essais de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène.....	68
Figure 62: Comparaison du niveau de retrait induit par le vieillissement sous 5 bars d'azote et sous 5 bars d'oxygène.....	69
Figure 63: Evolutions du retrait matriciel maximal en fonction du temps dans des échantillons vieillis sous 1,7 bars d'oxygène et sous 5 bars d'oxygène pour différentes distances entre fibres : 20 μm , 40 μm , 60 μm	70
Figure 64: Comparaison du ratio des profondeurs de retrait induit par le vieillissement sous 5 bars d'oxygène et sous 1,7 bars d'oxygène.....	71
Figure 65: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement : essais sous 1,7 bars d'oxygène.....	72
Figure 66: Observation MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 1,7 bars d'oxygène 49h.....	73
Figure 67: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement : essais sous 5 bars d'oxygène.....	73
Figure 68: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5 bars d'oxygène 49h.....	74
Figure 69: Observations MEB (tilté 45°) de la surface d'un échantillon vieilli à 150°C sous 5 bars d'oxygène 20h.....	74

Liste des Figures

Figure 70: Comparaison du niveau de retrait dans trois échantillons vieillis à 150°C : sous air atmosphérique 1000h, sous 1,7 bars d'oxygène 49h et sous 5 bars d'oxygène 20h.	75
Figure 71: Observation MEB (non-tilté) sur la surface d'un échantillon vieilli 1000h sous air atmosphérique (zone riche en fibres).	77
Figure 72: Observation MEB (non-tilté) sur la surface d'échantillon vieilli 1000h sous air atmosphérique (zone riche en matrice).	77
Figure 73: Observation MEB d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h : a) tilté 45° ; b) vue directe (non tilté).	77
Figure 74: Observations des décohésions fibre/matrice : a,b,c) vieillissement sous 1.7bars O ₂ 49h ; d, e, f) vieillissement sous 5 bars O ₂ 49h.	78
Figure 75: Profils de matrice entre deux fibres extraits dans les échantillons polis sans vieillissement.	79
Figure 76: Exemples de profils de matrice entre deux fibres extraits dans l'échantillon vieilli à 150°C sous 1.7 bars d'oxygène.	79
Figure 77: Caractéristiques du profil secondaire.	80
Figure 78: Mesures de la profondeur P ₂	80
Figure 79: Mesures de largeur (L) du profil secondaire.	81
Figure 80: La présence de profils secondaires dans la cartographie MCI.	82
Figure 81: Exemples de profils extraits dans l'échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène. ...	82
Figure 82: Exemples de profils extraits dans l'échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène.	83
Figure 83: Corrélation entre les profils secondaires mesurés par MCI et les observations MEB de décohésion fibre/matrice.	84
Figure 84: Schéma décrivant les interactions entre les différents phénomènes et le couplage chemo - diffusio - mécanique.	89
Figure 85 : Représentation schématique de l'élément fini développé dans [38].	90
Figure 86: Cellule élémentaire servant à calculer le retrait matriciel.	90
Figure 87: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques en utilisant des déformations inélastiques équivalentes : $\epsilon_{eq} = 0,0020$; $\epsilon_{eq} = 0,0038$ et $\epsilon_{eq} = 0,0076$: cas d'un échantillon non oxydé.	93
Figure 88: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chémo-diffuso-mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 192h.	94
Figure 89: Comparaison entre les profils de retraits matriciels mesurés par MCI et simulés numériquement : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 192h pour une distance entre fibre de l'ordre de 20µm.	94
Figure 90: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chémo-diffuso-mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous air pendant 1000h.	95
Figure 91: Conditions aux limites pour la simulation du modèle simplifié prenant en compte la décohésion à l'interface fibre/matrice.	96
Figure 92: Comparaison entre les simulations du modèle chemo – diffusio -mécanique complet et celles du modèle simplifié prenant en compte des déformations inélastiques équivalentes $\epsilon_{eq} = 0,0228$	96
Figure 93: Simulations de retraits matriciels pour différentes longueurs de décohésion à l'interface fibre/matrice.	97
Figure 94: Evolution du taux de restitution d'énergie de décohésion en fonction de la longueur de la décohésion.	98
Figure 95: Evolution de l'énergie critique locale en fonction de la distance entre fibres.	99

Liste des Figures

Figure 96: Evolution de la profondeur maximale de la matrice au cours du temps de vieillissement pour le cas de vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène et pour une distance entre fibres de 20µm : mesures expérimentales et simulations numériques.	101
Figure 97: Profils de retrait matriciel mesurés expérimentalement par MCI et simulés numériquement pour le cas de vieillissement sous 1,7bar O ₂ pour une distance entre fibres d'environ 22µm.	102
Figure 98: Comparaison des résultats obtenus par des mesures MCI et de la simulation numérique, vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène pour: a) 5h et b) 10h.	102
Figure 99: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chémo – diffusio - mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous 1,7 bars d'oxygène pendant 49h.	103
Figure 100: Comparaison entre les mesures des retraits matriciels par MCI et les simulations numériques issues du modèle chemo – diffusio - mécanique : cas d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 49h.	103
Figure 101: Observation MEB de la surface d'un échantillon composite UD 40plis vieilli à 150°C sous 5bars O ₂ 49h.	109
Figure 102 : Observation d'une microfissure en surface d'un échantillon UD 40plis vieilli sous 5bars d'oxygène 95h.	110
Figure 103: Protocole d'essai.	111
Figure 104 : Observations sous microscope optique en champ sombre d'un échantillon UD 8plis vieilli 1500h sous 5bar O ₂ : a) image recollée ;b) image optimisée.	112
Figure 105 : Observations sous Microscope Optique en champs sombre en surface d'échantillons UD 8plis vieillis sous air et sous 5bars O ₂	113
Figure 106 : Evolution de l'épaisseur des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement pour le cas de vieillissement sous air et sous 5bars O ₂ suivant les directions: a) longitudinale et b) transversale.	113
Figure 107: Comparaison des évolutions de l'épaisseur des couches oxydées/endommagées au cours du temps de vieillissement suivant les directions longitudinale et transversale : a) vieillissement sous 5bars O ₂ ; b) vieillissement sous air atmosphérique.	114
Figure 108: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vierge (poli sans vieillissement).	120
Figure 109: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène pendant 48h.	120
Figure 110: Observation sous Microscope Optique d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'azote pendant 48h.	120
Figure 111: Dimensions des éprouvettes [0/90 ₃ /0] de carbone/époxyde IM7/977-2 utilisées dans cette étude.	122
Figure 112: Observation sous Microscope Optique de la couche à 90° après polissage.	123
Figure 113: Machine de traction (INSTRON 4505)	123
Figure 114: Montage d'observation « in situ » pour le suivi des fissures matricielles pendant les essais monotones.	124
Figure 115: Chargement monotone théorique et chargement progressif « réel ».	124
Figure 116: Schématisation de la courbe « Densité de fissures – Contraintes appliquées » obtenue à partir des essais.	125
Figure 117: Application de la réplique sur la surface polie des éprouvettes pendant l'essai de traction.	125
Figure 118: Observations MEB d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h: a) échantillon d'origine; b) réplique.	126
Figure 119: Observations MEB (tilté 45°) d'un échantillon vieilli sous 5 bars d'oxygène 49h: a) échantillon d'origine; b) réplique.	126

Liste des Figures

Figure 120: Observations MEB d'une fissure : a) visualisation sur l'échantillon d'origine ; b) visualisation sur la réplique. 127

Figure 121: Schéma de la géométrie utilisée pour simuler l'apparition d'une nouvelle fissure dans la couche à 90° du stratifié au milieu de deux fissures préexistantes. 130

Figure 122: Etat de surface polie des éprouvettes ; a) après le polissage (0h) et b) après un vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène 48h ; c,d) observations de retraits matriciels et de décohésions fibre/matrice. 132

Figure 123: Etat de surface polie des éprouvettes après un vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène : a) 24h ; b) 96h ; c,d,c) observations de microfissures. 133

Figure 124: Exemple de fissures transverses. 133

Figure 125: Evolution de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée au stratifié composite [0/90₃/0]: éprouvette vierge (0h) et éprouvettes pré-vieillies sous 1,7 bars d'oxygène pendant 24h, 48h et 96h. 134

Figure 126: Comparaison expérimentale numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (G_c constant). 135

Figure 127: Comparaison expérimentale numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (G_c variant en fonction de la densité de fissures). 137

Figure 128: Comparaison expérimentale/numérique des évolutions de la densité de fissures en fonction de la contrainte appliquée (approche probabiliste). 139

Figure 129: Influence de K sur la simulation : éprouvette vierge 139

Figure 130: Influence de K sur la simulation : éprouvettes vieilles..... 140

Figure 131: Observations MEB des répliques enregistrées sur une éprouvette pré-vieillie sous 1,7 bars d'oxygène soumise à un essai de traction monotone..... 141

Figure 132: Apparition d'une nouvelle fissure à l'abscisse dans la couche à 90° du stratifié entre deux fissures préexistantes. 151

Figure 133: Cellule élémentaire du stratifiée fissuré..... 158

Figure 134: Réduction de module élastique pour le stratifié Verre-E/Epoxyde [0/90₂]_s en fonction de la densité de fissures. Comparaison entre la modélisation [70] et l'analyse par éléments finis. $E_2 = 13$ GPa ; $G_{23} = 4,58$ GPa ; $E_1 = 41,7$ GPa ; $G_{12} = 3,4$ GPa ; $h_1 = 0,42$. [70] 163

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau 1: Spécifications principales du constructeur concernant le microscope confocal interférométrique TALYSURF CCI 6000 en fonction du grossissement choisi.....	45
Tableau 2: Caractéristiques de la fibre et de la matrice.	51
Tableau 3: Protocole de polissage automatique PTQ1.....	55
Tableau 4: Protocole de polissage automatique PTQ2 et PTQ3	56
Tableau 5: Protocole de polissage automatique PTQ4.....	57
Tableau 6: Les protocoles de polissage utilisés pour étudier l'influence de la force d'appui : PTQ4 (30N) et PTQ5 (300N).....	59
Tableau 7: Les protocoles de polissage utilisés pour étudier l'influence de la durée de chaque étape : 5 à 10 minutes et 30 minutes.	60
Tableau 8: Moyenne et dispersion des mesures par MCI des profondeurs maximales du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement et de la distance entre fibres : vieillissement sous 1,7 bars d'oxygène.	67
Tableau 9: Moyenne et dispersion des mesures par MCI des profondeurs maximales du retrait matriciel en fonction du temps de vieillissement et de la distance entre fibres : vieillissement sous 5 bars d'oxygène.	67
Tableau 10: Caractéristiques thermo-élastiques du pli unidirectionnel à 20°C.	121
Tableau 11: Protocole de polissage automatique utilisé dans cette étude.....	122
Tableau 12: Paramètres de l'expression du taux de restitution d'énergie critique en fonction de la densité de fissures identifiée à partir des données expérimentales.	137
Tableau 13: Paramètres du modèle de Weibull identifiés pour $K=0,5$	138

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

1. Abdeljaoued, K., *Thermal oxidation of PMR-15 polymer used as a matrix in composite materials reinforced with carbon fibers*, 1999, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers: Paris, France.
2. Bowles, K.J., *Durability of graphite-fiber-reinforced PMR-15 composites aged at elevated temperatures*. Journal of Composites Technology & Research, 1999. **21**(3): p. 127-132.
3. Colin, X., *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques.*, 2000, Thèse de Doctorat, ENSAM Paris.
4. Decelle, J., N. Huet, and V. Bellenger, *Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **81**(2): p. 239-248.
5. Meador, M.A., et al., *On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides. 2. Evidence for reactions occurring at high temperature*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 3215–3223.
6. Meador, M.A., et al., *On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides. 3. Synthesis and characterization of model compounds for end-cap degradation products*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 5532–5538.
7. Buch, X. and M.E.R. Shanahan, *Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **68**(3): p. 403-411.
8. Tandon, G.P., K.V. Pochiraju, and G.A. Schoeppner, *Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **498**(1-2): p. 150-161.
9. Colin, X. and J. Verdu, *Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(3-4): p. 9.
10. Tandon, G.P., K.V. Pochiraju, and G.A. Schoeppner, *Modeling of oxidative development in PMR-15 resin*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(8): p. 9.
11. Bowles, K.J., D. Jayne, and T.A. Leonhardt, *Isothermal aging effects on PMR-15 resin*. SAMPE Quartly, 1992. **24**: p. 2-9.
12. Colin, X., C. Marais, and J.P. Favre. *Damage/weight loss relationship of polymer matrix composites under thermal aging in ICCM12*. 1999.

Références bibliographiques

13. Meador, M.A., et al., *On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides. I. Effect of thermocycling on weight loss and crack formation*. High Performance Polymers, 1996. **8**: p. 363–379.
14. Colin, X., C. Marais, and J. Verdu, *A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy*. Polymer Testing, 2001. **20**(7): p. 795-803.
15. Ripberger, E., G.P. Tandon, and G.A. Schoeppner. *Characterizing oxidative degradation of PMR-15 resin*. in *Proceedings of the Spring SAMPE 2004 Symposium/Exhibition*. 2004. Long Beach, CA.
16. Pochiraju, K.V., G.P. Tandon, and G.A. Schoeppner, *Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2008. **12**(1): p. 45-68.
17. Johnson, L.L., R.K. Eby, and M.A.B. Meador, *Investigation of oxidation profile in PMR-15 polyimide using atomic force microscope (AFM)*. Polymer, 2003. **44**(1): p. 187-197.
18. Olivier, L., et al., *Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(2): p. 489-497.
19. Gillen, K.T., R.L. Clough, and C.A. Quintana, *Modulus Profiling of Polymers*. Polymer Degradation and Stability, 1987. **17**(1): p. 31-47.
20. Clough, R.L. and K.T. Gillen, *Oxygen diffusion effects in thermally aged elastomers*. Polymer Degradation and Stability, 1992. **38**: p. 47-56.
21. Celina, M., et al., *Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**: p. 493-504.
22. Pascault, J.P., et al., *Thermosetting Polymers* 2002: Marcel Dekker.
23. Ho, N.Q., *Endommagements de composites carbone/époxy induits par la thermo-oxidation de la matrice en présence de contraintes mécaniques*, 2006, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers: Poitiers, France.

Références bibliographiques

24. Tandon, G.P., E.R. Ripberger, and G.A. Schoeppner. *Accelerated aging of PMR-15 resin at elevated pressure and/or temperature*. in *Proceedings of the SAMPE 2005 Symposium and Exhibition*. 2005. Seattle, WA.
25. Schieffer, A., *Modélisation multiéchelle du comportement mécanique des composites à matrice organique et effets du vieillissement thermique*, 2003, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Troyes: Troyes.
26. Shen, C.-H. and G.S. Springer, *Moisture absorption and desorption of composite materials*. *Journal of Composite Materials*, 1976. **10**: p. 2-20.
27. Colin, X., C. Marais, and J. Verdu, *Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(1): p. 11.
28. Parvatareddy, H., *Environmental aging of high-performance polymeric composites: Effects on durability*. *Composites Science and Technology*, 1995. **53**(4): p. 399-409.
29. Lafarie-Frenot, M.C., *Damage mechanisms induced by cyclic ply-stresses in carbon-epoxy laminates: Environmental effects*. *International Journal of Fatigue*, 2006. **28**(10): p. 1202-1216.
30. Gigliotti, M., et al., *Local strain and stress induced by thermo oxidation phenomena in composite materials for aircraft applications* in *JNC162009*: Toulouse, France.
31. Rouquie, S., et al., *Thermal cycling of carbon/epoxy laminates in neutral and oxidative environments*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(3-4): p. 403-409.
32. Salin, I.M. and J.C. Seferis, *Anisotropic effects in thermogravimetry of polymeric composites*. *Journal of Polymer Science*, 1993. **31**: p. 1019-1027.
33. Schoeppner, G.A., G.P. Tandon, and E.R. Ripberger, *Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. **38**(3): p. 890-904.
34. Colin, X., et al., *Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites*. *Journal of Composite Materials*, 2005. **39**(15): p. 1371-1389.

Références bibliographiques

35. Ciutacu, S., P. Budrugaac, and I. Niculae, *Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy resin under oxygen pressure*. *Polymer Degradation and Stability*, 1991. **31**(3): p. 365-372.
36. Tsotsis, T.K., et al., *Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature*. *Composites Science and Technology*, 2001. **61**(1): p. 75-86.
37. Burcham, L.J., R.F. Eduljee, and J.W. Gillespie Jr, *Investigation of the microcracking behavior of bismaleimide composites during thermal aging*. *Polymer Composites*, 1995. **16**(6): p. 507-517.
38. Olivier, L., *Prévision du vieillissement thermo-oxydant de composites à matrice organique dédiés à l'aéronautique : Prise en compte des couplages multiphysiques*, 2008, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers - Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA): Poitiers - France. p. 228.
39. Colin, X., L. Audouin, and J. Verdu, *Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **86**(2): p. 309-321.
40. Schieffer, A., J.-F. Maire, and D. Lévêque, *A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites*. *Composites Science and Technology*, 2002. **62**(4): p. 543-549.
41. Lévêque, D., et al., *Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(3-4): p. 395-401.
42. McManus, H.L. and C.C. Chamis, *Stress and damage in polymer matrix composite materials due to material degradation at high temperature*. NASA Technical Memorandum 4982, 1996.
43. McManus, H.L. and R.A. Cunningham, *Materials and mechanics analyses of durability for high temperature polymer matrix composites*. High temperature and environmental effects on polymeric composites, 1997. **2**(ASTM STP 1302): p. 1-17.
44. Lafarie-Frenot, M.C., et al., *Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(6): p. 965-974.

Références bibliographiques

45. Colin, X., C. Marais, and J. Verdu, *Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **78**(3): p. 545-553.
46. Simula, *Abaqus 6.9 User Documentation*.
47. Gigliotti, M., et al., *Local shrinkage and stress induced by thermo-oxidation in composite materials at high temperatures*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2011. **59**(3): p. 696-712.
48. Kondepoudi, D. and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: from Heat Engines to Dissipative Structures* 1998, New York: Wiley.
49. Cunat, C., *The DLNR Approach and Relaxation Phenomena. Part I: Historical Account and DLNR Formalism*. Mechanics of Time Dependent Materials, 2001. **5**: p. 27.
50. Gigliotti, M., J.-C. Grandidier, and M.C. Lafarie-Frenot, *Assessment of chemo-mechanical couplings in polymer matrix materials exposed to thermo-oxidative environments at high temperatures and under tensile loadings*. Mechanics of Materials, 2011. **43**(8): p. 431-443.
51. DiFrancia, C., T.C. Ward, and R.O. Claus, *The single-fibre pull-out test. 1: Review and interpretation*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996. **27**(8): p. 597-612.
52. Albertsen, H., et al., *Interlaminar fracture toughness of CFRP influenced by fibre surface treatment: Part 1. Experimental results*. Composites Science and Technology, 1995. **54**(2): p. 133-145.
53. Piggott, M.R., *Why interface testing by single-fibre methods can be misleading*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(8): p. 965-974.
54. Piggott, M.R., *Why the fibre/polymer interface can appear to be stronger than the polymer matrix*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(8): p. 853-857.
55. Klopffer, M.H. and B. Flaconneche, *Transport properties of gases in polymers: bibliographic review*. Oil and Gas Science and Technology-Rev IFP, 2001. **56**: p. 223-244.

Références bibliographiques

56. Pochiraju, K. and G.P. Tandon, *Interaction of oxidation and damage in high temperature polymeric matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(12): p. 1931-1940.
57. Nguyen, T.H., *Etude expérimentale et modélisation de la cinétique d'endommagement par multifissuration matricielle dans des stratifiés carbone/époxyde soumis à des chargements monotones à vitesse imposée ou à des chargements de fatigue à fréquences imposée*, 2005, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers: Poitiers, France.
58. Palin-Luc, T., et al., *Elastomer and resin replicas for SEM observation of metallic materials*. Experimental Techniques, 2002. **16**(6): p. 5.
59. Vu, Q.H., *Fatigue polycyclique multiaxiale de l'acier C35: caractérisation et modélisation des mécanismes d'endommagement*, 2009, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique: Poitiers, France.
60. Garrett, K. and J. Bailey, *Multiple transverse fracture in 90o cross-ply laminates of a glass fibre-reinforced polyester*. Journal of Materials Sciences, 1977. **12**: p. 12.
61. Parvizi, A. and J. Bailey, *On multiple transverse cracking in glass fibre epoxy cross-ply laminates*. Journal of Material Science, 1978. **13**: p. 6.
62. Reifsnider, K., *Fatigue behavior of composite materials*. International Journal of Fracture, 1979. **16**: p. 21.
63. Takeda, N. and S. Ogihara, *In situ observation and probabilistic prediction of microscopic failure processes in CFRP cross-ply laminates*. Composites Science and Technology, 1994. **52**: p. 13.
64. Takeda, N. and S. Ogihara, *Initiation and growth of delamination from the tips of transverse cracks in CFRP cross-ply laminates*. Composites Science and Technology, 1994. **52**: p. 10.
65. Ogihara, S., N. Takeda, and A. Kobayashi, *Experimental characterization of microscopic failure process under quasi-static tension in interleaved and toughness-improved CFRP cross-ply laminates*. Composites Science and Technology, 1997. **57**: p. 9.
66. Han, Y., H. Hahn, and R. Croman, *A simplified analysis of transverse ply cracking in cross-ply laminates*. Composites Science and Technology, 1988. **31**: p. 13.

Références bibliographiques

67. Hahn, H. and T. Johannesson, *Fracture of unidirectional composites: theory and applications*. Mechanics of Composite Materials, AMD, New York, 1983.
68. Lee, J. and I. Daniel, *Progressive transverse cracking of cross-ply composite laminates*. Composites Science and Technology, 1990. **24**: p. 19.
69. Berthelot, J., et al., *Transverse cracking of cross-ply laminates: Part 1. Analysis*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996. **27A**: p. 13.
70. Nairn, J.A. and D.A. Mendels, *On the use of planar shear-lag methods for stress-transfer analysis of multilayered composites*. Mechanics of Materials, 2001. **33**(6): p. 335-362.
71. Nairn, J.A., *Fracture mechanics of composites with residual thermal stresses*. Journal of Applied Mechanics, 1997. **64**: p. 804-810.
72. Hashin, Z., *Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996. **44**: p. 1129.
73. Hahn, H., Y. Han, and R. Kim, *Resistance curves for ply cracking in composite laminates*, in *33rd International SAMPE Symposium* 1988.
74. Ogi, K. and Y. Takao, *Modeling of time-dependent behaviour of deformation and transverse cracking in cross-ply laminates*. Advanced Composite Materials, 2001. **10**(1): p. 24.
75. Vinogradov, V. and Z. Hashin, *Probabilistic energy based model for prediction of transverse cracking in cross-ply laminates*. International Journal of Solids and Structures, 2005. **42**: p. 28.
76. Fan, J. and J. Zhang, *In-situ damage evolution and micro/macro transition for laminated composites*. Composites Science and Technology, 1993. **47**(2): p. 107-118.
77. Lamon, J., *Mécanique de la rupture fragile et de l'endommagement: approches statistiques et probabilistes* 2007: Lavoisier.
78. Nairn, J.A., *On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites*. Mechanics of Materials, 1997. **26**(2): p. 63-80.

Références bibliographiques

79. Nairn, J.A., *Fracture mechanics of composites with residual stresses, imperfect interfaces, and traction-loaded cracks*. *Composites Science and Technology*. **61**(15): p. 2159-2167.

TITRE : *Endommagements induits par la thermo oxydation dans les composites Carbone/Epoxy unidirectionnels et stratifiés.*

TITLE: *Thermo-oxidation-induced damages in Carbon/Epoxy composite.*

RESUME : L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes d'endommagement induits par la thermo-oxydation dans des stratifiés composites carbone/époxy, à différentes échelles. *A l'échelle microscopique* (fibre/matrice), les évolutions du retrait chimique de la matrice au cours du vieillissement sont caractérisées. La pression d'oxygène est utilisée pour accélérer le processus d'oxydation. L'état d'endommagement surfacique de l'échantillon vieilli est ainsi observé et analysé. L'extraction des profils de matrice entre deux fibres permet d'analyser le retrait matriciel au niveau des interfaces fibre/matrice. Les mesures expérimentales sont confrontées aux simulations d'un modèle numérique chemo-mécanique couplé, et des valeurs critiques du taux de restitution d'énergie de décohésion fibre/matrice sont identifiées. *A l'échelle mésoscopique* (pli), la propagation en profondeur de la couche oxydée/endommagée est caractérisée. *A l'échelle macroscopique* (stratifié), les effets de la thermo oxydation sur les mécanismes et les cinétiques de fissuration matricielle dans des stratifiés composites $[0/90]_s$ croisés sont étudiés. Ce travail donne un aperçu assez complet des mécanismes d'endommagement induits par la thermo oxydation dans des composites organiques de type carbone-époxy.

ABSTRACT: The aim of this study is to understand the thermo-oxidation-induced damage mechanism in the composite at different scales. *At microscopic scale* (fiber/matrix), the evolution of matrix shrinkage during aging is characterized. Oxygen pressure is used to accelerate the oxidation. Damage on aged samplesurface is observed and analyzed. Matrix profile between two fibers is extracted in order to analyze matrix shrinkage at fiber/matrix interface. Experimental measurements are compared to numerical simulation of a multiphysics model. *At mesoscopic scale* (ply scale), the propagation of oxidized/damaged layer is characterized. *At macroscopic scale* (laminated), the effects of thermo-oxidation on the matrix cracking mechanism and kinetic of cross-ply composite are investigated. This work gives a relative complete view of thermo-oxidation-induced damage mechanism in carbon-epoxy composite.

MOTS-CLES : Composite, Carbone-Epoxy, Durabilité, Thermo-oxydation, Vieillissement accéléré.

KEYWORDS: Composite, Carbon-Epoxy, Durability, Thermo-oxidation, Accelerated aging.