Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques

Matteo Minervino

▶ **To cite this version:**

Matteo Minervino. Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers, 2013. Français. NNT : 2013ESMA0015 . tel-00926658

HAL Id: tel-00926658

https://theses.hal.science/tel-00926658

Submitted on 10 Jan 2014

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 :

Matteo MINERVINO

****

Effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques.

****

Directeur de thèse : Marie-Christine LAFARIE-FRENOT

Co-directeur : Marco GIGLIOTTI

****

Soutenue le 18 Novembre 2013

- JURY -

****

J. LAMON	Directeur de Recherche, CNRS, LMT-ENS Cachan	Président
J.L. LOUBET	Directeur de Recherche, CNRS, LTDS-ECL	Rapporteur
J.F. MAIRE	Directeur de Recherche, ONERA	Rapporteur
M. GIGLIOTTI	Maître de Conférence, HDR, ISAE - ENSMA	Examinateur
J.C. GRANDIDIER	Professeur, ISAE - ENSMA	Examinateur
M.C. LAFARIE-FRENOT	Professeur, ISAE - ENSMA	Examinateur
Y. MARCO	Maître de Conférence, HDR, ENSTA Bretagne	Examinateur
Y. REMOND	Professeur, Université de Strasbourg	Examinateur

Table de Matières

Introduction *7*

I. Bibliographie *13*

1. Mécanismes de dégradation du polymère pendant la thermo oxydation 15
   1.1. Développement d'une couche oxydée 15
   1.2. Evolution des propriétés mécaniques 22
      1.2.1. Echelle microscopique 22
      1.2.2. Echelle macroscopique 24
   1.3. Couplage oxydation/endommagement 26
2. Effets de la thermo oxydation sur les composites à matrice organique 27
   2.1. Mécanismes de dégradation du composite à l'échelle microscopique 28
   2.2. Fissuration dans le composite induite par cyclage thermique dans un environnement oxydant ... 33
   2.3. Effet du pré vieillissement du matériau sur la fissuration induite par un chargement mécanique. 35
3. Accélération du vieillissement 37
4. Considérations finales sur la revue bibliographique et questions ouvertes 40

II. Matériaux et moyens expérimentaux *43*

1. Matériaux 45
2. Enceintes de vieillissement 47
3. Analyse mécanique dynamique (DMA) 49
4. Protocole de préparation des échantillons de résine pure pour l'essai d'Indentation et pour les mesures par Microscopie Confocale Interférométrique 51
5. Ultra Micro Indentation 52
6. Microscopie Confocale Interférométrique 54

III. Polymères *57*

1. Variation de la masse pendant le vieillissement thermo/oxydant 59
2. Essais de DMA 61
   2.1. Comportement de la résine TACTIX 61
   2.2. Comportement de la résine MVK-14 62
   2.3. Comparaison des comportements observés 64
3. Couche oxydée 64
   3.1. Existence d'un gradient de déformations chimiques résiduelles 64
   3.2. Etude par Ultra-Micro Indentation des propriétés locales du polymère dans la couche oxydée ... 67
      3.2.1. Généralités 67
      3.2.2. Comparaison TACTIX/MVK-14 en terme de Module Elastique d'Indentation (EIT) 68
      3.2.3. Définition d'un nouveau paramètre de vieillissement (γ) 73
      3.2.4. Corrélation entre le paramètre phénoménologique de vieillissement et les propriétés mécaniques locales du polymère 75
      3.2.5. Loi phénoménologique d'évolution de γ 76
      3.2.6. Effet de la pression partielle d'oxygène sur le vieillissement thermo oxydant 80
4. Loi de comportement local du polymère vierge et oxydé 81
   4.1. Présentation de la technique 81
   4.2. Etude expérimentale du comportement local du polymère vierge 83
   4.3. Développement d'une loi constitutive locale pour le polymère vierge 90
      4.3.1. Bibliographie sur la modélisation du comportement local du polymère par l'intermédiaire d'essais d'indentation 90
      4.3.2. Cadre de la modélisation 92
      4.3.3. Loi viscoélastique 94
      4.3.4. Méthodologie pour l'identification des paramètres de la loi constitutive 98

4.3.4.1. Modèle numérique ... 98
4.3.4.2. Logiciel, algorithmes et protocole d'optimisation des paramètres de la loi constitutive 100
4.3.5. Identification des paramètres de la loi viscoélastique ... 101
4.3.6. Amélioration de la loi de comportement ... 103
4.4. Effets de la thermo oxydation sur le comportement local du polymère ... 109
4.4.1. Evolution des courbes d'indentation et de recouvrance ... 109
4.4.2. Effet de la thermo oxydation sur la loi de comportement local du polymère ... 112
4.4.3. Evolution des paramètres de la loi de comportement avec l'oxydation ... 115
5. Conclusions et perspectives ... 119
IV. Composite à l'échelle microscopique ... 121
1. Echantillon et méthode expérimentale ... 123
2. Etude expérimentale du retrait matriciel ... 125
2.1. Echantillon vierge ... 125
2.2. Echantillon oxydé sous pression d'oxygène ... 130
3. Modélisation numérique d'un composite UD soumis à un vieillissement thermo oxydant ... 135
3.1. Identification du champ de déformations anélastiques initiales ... 136
3.2. Evolution de la déformation anélastique chimique au cours du vieillissement thermo oxydant ... 141
3.3. Calcul des contraintes associées aux déformations chimiques et décohésions aux interfaces fibre/matrice ... 144
3.4. Cas du vieillissement sous air atmosphérique ... 149
4. Validation de la démarche sur le polymère ... 153
5. Conclusions et perspectives ... 157
Conclusions et Perspectives ... 159
A1. Modèle numérique basé sur la méthode de Rayleigh Ritz ... 165
1. Généralités sur la méthode de Rayleigh Ritz ... 167
2. Déformation anélastique initiale dans un composite UD vierge ... 169
3. Déformation anélastique totale en fonction de la durée d'oxydation ... 172
A2. Composites stratifiés ... 175
1. Technique expérimentale et moyens utilisés ... 177
2. Fissuration matricielle d'un composite stratifié sous chargement monotone ... 179
3. Fissuration du composite stratifié en fatigue ... 181
4. Conclusions ... 186
Références Bibliographiques ... 189
Publications et communications personnelles ... 199
Liste des Figures ... 203
Liste des Tableaux ... 211

Introduction

Les deux derniers siècles ont vu une forte croissance du marché aéronautique qui, malgré la crise économique actuelle, ne semble pas s'arrêter. Les perspectives à moyen terme sont encourageantes, en particulier concernant les pays émergents tels que l'Inde ou la Chine, qui sont en train de devenir le premier marché mondial devant les États-Unis. Parallèlement, une attention de plus en plus grande est accordée aux retombées environnementales de l'aviation civile. Dans ce scénario, l'enjeu majeur pour les industries du secteur aéronautique est, encore une fois, l'allègement des structures, pour lequel une des solutions possibles est d'élargir l'utilisation des matériaux composites aux applications structurales à haute température, notamment entre 150°C et 400°C. Bien que pour des applications de très courtes durées et dans le domaine militaire ou spatial - où l'on accepte une dégradation des pièces - des solutions existent, aucun matériau n'est cependant disponible pour des applications structurales de longue durée à ces températures.

Dans le but de combler ce manque, le projet de recherche FUI COMPTINN' (COMPosites Tièdes et INNovants) a été lancé en 2010, issu de la collaboration entre de grandes entreprises du secteur aéronautique – telles que Snecma, Airbus, SPS, Aircelle, EADS IW, Arkema – et de nombreux laboratoires de recherche – PIMM-Arts et Métiers ParisTech, Pprime-ISAE-ENSMA, LMT-ENS Cachan, LCTS-Univ Bordeaux, LCPO- Univ Bordeaux, MATEIS-INSA Lyon, IPREM-Univ Pau, ICA-Armines. L'objectif de COMPTINN' est d'obtenir des matériaux composites pour des applications structurales, à des températures de 150°C-400°C, sur des durées compatibles avec les exigences de l'aéronautique civile. Plus particulièrement, les pièces qu'on envisage de réaliser en matériau composite sont localisées dans la zone des moteurs, où les températures sont élevées, les environnements sont agressifs et des sollicitations mécaniques importantes peuvent se présenter. Dans la gamme de températures entre 150°C et 300°C, les composites à matrice organique (CMO) sont des candidats possibles, cependant leur intégration à ces températures relativement élevées (au-dessus de 100°C) ne se fait pas sans difficultés. Les phénomènes liés au maintien du matériau dans l'environnement agressif méritent d’être approfondis, puisque les CMOs sont très sensibles aux phénomènes de dégradation associés, tels que la thermo oxydation. D'autre part, le couplage avec les sollicitations mécaniques ne peut pas être négligé car il peut effectivement accélérer le processus de dégradation.

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

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

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

Cette thèse – conduite dans le cadre du programme COMPTINN' – est consacrée à l'étude des effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique de deux polymères (une résine Epoxy et une résine Polyimide) et des composites associés (à fibres de carbone), ainsi qu'à la caractérisation de l'amorçage des endommagements dû à la thermo oxydation de la matrice. Dans ce contexte, des nouvelles approches expérimentales couplées à des modèles numériques aux Eléments Finis, indispensables pour donner une interprétation physico/mécanique aux phénomènes observés expérimentalement, sont utilisées pour : identifier une loi de comportement mécanique de la matrice polymère à l'échelle microscopique et son évolution pendant l'oxydation, vérifier l'efficacité d'une pression partielle d'oxygène élevée comme paramètre d'accélération du vieillissement thermo oxydant, étudier l'amorçage des décohésions fibre/matrice sur la surface des composites unidirectionnels.

Cette étude est ainsi structurée :

- dans une première partie, les résultats de la littérature sont analysés afin de préciser les mécanismes physico/mécaniques à prendre en compte et d'appréhender les outils déjà disponibles pour leur caractérisation;
- le chapitre II présente les matériaux étudiés, les protocoles de préparation des échantillons, les moyens expérimentaux utilisés et leurs limites;

- ensuite, le chapitre III est consacré à la mise en place d'une nouvelle méthodologie numérique/expérimentale pour l'analyse des effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique local du polymère et le développement d'une loi constitutive appropriée;
- enfin, les résultats du chapitre III permettront dans le chapitre IV de développer une nouvelle approche numérique/expérimentale pour le calcul du champ des retraits matriciels sur la surface des composites UD, conduisant, au cours du vieillissement, à l’amorçage des décohésions fibre/matrice.

I. Bibliographie

1. Mécanismes de dégradation du polymère pendant la thermo oxydation

L'exposition des polymères organiques thermodurcissables à des températures généralement supérieures à 120°C - mais, dans tous les cas, inférieures à la température de transition vitreuse - entraîne l'activation de mécanismes de dégradation du matériau tels que pertes de masse, déformations chimiques irréversibles (retraits de matrice) et modifications du comportement mécanique du polymère.

Un indicateur important, et surtout facilement accessible, de la dégradation est le changement de couleur, qui se manifeste pendant un vieillissement sous air (ou, plus généralement, en présence d'oxygène). D'après Buch et al. [1] et Tsotsis et al. [2], les modifications de la structure chimique causent des variations des propriétés optiques du matériau, qui sont explicables principalement par la thermo oxydation, puisque le vieillissement sous vide n'entraîne pas de changement de couleur. L'échantillon passe d'une couleur claire, normalement jaune pour la résine époxy (Fig. 1a), à des couleurs plus foncées (marron ou noir) pour les états vieillis (Fig. 1b).

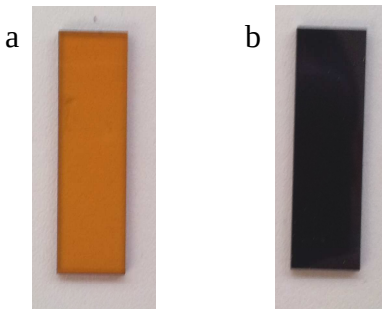

Fig. 1: a. Echantillon de résine époxy à l'état vierge. b. Echantillon de résine époxy après 500 heures de vieillissement sous air atmosphérique.

1.1. Développement d'une couche oxydée

Une simple découpe de l'échantillon suffit à mettre en évidence que dans l'épaisseur la dégradation n'est pas uniforme. Le coeur de l'échantillon reste intact, "protégé" par la couche oxydée, dans laquelle tous les processus de vieillissement se développent pendant le vieillissement [3,4]. A l'aide de la procédure décrite par [3,5-8], on peut visualiser par Microscopie Optique trois régions caractéristiques du polymère vieilli (Fig. 2) : à partir de la surface exposée à l'environnement oxydant, on trouve dans l'ordre la couche oxydée, une région de transition (ou zone active) et le coeur sain du polymère.

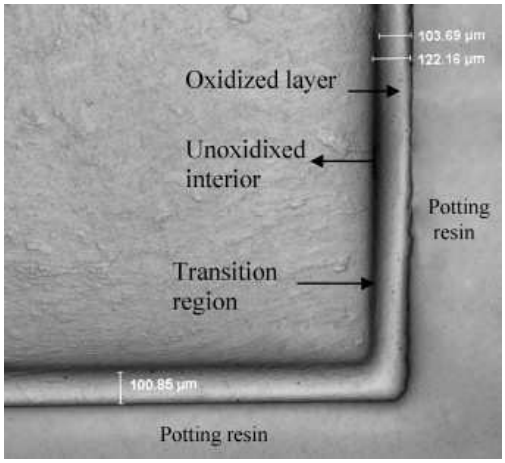

Fig. 2: Image par Microscopie Optique de la surface d'un échantillon de résine PMR-15 vieillie pendant 196h sous air atmosphérique à 343°C, montrant la formation d'une couche oxydée suite à la thermo oxydation [8].

L'extension en profondeur de la couche oxydée évolue avec le temps de vieillissement (Fig. 3) jusqu'à atteindre une valeur limite, tandis que l'épaisseur de la zone active reste presque identique durant le vieillissement.

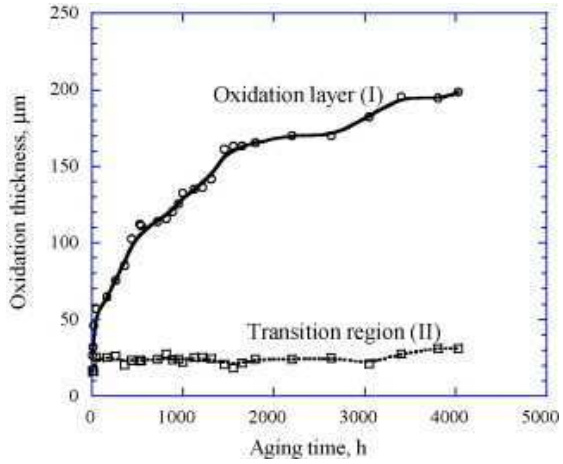

Fig. 3: Extension en profondeur de la couche oxydée et de la zone active pour la résine PMR-15 en fonction de la durée de vieillissement sous air atmosphérique à 288°C [8].

Une explication pour le développement de la couche oxydée, ainsi que pour le comportement de la zone active, est à rechercher dans la nature du phénomène d'oxydation. Il s'agit d'un phénomène couplé de diffusion/réaction [9,10] qui a lieu dans les sites d'oxydation présents dans la structure atomique de la matière [4]. D'un coté la diffusion apporte du nouvel oxygène, de l'autre coté l'oxygène est consommé par la réaction avec les radicaux libres du polymère. La cinétique de croissance de la couche oxydée dans une résine pure dépend, donc, de la dominance relative de la vitesse de diffusion et de la vitesse de réaction. Tout est fonction de

la concentration locale d'oxygène dissous dans le polymère, qui peut s'exprimer sous la forme d'un bilan entre la diffusion et la réaction :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij}\nabla^2 C - R(C,T) \qquad \text{Eq. 1}$$

Dans cette formulation $C(x, y, z, t)$ est la concentration locale d'oxygène, évoluant dans l'espace et dans le temps, qui dépend aussi de la température et du champ de déformation.
La loi de Fick, $D_{ij}\nabla^2 C$, décrit la diffusion de l'oxygène dans l'échantillon et nécessite la connaissance des coefficients de diffusion (D_{ij}), qui peuvent être trois dans le cas de solide orthotrope (par exemple le composite) ou un seul coefficient dans le cas plus simple de solide isotrope (tel que le polymère). Les coefficients de diffusion sont corrélés à la température à l'aide d'une loi d'Arrhenius, nécessitant uniquement la connaissance d'un facteur pré exponentiel et d'une énergie d'activation. Mais la température n'est pas la seule variable qu'il faut envisager : des études [11,12] ont montré récemment que les coefficients D_{ij} pourraient dépendre aussi du champ de déformation, en proposant des opportunes modélisations. Cet aspect, par contre, se révèle négligeable lors que l'échantillon de résine pure est vieilli dans une étuve sans qu'aucune charge soit appliquée. Dans ce cas, le couplage diffusion/déformation n'est pas significatif, et la diffusion est pilotée seulement par la température de vieillissement et par la pression partielle d'oxygène dans l'environnement (p), indispensable à définir la condition limite de concentration d'O_2 en surface (C_s). Cette condition est généralement exprimée via la loi d'Henry :

$$C_s = pS \qquad \text{Eq. 2}$$

où S est la solubilité de l'espèce dans le matériau.
Le terme $R(C,T)$, apparaissant dans l'Eq. 1, rend compte de la partie de réaction du processus d'oxydation et définit la vitesse de consommation de l'oxygène. La corrélation avec la température s'explique physiquement puisque elle discrimine parmi les réactions chimiques moléculaires celles qui peuvent, ou pas, avoir lieu. En revanche, le lien avec la concentration d'oxygène est intuitif : plus l'oxygène est disponible plus de sites sont oxydés simultanément. Deux approches pour modéliser ce terme sont fournies en littérature : le modèle mécanistique

développé par Colin et Verdu [4,13-16] et le modèle plus phénoménologique proposé par Pochiraju, Schoeppner et Tandon [3,5,6,8,17].

Dans le modèle mécanistique, développé par Colin et Verdu pour étudier la cinétique d'oxydation de résines époxydes fortement réticulées (en l'occurrence la résine 977-2), les différentes réactions entre les espèces chimiques qui participent à l'oxydation, sont explicitées et à chacune est associée une opportune vitesse k_j (Fig. 4). P symbolise la chaîne macromoléculaire, º caractérise les radicaux libres, et V représente une molécule moyenne de produits volatils.

Initiation	$POOH \rightarrow 2P^{\circ} + H_2O + v\,V$	(k_1)
Propagation	$P^{\circ} + O_2 \rightarrow PO_2^{\circ}$	(k_2)
Propagation	$PO_2^{\circ} + PH \rightarrow PO_2H + P^{\circ}$	(k_3)
Termination	$P^{\circ} + P^{\circ} \rightarrow$ inactive products	(k_4)
Termination	$P^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow$ inactive products	(k_5)
Termination	$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow$ inactive products $+ O_2$	(k_6)

Fig. 4: Schéma mécanistique développé par Colin et Verdu [16].

Le point de départ du processus en "boucle fermée" est la dissociation des hydropéroxydes POOH en radicaux Pº, formant en présence d'oxygène d'autres radicaux PO_2°. Ces derniers s'associent avec des atomes d'hydrogène pour reformer des hydropéroxydes, en fermant la boucle.

Le schéma mécanistique, ainsi créé, est le point de départ pour la construction d'un système différentiel d'équations régissant l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps (Fig. 5), dont la concentration d'oxygène *C*.

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 C[P^{\bullet}] + k_6[PO_2^{\bullet}]^2$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3[PH][PO_2^{\circ}] - k_1[POOH]$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_0[PH] - 2k_1[POOH] - k_3[PH][PO_2^{\circ}].$$

$$\frac{d[PO_2^{\circ}]}{dt} = k_2 C[P^{\circ}] - k_3[PH][PO_2^{\circ}] - k_5[P^{\circ}][PO_2^{\circ}] - 2k_6[PO_2^{\circ}]^2$$

$$\frac{d[P^{\circ}]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2 C[P^{\circ}] + k_3[PH][PO_2^{\circ}] - 2k_4[P^{\circ}]^2 - k_5[P^{\circ}][PO_2^{\circ}]$$

Fig. 5: Système d'équations différentielles décrivant l'évolution des concentrations des principales espèces chimiques du schéma mécanistique en fonction du temps [16].

Les produits volatiles sont des produits de la réaction de l'oxygène avec le polymère, se produisant par coupure des chaînes macromoléculaires, qui s'échappent du matériau pendant l'oxydation. Au niveau macroscopique, cela conduit à une perte de masse globale de l'échantillon et à une augmentation locale de la densité. Ces deux effets se combinent dans un retrait local du matériau et la variation de volume correspondante est exprimée par L'Eq. 3.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta m}{m_0} - \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \qquad \text{Eq. 3}$$

Des déformations de retrait (ε^{Ch}) se développent [18], qui sont associées à la variation de volume. En supposant un retrait isotrope on peut écrire :

$$\varepsilon^{Ch} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V_0} \qquad \text{Eq. 4}$$

Généralement, quand on parle d'oxydation on associe immédiatement ce phénomène à une perte de masse, tandis que expérimentalement la variation dépend de la nature du polymère, des dimensions des échantillons et des conditions de vieillissement. Par exemple, la Fig. 6, issue de la référence [19], montre que les échantillons de résine de type Epoxyde manifestent dès le début du vieillissement une diminution de la masse, alors que les échantillons de résine de type Bismaléimide présentent une première phase d'augmentation d'autant plus intense que l'épaisseur de l'échantillon est faible.

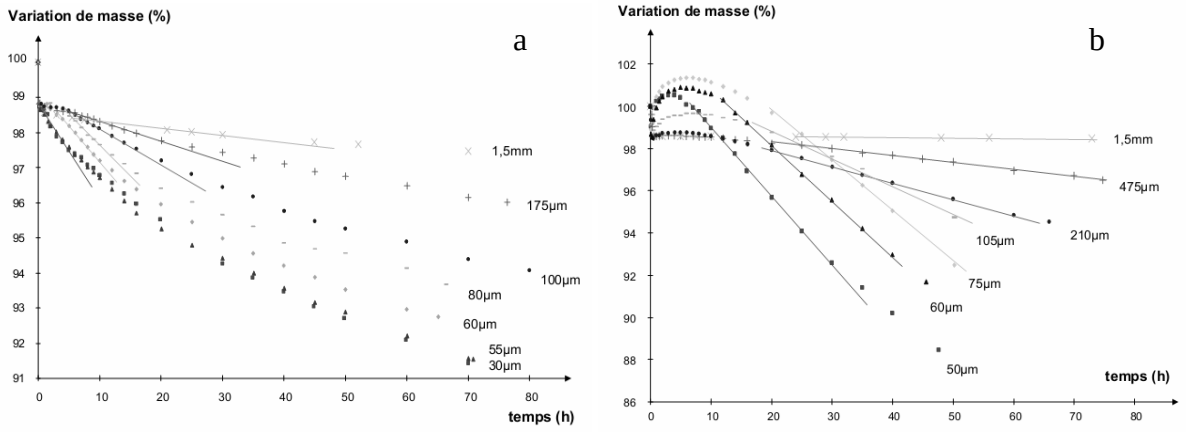

Fig. 6: Courbes gravimétriques d'échantillons d'une résine de type Epoxyde (a) et d'une résine de type Bismaléimide (b) de différentes épaisseurs, respectivement, dans l'air à 200°C et dans l'air à 240°C [19].

Ce comportement est tout à fait cohérent avec la cinétique d'oxydation. Le modèle mécanistique suggère que des produits volatils et des molécules d'eau se libèrent pendant l'oxydation du polymère conduisant à une diminution de la masse, mais parallèlement du nouvel oxygène entre dans le matériau poussé par la diffusion. Or, la variation de masse de l'échantillon n'est qu'un bilan parmi la quantité d'oxygène dissous et la quantité de produits libérés :

$$\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\rho_0}\left(M_{[O_2]}\frac{d[O_2]}{dt} - M_{[V]}\frac{d[V]}{dt} - M_{[H_2O]}\frac{d[H_2O]}{dt} \right) \qquad \text{Eq. 5}$$

Par conséquent, la prise ou la perte de masse est le résultat de la dominance relative de la vitesse de diffusion ou de la vitesse de production des produits volatils. Ces vitesses sont fonction des propriétés de diffusion et de réaction typiques de chaque matériau, mais aussi de la température et de la pression d'oxygène qui peuvent affecter respectivement les propriétés du matériau (typiquement le lien est exprimé par une loi d'Arrhenius) ou la condition limite de concentration d'oxygène en surface et changer drastiquement la cinétique d'oxydation.

Dans le modèle mécanistique, les vitesses des réactions sont identifiées par analyse inverse de la courbe de perte/prise de masse de l'échantillon. Après la calibration, le modèle permet de reconstruire dans l'épaisseur de l'échantillon la concentration des espèces, la perte/prise de masse globale et le développement des déformations chimiques de retrait, en fonction du temps d'oxydation et des conditions de vieillissement. Egalement, le modèle permet de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche oxydée et de faire avancer progressivement la zone active vers le cœur de l'échantillon.

D'autre part, le modèle proposé par Pochiraju, Schoeppner et Tandon [3,5,6,8,17] se base sur la définition d'une variable d'état rendant compte de l'oxydation (□). Dans ce scénario, le polymère est plutôt traité comme un "composite", formé d'une phase oxydée, d'une phase vierge et d'une zone de transition (Fig. 7), où chaque phase a un comportement physico/mécanique différent. La valeur □ = 1 est choisie pour indiquer l'état vierge du matériau et une valeur limite (□$_{ox}$) est imposée pour dénoter un état du polymère complètement oxydé. En revanche, dans la zone active la variable □ peut varier entre □$_{ox}$ et 1. Dans la vision des auteurs, la variable d'état □ est directement liée à la perte/prise de masse du matériau à l'aide de l'équation suivante :

$$\phi = \frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} \qquad \text{Eq. 6}$$

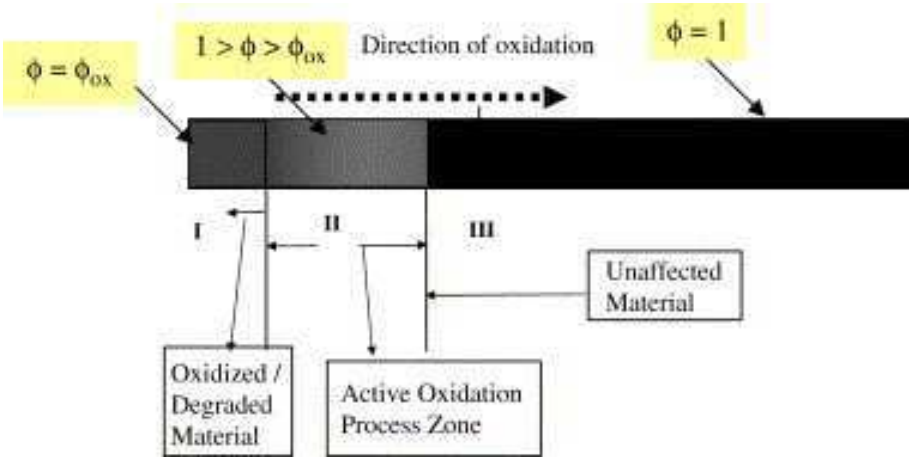

Fig. 7: Schéma de trois régions caractéristiques du polymère vieilli : la région oxydé, suivie par la zone active et du matériau non oxydé. [3]

Etant donné que la perte/prise de masse est directement corrélée au terme de réaction de l'Eq. 1, un lien direct entre la variable □ et $R(C,T)$ peut être établi par l'intermédiaire d'une constante de proportionnalité (χ) :

$$\frac{d\phi}{dt} = -\chi \cdot R(C,T) \qquad \text{Eq. 7}$$

Les constantes □$_{ox}$ et χ sont déterminées à l'aide d'essais gravimétriques sur des échantillons de géométrie connue, dont on connaît l'extension de la couche oxydée.

Une particularité de cette méthode est la prise en compte d'une corrélation entre les coefficients de diffusion et l'état d'oxydation, qui dans le cas du modèle mécanistique est négligée. Si on considère D_{ij}^{ox} la diffusivité du matériau complètement oxydé et D_{ij}^{un} celle du polymère vierge, on peut définir localement un coefficient de diffusion qui dépend de □ de la manière suivante :

$$D_{ij}(\phi) = D_{ij}^{un}\frac{\phi - \phi_{ox}}{1-\phi_{ox}} + D_{ij}^{ox}\frac{1-\phi}{1-\phi_{ox}} \qquad \text{Eq. 8}$$

Après l'identification de tous les paramètres, ce modèle aussi peut être utilisé de façon prédictive pour décrire l'évolution de la concentration de l'oxygène, l'extension de la couche oxydée et la perte de masse de l'échantillon.

1.2.Evolution des propriétés mécaniques

Le modèle mécanistique et le modèle phénoménologique donnent à peu près accès aux mêmes informations, mais sans créer aucun lien direct entre le niveau d'oxydation et les propriétés mécaniques du matériau. Si la structure moléculaire change, il est légitime de s'attendre à un changement dans le comportement mécanique du polymère, dépendant du niveau d'oxydation.

1.2.1. Echelle microscopique

Pendant la thermo oxydation, l'évolution des propriétés élastiques locales du polymère a été démontrée expérimentalement à l'aide d'essais par ultra-micro et nano indentation [20-25].
Ces essais permettent de tracer des profils de module élastique d'indentation (*EIT*) à partir de la surface exposée à l'environnement vers le coeur du matériau (Fig. 8), en dévoilant la présence d'un gradient de propriétés.

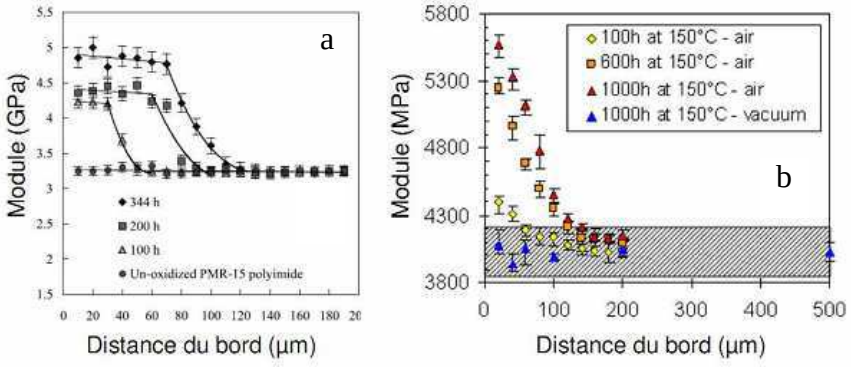

Fig. 8: Profils de module élastique d'indentation, en fonction de la durée d'oxydation, obtenus par indentation sur des échantillons de résine PMR-15 oxydés sous air à 315°C (a) [21] et sur des échantillons de résine 977-2 oxydés sous air à 150°C (b) [22].

En proximité de la surface exposée à l'environnement, on observe généralement une augmentation du module élastique d'indentation. A partir de cette valeur maximale, le module diminue le long de la couche oxydée de l'échantillon, jusqu'à atteindre - au coeur de l'échantillon - la valeur de module caractéristique de l'état vierge.
La forme du profil change en fonction de la nature du polymère et des conditions de vieillissement. Par exemple, pour la résine PMR-15 (Fig. 8a) vieillie sous air à 315°C on observe un plateau qui n'est pas présent dans les profils de la résine 977-2 (Fig. 8b) vieillie

sous air à 150°C. 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 et de la réactivité des sites oxydables des résines.

Dans le cas de la résine 977-2, Olivier et al. [22] ont démontré l'existence d'une corrélation entre le module élastique d'indentation et un indicateur du degré d'avancement de la réaction, en l'occurrence la concentration en produits d'oxydation (*Q*) [16], dont la définition est fournie dans l'Eq. 9.

$$Q(x,y,z,t) = \int_0^t \frac{d[O_2]}{d\tau} d\tau \qquad \text{Eq. 9}$$

La Fig. 9 montre les profils de concentration en produits d'oxydation obtenus en résolvant numériquement le modèle mécanistique de Colin et Verdu [16] pour les états vieillis de Fig. 8b.

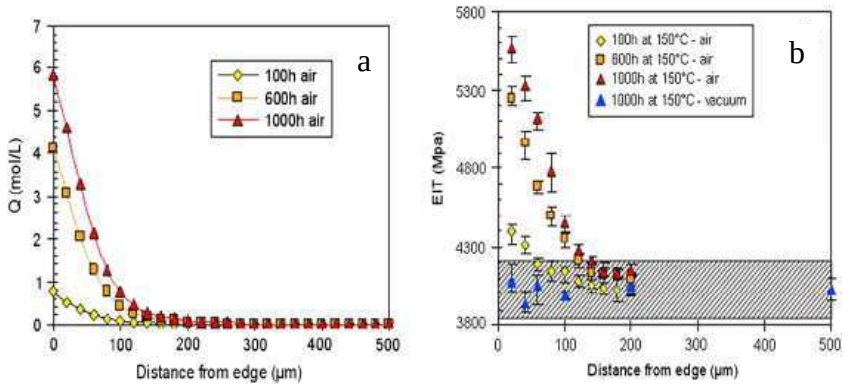

Fig. 9: Profils de concentration en produits d'oxydation *Q* obtenus par calcul couplé diffuso-chimique (modèle mécanistique [16]) pour 100h, 600h et 1000h sous air atmosphérique dans l'épaisseur d'un échantillon [22].

Les deux grandeurs - *EIT* et *Q* - ont été obtenues expérimentalement et numériquement dans les mêmes conditions de vieillissement (durée, température et pression). Il est, donc, possible de les représenter dans un même graphique, l'un en fonction de l'autre (Fig. 10).

Tout les points se situent sur une même courbe, quelles que soient la position dans la couche oxydée et la durée d'oxydation. Ce résultat, obtenu par [22], est extrêmement important car il démontre clairement que la variation des propriétés mécaniques locales du polymère dépend univoquement du degré d'oxydation.

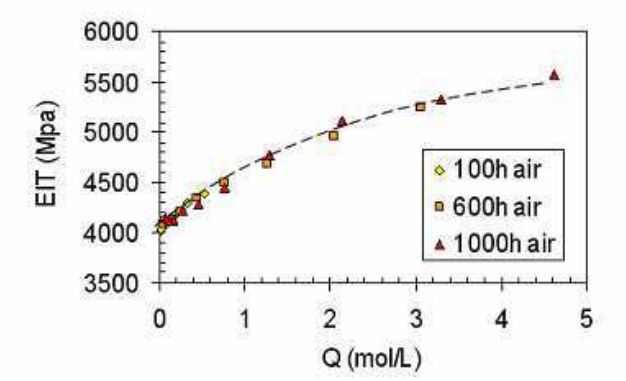

Fig. 10: Corrélation entre le module élastique d'indentation (EIT) et la concentration en produits d'oxydation (Q) validée par rapport aux variables de temps et d'espace [22].

1.2.2. Echelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, une analyse intéressante de l'évolution avec le degré d'oxydation des propriétés élastiques et viscoélastiques des polymères a été effectuée par l'intermédiaire du spectre d'analyse mécanique dynamique (DMA) [26-28]. Pour le polymère de type époxy, il a été montré que l'oxydation produit le phénomène d'antiplastification : pendant le vieillissement la coupure de certains groupes oxydables du matériau conduit à la création de chaînes pendantes qui décalent la relaxation β vers les plus basses températures et diminuent son pic. Cet effet engendre une chute plus faible du module de conservation aux basses températures, qui se traduit par une augmentation de ce module à la température ambiante. La Fig. 11a ([27]) schématise l'effet du phénomène d'antiplastification sur le spectre de DMA. En revanche, la Fig. 11b ([28]) montre l'évolution avec l'oxydation du spectre du module de conservation pour la résine époxy 977-2.

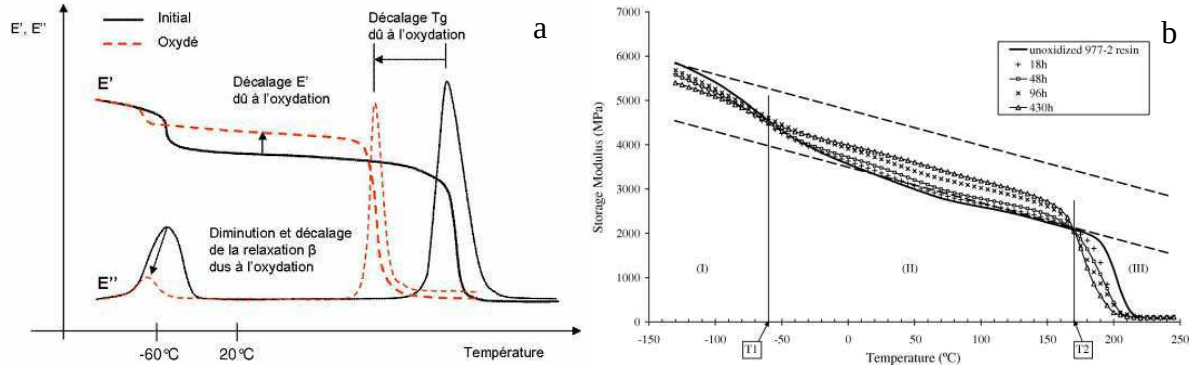

Fig. 11: a. Schéma du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation [27]. b. Module de conservation en fonction de la température et du degré d'oxydation pour la résine 977-2 [28].

La température de transition vitreuse du polymère (T_g) est, aussi, affectée par la thermo oxydation. Dans le cas de la résine 977-2, la Fig. 11b met en évidence notamment une forte diminution de la T_g, proportionnelle au degré d'oxydation.

L'influence de l'oxydation sur le comportement viscoélastique du polymère a été, aussi, étudiée dans la littérature [29-31] par l'intermédiaire d'essais de relaxation sur échantillons massifs. Concernant la résine époxy 977-2, un premier modèle visco-élastique-endommageable non-linéaire a été mis en place par [29], où la prise en compte du vieillissement en atmosphère oxydante a été effectuée de manière phénoménologique en changeant localement le module d'Young et le coefficient de Poisson du polymère. La Fig. 12 montre une comparaison entre simulation et expérience pour des échantillons oxydés.

Parallèlement, un autre modèle viscoélastique a été proposé par [30]. Ce modèle se base sur l'hypothèse que la réaction d'oxydation modifierait peu la valeur du coefficient de compressibilité et, donc, que les variations de E et de v sont liées. La Fig. 13 présente l'évolution numérique et expérimentale de deux éléments du tenseur de contrainte (tr**S** et S_{xy}) en fonction du temps pendant les essais de relaxation à trois niveaux de déformation.

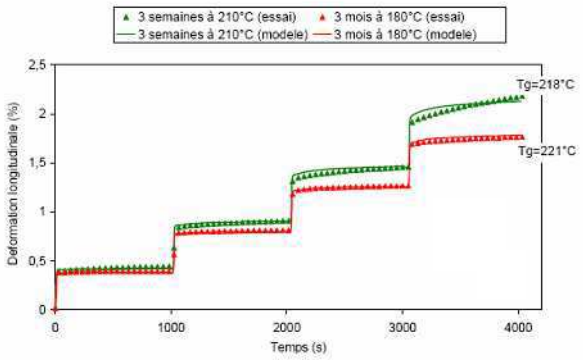

Fig. 12: Comparaison entre le modèle visco-élastique et deux essais de fluage multiple sur résine massive 977-2 réalisé à 120°C après vieillissement [29].

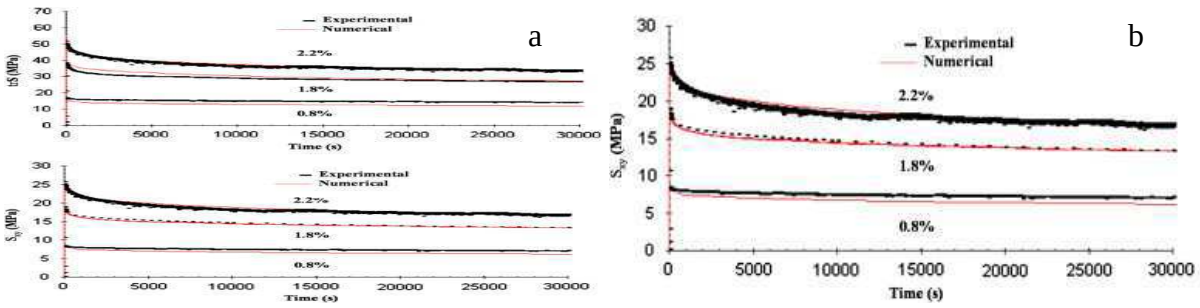

Fig. 13: Evolution numérique et expérimentale de la trS et de Sxy en fonction du temps pendant les essais de relaxation à 0.8%, 1.8% et 2.2% de déformation [30].

Bien que les deux modèles suivent correctement le comportement du polymère pendant un essai de relaxation macroscopique, il faut remarquer que, dans les deux cas, la thermo oxydation est supposée n'affecter que les modules vitreux du polymère et les spectres de relaxation sont identifiés uniquement pour l'état vierge du matériau. Cette conclusion semble contraster avec le résultat issu par DMA, où les deux spectres - du module de conservation et du module de perte - varient fortement avec le degré d'oxydation. D'un coté, étant donné que le module de conservation peut être associé au comportement élastique, cela pourrait justifier l'évolution des modules vitreux du matériau. D'autre part, la variation du spectre du module de perte signale que l'influence de la viscoélasticité dans le comportement mécanique du matériau change suite au vieillissement thermo oxydant. Ce dernier point révèle qu'il serait judicieux de construire un modèle numérique dans lequel les spectres de relaxation - rendant compte du comportement viscoélastique - soient aussi affectés par l'oxydation.

1.3. Couplage oxydation/endommagement

La couche oxydée est - dans le polymère - une zone de criticité, dans laquelle les propriétés mécaniques évoluent et des déformations chimiques de retrait se développent à cause des variations de masse et de densité. De plus, pour des états très oxydés, des endommagements peuvent s'amorcer à partir de la surface exposée à l'environnement [6]. La Fig. 14 fournit des images par Microscopie Optique des endommagements sur la surface d'un échantillon de résine PMR-15.

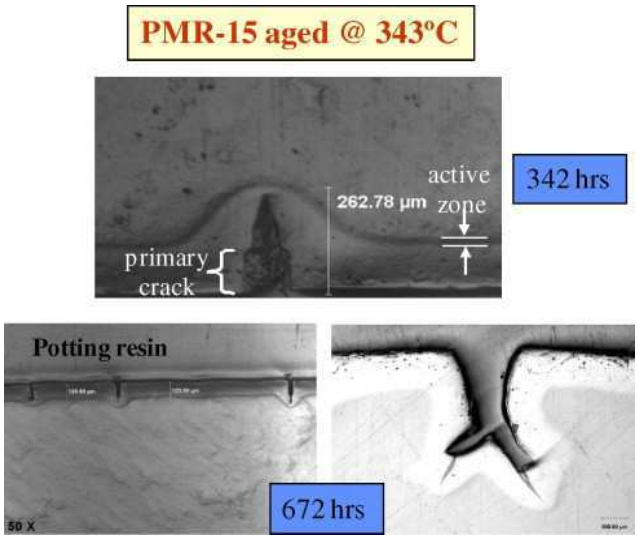

Fig. 14: Couche oxydée (régions plus claires) et évolution de l'endommagement pour la résine PMR-15 vieillie à 343°C [6].

Les déformations internes participent à l'amorçage de la fissure, qui rend disponibles des surfaces supplémentaires favorisant la pénétration de l'oxygène dans le polymère, ce qui accélère le processus d'oxydation. On remarque distinctement que la couche oxydée est plus profonde autour des fissures et que, donc, le processus d'oxydation est strictement couplé à l'amorçage et à la propagation des endommagements.

2. Effets de la thermo oxydation sur les composites à matrice organique

L'étude des mécanismes de dégradation des polymères est une étape préliminaire incontournable pour la caractérisation de la dégradation des composites. Cependant, bien que la fibre de carbone peut être raisonnablement considérée inerte à l'oxydation - au moins pour des températures de vieillissement inférieures à 300°C - son interaction avec la matrice polymère peut avoir un effet considérable dans les mécanismes de diffusion de l'oxygène et d'endommagement du matériau. Par conséquent, le comportement d'un composite pendant un vieillissement thermo oxydant ne dérive pas seulement du comportement de ses constituants mais aussi des interactions entre les fibres et la matrice. Par exemple, d'un point de vue chimique, la présence des atomes de carbone ralentit l'oxydation [4,13] car il réagit avec les radicaux oxydables du polymère. Egalement, de nombreux travaux [17,32-50] ont montré l'existence autour des fibres d'une interphase, probablement due à un processus de réticulation du polymère différent à cause, encore une fois, de la présence des atomes de carbone.

La compréhension des mécanismes de dégradation dans le composite nécessite inévitablement une approche multi-physique et multi-échelle, qui a été bien résumée par Pochiraju et Tandon [6] dans le schéma présenté en Fig. 15. Tous les éléments nécessaires à la mise en place d'un modèle prédictif du vieillissement d'un composite sont regroupés dans trois blocks :

- Dans le block A, on conduit - pour chaque constituant (matrice et interphase) - un calcul thermo/chimique du processus de réaction/diffusion de l'oxygène pour l'évaluation de l'extension des couches oxydées.
- Dans le block B, le changement des propriétés mécaniques du matériau pendant l'oxydation et le développement de déformations résiduelles de retrait sont pris en compte à l'aide de modèles couplés micromécaniques.
- Enfin, dans le block C, on examine l'évolution de l'endommagement dans le composite, ayant un rôle primaire dans les processus de diffusion de l'oxygène, de croissance de la couche oxydée et de dégradation du matériau.

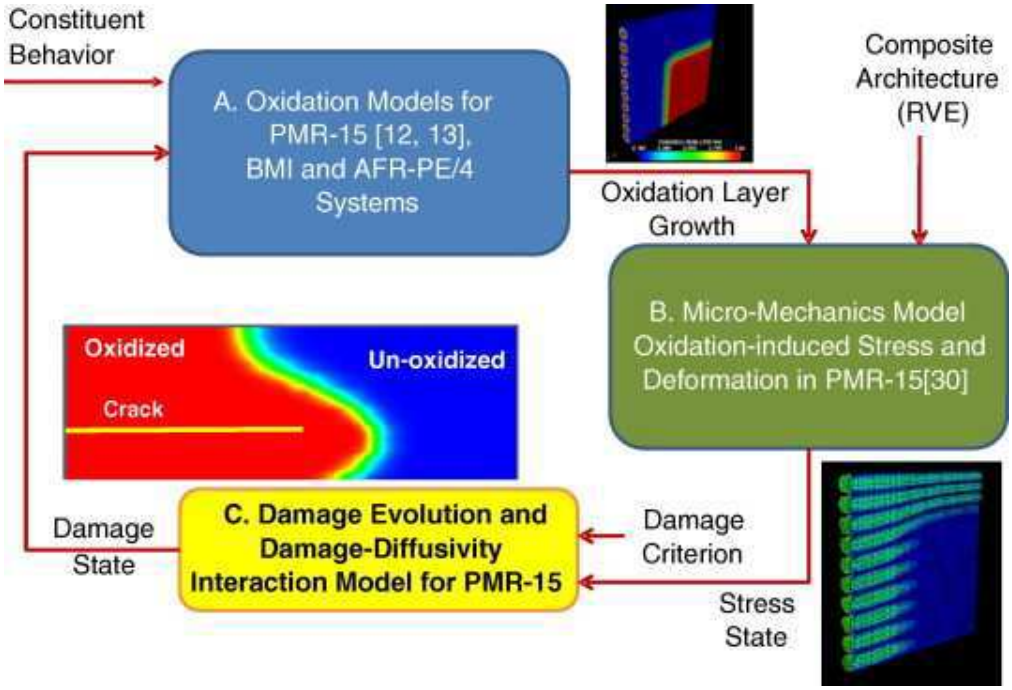

Fig. 15: Schéma pour la modélisation des mécanismes de dégradation des composites [6].

La fragilisation du matériau et le développement de déformations chimiques de retrait sont à la base de l'amorçage des endommagements, dans le composite, pendant l'oxydation. On peut distinguer deux classes d'endommagements : à l'échelle microscopique on observe l'apparition de décohésions aux interfaces fibre/matrice, qui n'affectent pas directement la résistance du composite, mais qui créent des nouvelles surfaces en contact direct avec l'environnement oxydant, en accélérant, donc, la diffusion de l'oxygène dans le matériau; à l'échelle macroscopique (celle d'un échantillon) des fissures dans la matrice peuvent apparaître par simple effet de cycles thermiques entre la température ambiante et celle de vieillissement.

2.1.Mécanismes de dégradation du composite à l'échelle microscopique

La surface orthogonale à la direction des fibres d'un composite UD présente généralement un retrait matriciel d'autant plus profond que la distance entre fibres est grande, et qui augmente au cours du vieillissement [51]. Dans Vu et al. [51] ce phénomène a été largement étudié par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI). Par exemple, la Fig. 16 montre l'évolution d'un endroit donné de la surface d'un composite UD IM7/977-2 pendant un vieillissement thermo oxydant sous 5 bars d'oxygène à 150°C.

D'un coté, le retrait matriciel sur la surface de l'échantillon *vierge* est clairement observable, bien qu'il ne soit profond que de quelques centaines de nanomètre. Les auteurs ont associé ce retrait matriciel :

- aux contraintes d'origine thermique, se manifestant pendant le refroidissement de l'échantillon après la cuisson du matériau à cause des différents coefficients de dilatation thermique de la matrice et de la fibre (voir aussi [52]);
- aux contraintes mécaniques engendrées par le polissage de la surface.

Après 48 heures de vieillissement, le retrait matriciel est beaucoup plus marqué (environ 6µm) suite à tous les mécanismes de dégradation de la matrice déjà identifiés : variation de la masse et de la densité, développement de déformations chimiques de retrait et changement des propriétés mécaniques.

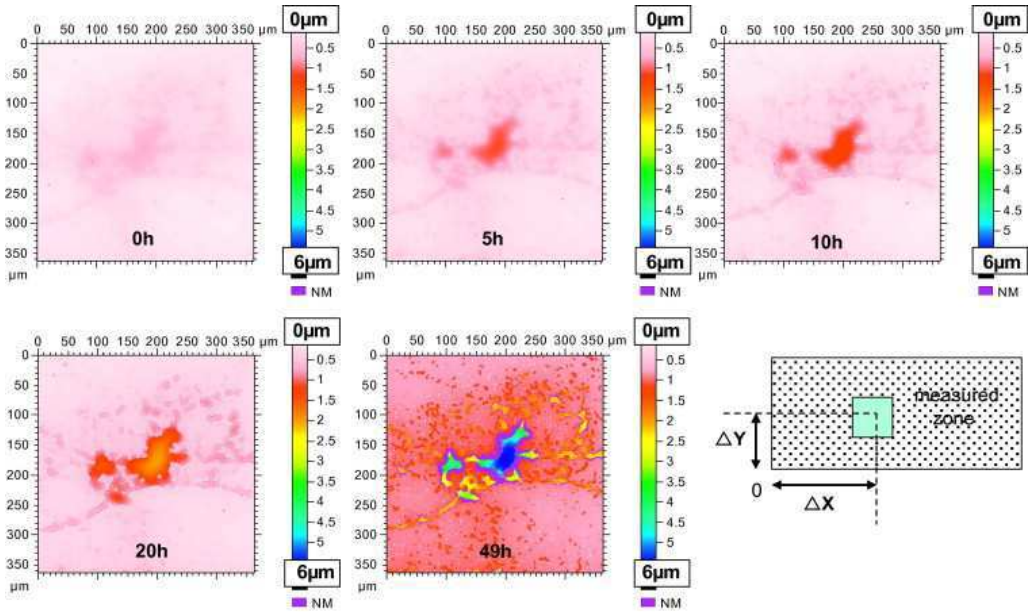

Fig. 16: Retrait matriciel mesuré sur la même zone de l'échantillon en fonction de la durée d'oxydation. Le vieillissement a été effectué sous 5 bars d'oxygène à 150°C [51].

De plus, on constate que le retrait n'est pas constant sur toute la surface, mais plutôt fonction de la distance entre fibres. En effet, à chaque couple de fibres on peut associer une distance caractéristique - en l'occurrence la distance entre les axes des fibres - et une valeur maximale pour le retrait matriciel. De cette manière on se rend compte que le retrait matriciel maximal augmente avec la distance entre fibres et que cette caractéristique reste inchangée pendant l'oxydation (Fig. 17) [51]. Un autre aspect très intéressant, issu de la Fig. 17, est que le retrait matriciel dépend des conditions de vieillissement. Ceci est parfaitement en accord avec la cinétique d'oxydation de la matrice, puisque - comment on a pu le constater dans le chapitre I.1 - une pression plus élevée accélère la diffusion de l'oxygène en permettant d'atteindre rapidement des états plus oxydés auxquels correspondent notamment des déformations

chimiques de retrait plus importantes, qui peuvent justifier la mesure de retraits matriciels plus marqués.

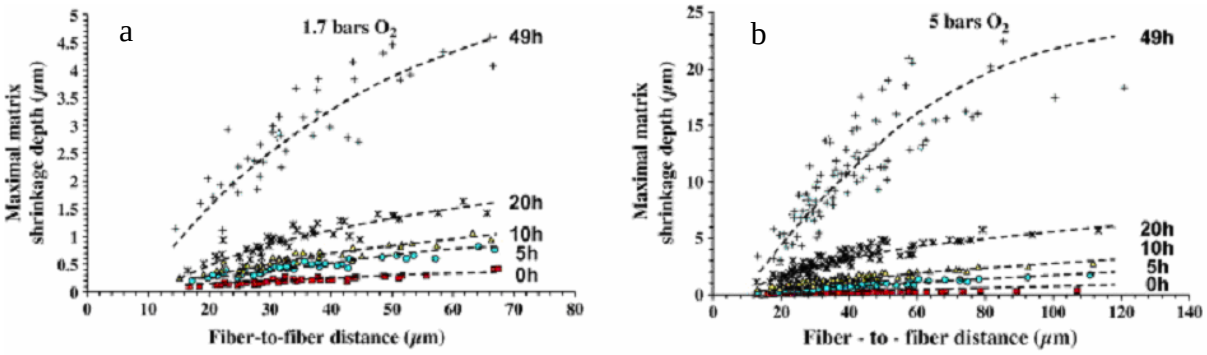

Fig. 17: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres pour des échantillons de composite IM7/977-2 vieillis sous 1.7 bars d'oxygène (a) et 5 bars d'oxygène (b) à 150°C [51].

Pendant l'oxydation la fragilisation de la matrice, conjointement au développement de nouvelles déformations d'origine chimique, conduit à l'amorçage d'endommagements sur la surface. Une image au MEB (Microscope Electronique à Balayage) de la surface d'un composite UD IM7/977-2 vieilli 1000 heures sous air atmosphérique à 150°C est proposée en Fig. 18 [51].

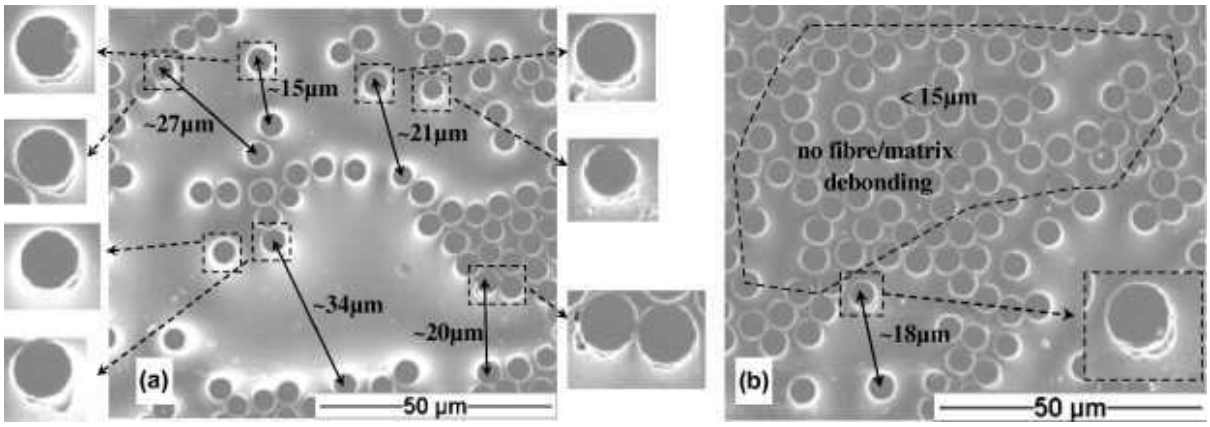

Fig. 18: Image au MEB de la surface d'un échantillon UD vieilli 1000 heures sous air atmosphérique à 150°C [51].

On observe des décohésions aux interfaces fibre/matrice, notamment pour les distances entre fibres supérieures à 15µm (zones riches en matrice). En mesurant la même surface par MCI, on s'aperçoit que - suite à l'oxydation - près des fibres le profil dévient irrégulier ("profil secondaire"), comme montré en Fig. 19 [51].

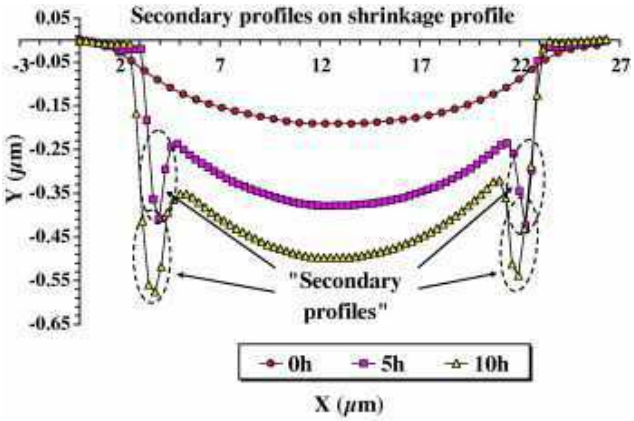

Fig. 19: Exemples de profils de matrice entre deux fibres obtenus pour un échantillon vieilli à 150°C sous 1.7 bars d'oxygène [51].

La présence de profils secondaires indique que le processus de dégradation à l'interface a lieu plus rapidement que dans la matrice. Ce phénomène n'a toujours pas une explication claire, mais dans [53] quatre scénarios ont été proposés :

- 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 la 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;
- Les profils secondaires sont le résultat de l'amorçage d'un endommagement de l'interface fibre/matrice.

Le fait que les profils secondaires soient majoritairement présents dans des zones riches en matrice tend à favoriser l'hypothèse que leur présence soit plutôt liée à la concentration de contraintes. Cependant, cette observation n'autorise pas à exclure un couplage entre les trois scénarios proposés. Des études plus approfondies sont, donc, nécessaires.

Par contre, il apparaît clairement que les décohésions témoignent d'un état local de chargement considérable - dépendant de la distribution des fibres dans l'échantillon [52] - qui conduit à l'apparition d'endommagements. Des nouvelles surfaces exposées directement à l'environnement oxydant sont donc créées : c'est le début d'un phénomène auto-accéléré de propagation qui s'amorce et qui demande à être étudié de manière plus approfondie car il pourrait être à la base de la formation de fissures matricielles plus importantes. Par exemple,

en Fig. 20 on montre une fissure qui s'est développée spontanément pendant le vieillissement sous air sur la surface d'un composite stratifié $[0/90]_{4s}$ [17,54].

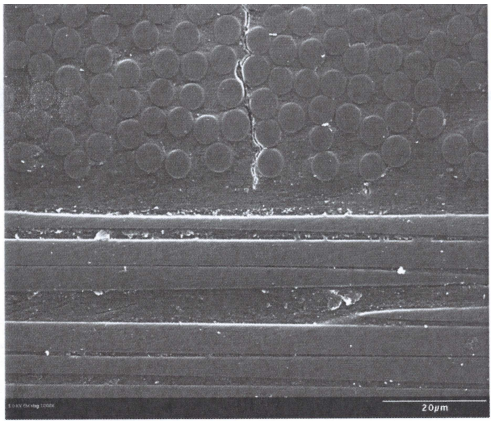

Fig. 20: Image au MEB de la surface d'un échantillon stratifié $[0/90]_{4s}$ vieilli 2250 heures sous air atmosphérique [17].

Par ailleurs, pour des états encore plus oxydés la fissure peut se propager vers l'interpli, soit l'interface de jonction entre deux plis d'orientations différentes (par exemple 0° et 90°). D'après [17,54], deux scénarios sont possibles en fonction des propriétés de l'interpli (oxydé) : soit la fissure continue son parcours dans la matrice de l'autre pli (le "fibre bridging" montré en Fig. 21a), soit elle avance parallèlement à la direction des fibres en engendrant localement du délaminage (Fig. 21b).

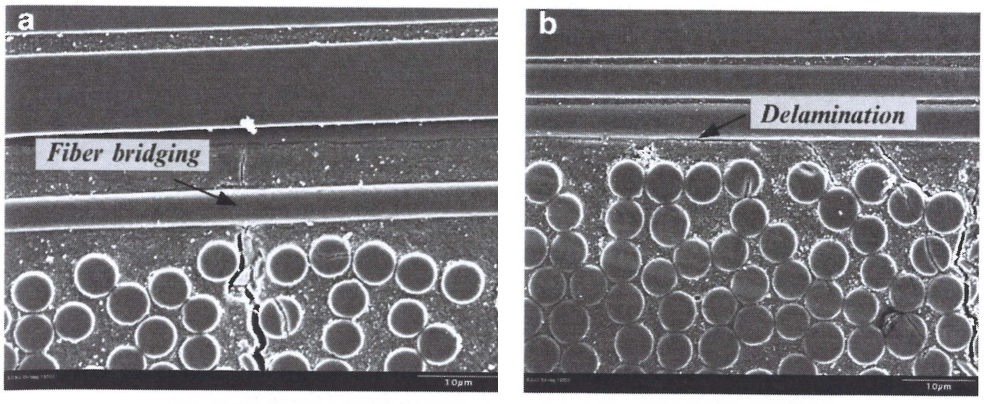

Fig. 21: Image au MEB des deux scénario possibles de propagation de fissures amorcées par vieillissement thermo oxydant : le "fibre bridging" et le délaminage local [54].

2.2. Fissuration dans le composite induite par cyclage thermique dans un environnement oxydant

A l'échelle de l'échantillon, le couplage environnement/développement des fissures a été clairement démontré par Lafarie et al. [55,56] à l'aide d'essais de cyclage thermique, sur composites stratifiés $[0_3/90_3]_s$ IM7/977-2. La différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice et de la fibre engendre des contraintes thermiques microscopiques aux interfaces fibre/matrice et pour chaque pli des dilatations thermiques orthotropes, plus faibles dans la direction des fibres et plus marquées dans celles orthogonales aux fibres. Cette différence entre les coefficients de dilatation thermique des plis adjacents engendre d'autres contraintes thermiques au niveau du pli. Toutes ces contraintes thermiques, qu'elles soient à l'échelle microscopique ou à celle du pli, dépendent fortement de la température : plus la température de l'environnement est basse - et donc plus on s'éloigne de la température "sans contrainte", correspondant généralement à la température de cuisson - plus les contraintes thermiques sont élevées, et vice-versa. Il en résulte que pendant un cyclage thermique la contrainte interne à chaque pli varie entre une valeur faible, aux hautes températures, et une valeur maximale, aux températures plus basses (Fig. 22). Ceci équivaut à faire un essai de fatigue mécanique - dans lequel la contrainte est pilotée en imposant la température - qui peut conduire facilement dans le temps à l'amorçage d'endommagements.

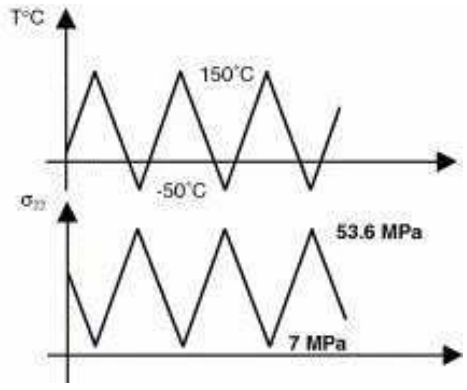

Fig. 22 : Représentation schématique des cycles thermiques et de la contrainte transversale correspondante dans les différents plis du stratifié [56].

Les auteurs ont, donc, suivi la propagation de l'endommagement à l'intérieur du stratifié - dans une atmosphère inerte (sous azote) et dans une atmosphère oxydante (sous oxygène) - par rayons X. Dans l'environnement neutre (N_2), le nombre de fissures qu'on voit apparaître pendant l'essai est assez limité (Fig. 23). En revanche, les échantillons placés dans

l'environnement oxydant à la fin de l'essai se présentent très endommagés. Le nombre des fissures augmente avec le nombre de cycles et on observe que certaines fissures arrivent à traverser complètement l'échantillon (Fig. 23). Les couches externes sont notamment fissurées de manière relativement homogène (fissures de grande longueur traversant le pli de part en part), dans les couches internes, par contre, la fissuration apparaît clairement au bord de l'échantillon, en contact avec l'oxygène, suggérant que l'amorçage soit lié aux conditions locales d'oxydation.

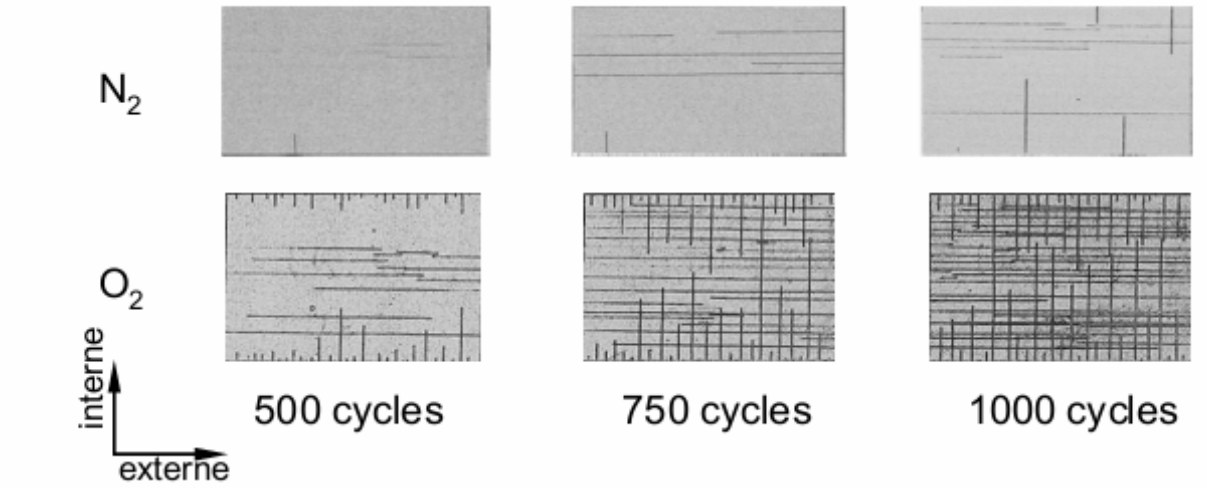

Fig. 23 : Evolution de la fissuration matricielle dans des stratifiés $[0_3/90_3]_s$ soumis à des cycles thermiques -50°C/150°C sous azote et sous oxygène observée par radiographie X [55]. Les échantillons ont été orientés de manière à présenter les couches externes horizontalement et les couches internes verticalement.

La Fig. 24, issue de [55], propose deux images par Microscopie Optique de fissures créées par cyclage thermique sous azote et sous oxygène. D'abord, on observe une importante différence par rapport aux états des surfaces : l'échantillon vieilli dans un environnement inerte reste assez plan, tandis que l'autre présente une surface plus irrégulière (effet des déformations chimiques de retrait). Ensuite, on constate que le trajet de la fissure est plus tortueux dans le cas du vieillissement sous azote que sous oxygène. De plus, l'ouverture des fissures change si le cyclage thermique est conduit sous O_2 ou pas. Les fissures amorcées sous oxygène sont larges, bien ouvertes et la plupart des fibres sont nues (Fig. 24b). Dans ce cas, on se trouve plutôt devant à une rupture de type fragile. En revanche, les fissures qui se sont propagées dans l'autre échantillon (sous azote) sont plus superficielles et étroites (Fig. 24a). L'ouverture de la fissure n'est pas suffisante pour permettre l'observation par MEB de la surface endommagée, ce qui rend difficile la définition du type de rupture.

La présence de l'oxygène a clairement un rôle dans l'endommagement de la plaque en composite et, bien que ce rôle ne soit pas complètement compris, son étude est nécessaire à

l'utilisation des composites à matrice organique pour des applications à haute température car il entraîne une diminution significative de la durée de vie du matériau.

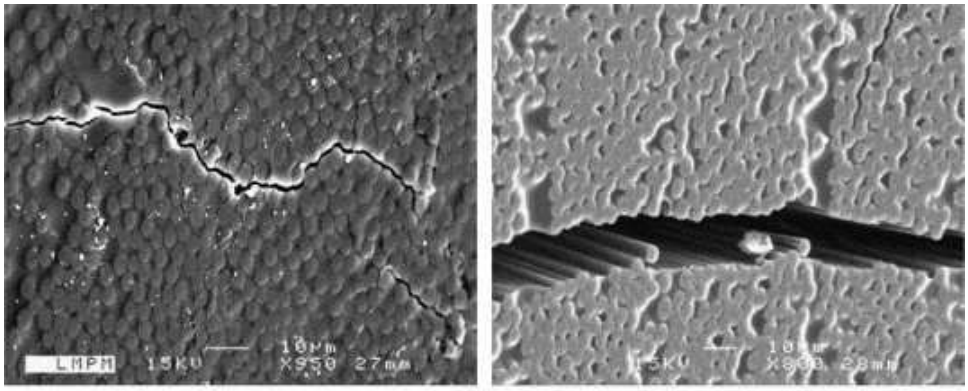

Fig. 24 : Images par Microscopie Optique de fissures crées par cyclage thermique sous azote (a) et sous oxygène (b) [55].

2.3.Effet du pré vieillissement du matériau sur la fissuration induite par un chargement mécanique

Les premiers travaux expérimentaux concernant le mécanisme de fissuration matricielle transverse dans des stratifiés $[0_m/90_n]_s$ remontent à la fin des années 70. Garrett et Bailey [57] et Reifsnider [58] ont observé et caractérisé le développement de la fissuration transverse au cours d'essais monotones, en constatant que les fissures transverses s'amorcent sur les surfaces libres de l'éprouvette et se propagent immédiatement dans la profondeur du pli 90°. Pendant un essai de traction monotone, au-delà d'une certaine charge, les fissures commencent à se multiplier, jusqu'à atteindre une valeur limite, dépendant des constituants et de la séquence d'empilement du stratifié. Plusieurs études expérimentales plus récentes ont confirmé qualitativement ces résultats [53,59-62].

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), de nombreux modèles ont été proposés [53,62-68]. L'analyse mécanique de l'évolution de la fissuration matricielle transverse dans le composite consiste d'une part à décrire proprement la répartition des contraintes dans le stratifié composite $[0/90]_s$ en présence de fissures, d'autre part à utiliser un bon critère de rupture.

Par ailleurs, les mécanismes de fissuration transverse pendant un essai de traction monotone sont clairement influencés par la thermo oxydation [53,62]. Dans Vu et al. [62], des essais de traction monotone jusqu'à rupture ont été effectués sur des composites stratifiés $[0_m/90_n]_s$

vierges ou préalablement oxydés. Par l'intermédiaire de techniques optiques locales, les auteurs sont réussis à suivre - "in situ" sur la machine de traction - le développement des fissures transverses sur la surface du pli 90°. Une image montrant ces fissures est présentée en Fig. 25 [53].

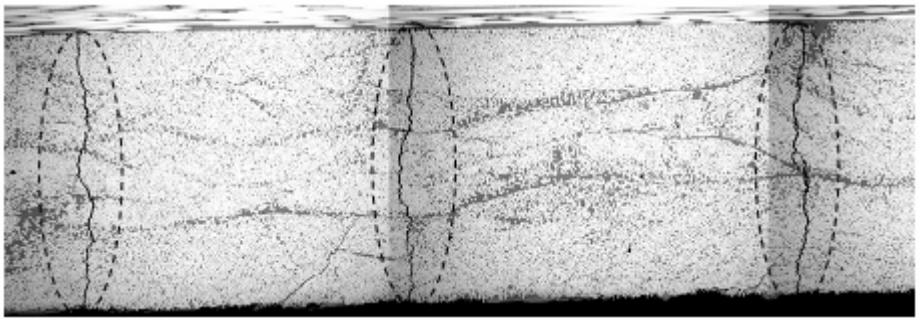

Fig. 25: Exemple de fissures transverses [53].

Dans la Fig. 26 sont tracées les densités de fissures en fonction de la charge appliquée pour différents niveaux d'oxydation de l'échantillon. Il apparaît que la courbe correspondant à l'échantillon vierge est décalée par rapport à celles correspondant aux échantillons pré vieillis, qui présentent à un même niveau de charge appliquée une densité de fissures plus élevée. Par contre, il est intéressant de noter que la durée de vieillissement n'entre pas en jeu.

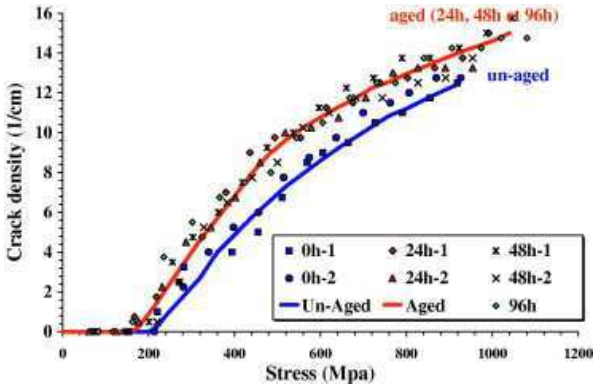

Fig. 26: Densité de fissures en fonction de la charge appliquée pour des composites stratifiés $[0_m/90_n]_s$ vierges ou préalablement oxydés [62].

Ces essais montrent que le taux de restitution d'énergie critique (G_c) associé à la fissuration matricielle transverse est influencé par l'état d'oxydation du matériau. La valeur de G_c, calculée par [62], pour l'état vierge et sensiblement plus élevée que celle des états oxydés. L'origine de sa réduction suite au vieillissement est à rechercher dans la fragilisation de la

matrice sur les surfaces exposées à l'environnement thermo oxydant, qui a un effet sur l'amorçage et sur la propagation instantanée des fissures transverses.

3. Accélération du vieillissement

Afin d'avoir des durées d'essai de vieillissement thermo oxydant plus raisonnables, il s'avère indispensable d'élaborer des techniques permettant d'accélérer les réactions chimiques de vieillissement, sans toutefois activer d'autres mécanismes de dégradation. Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la définition d'essais de vieillissement accélérés, en utilisant soit des pressions soit des températures élevées [2,69].

L'augmentation de la température a une influence sur la vitesse de diffusion de l'oxygène et sur les vitesses des réactions chimiques dans le polymère, permettant d'accélérer le processus d'oxydation. Cependant, une température élevée peut favoriser des mécanismes de dégradation parasites qui ne sont pas liés aux phénomènes de thermo oxydation. Tandon et al. [70] ont étudié le vieillissement de la résine PMR-15 à différentes températures, en suivant l'évolution dans le temps de deux paramètres caractéristiques : l'épaisseur de la couche oxydée (Fig. 27a) et la perte/prise de masse de l'échantillon (Fig. 27b).

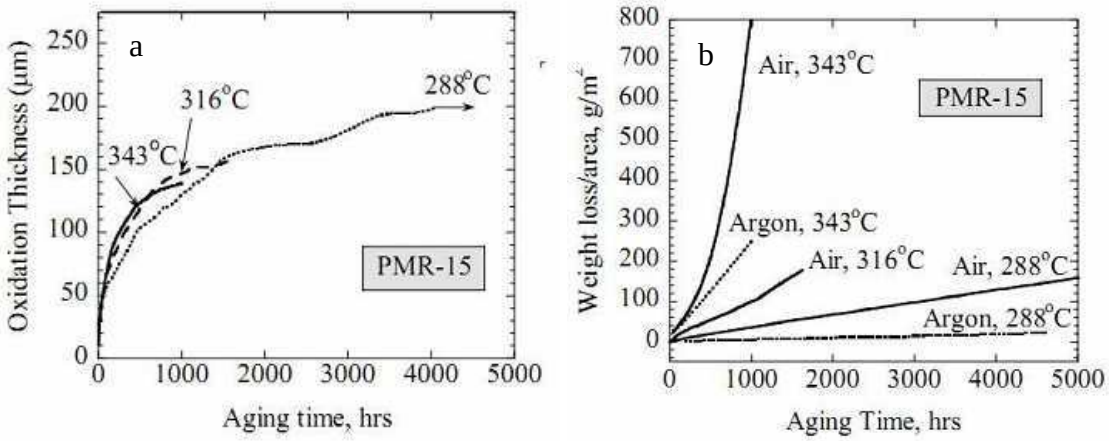

Fig. 27: a. Epaisseurs de couches oxydées mesurés sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à trois températures : 288°C, 316°C et 343°C. b. Pertes de masse mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous Air ou sous Argon à 288°C, 316°C ou 343°C [70].

Jusqu'à 1000 heures de vieillissement les épaisseurs des couches oxydées des échantillons - vieillis aux températures de 288°C, 316°C et 343°C - sont comparables. Par contre, les pertes de masse sont très affectées par la température de vieillissement. A 288°C la résine PMR-15 présente une perte de masse considérable seulement si le vieillissement a lieu dans un environnement oxydant. Dans un environnement inerte (sous Argon) on n'observe pas de

changement de masse, mettant en évidence que le seul mécanisme de dégradation actif à cette température est celui de thermo oxydation. En revanche, à 343°C (près de la température de transition vitreuse de la résine) un changement considérable de masse est observé, aussi bien dans le cas de vieillissement sous Argon que sous air atmosphérique. Cela suggère que d'autres mécanismes de dégradation sont actifs et qu'il faut, donc, être extrêmement vigilant dans l'utilisation de températures élevées pour l'accélération des essais de vieillissement.

L'autre méthode consiste dans l'utilisation de pressions partielles d'oxygène plus élevées. La présence dans l'environnement d'une quantité plus importante de molécules d'O_2 influence la concentration d'oxygène en surface de l'échantillon - qui est calculée par exemple via la loi d'Henry - en modifiant les mécanismes de diffusion et le processus d'oxydation. Une analyse attentive de la vaste bibliographie [2,51,53,69-74] disponible en littérature révèle qu'aucune réponse claire et nette, concernant l'utilisation de la pression en tant que paramètre d'accélération de la thermo oxydation, n'a pas encore été fournie. Les études sur la résine 977-2 et sur la résine PMR-15 [22,70,71] suggèrent que l'utilisation de pressions "modérées" est véritablement un moyen d'accélération efficace en terme de perte de masse du matériau, d'épaisseur de la couche oxydée et de diminution du module de cisaillement du composite.

De plus, concernant le composite, Vu et al. [51] ont étudié l'effet de la pression sur l'évolution du retrait matriciel observé sur la surface de composite UD. Trois échantillons de résine 977-2 ont été vieillis à 150°C sous trois pressions partielles d'oxygène différentes : air atmosphérique pour 1000 heures, 1.7 bars d'O_2 pour 49 heures et 5 bars d'O_2 pour 20 heures. Dans la Fig. 28 sont tracées les valeurs de profondeur maximale des retraits matriciels en fonction de la distance entre fibres, pour les trois conditions de vieillissement. Il apparaît que les courbes sont identiques et que la dispersion des points expérimentaux est pratiquement la même. Par rapport au vieillissement sous air atmosphérique, des pressions de 1,7 et de 5 bars d'O_2 induisent des accélérations de temps de l'ordre de 20 et 50 fois, respectivement.

Cependant, les échantillons oxydés sous des pressions d'oxygène élevées présentent des différences remarquables de leur comportement mécanique. Une première différence concerne les gradients d'oxydation, qui se développent dans le polymère pendant l'oxydation et dépende fortement de la pression partielle d'oxygène. A partir de 2 ou 3 bars d'O_2, les profils d'EIT - trace précieuse du gradient d'oxydation et des propriétés - présentent des plateaux en proximité de la surface exposée à l'environnement (Fig. 29a) qu'on n'observe pas dans le cas de vieillissement sous air atmosphérique (Fig. 29b) [74].

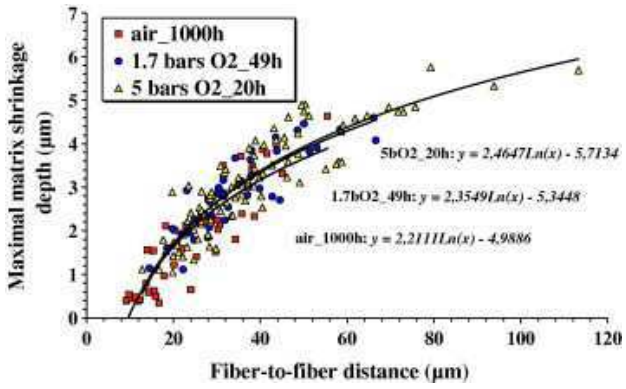

Fig. 28: Retrait matriciel de trois échantillons de résine 977-2 vieillis à 150°C : 1000 heures sous air atmosphérique, 49 heures sous 1.7 bars d'O_2 et 20 heures sous 5 bars d'O_2 [51].

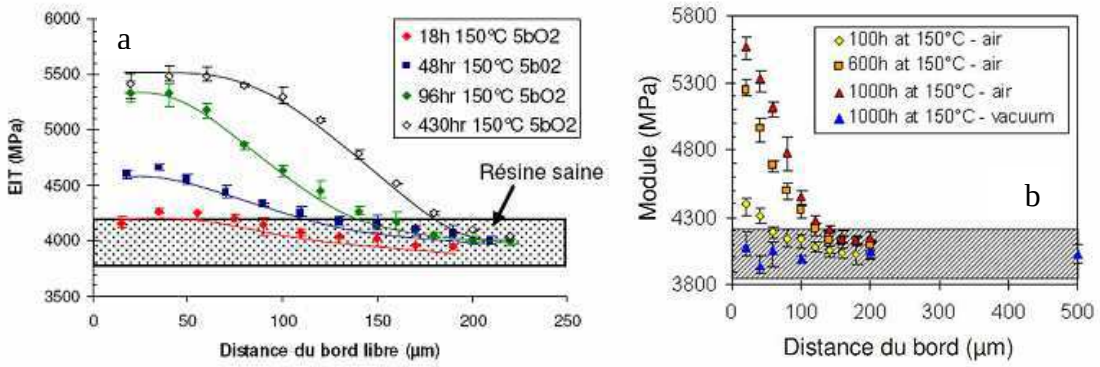

Fig. 29: Profils d'EIT, en fonction de la durée d'oxydation, obtenus par indentation sur des échantillons de résine 977-2 oxydés à 150°C sous 5 bars d'O_2 (a) et sous air (b) [74].

Une autre comparaison importante, d'éprouvettes vieillies sous différentes pressions partielles d'oxygène, est fournie par Chocinski-Arnault et al. [26] en terme de forme du spectre de DMA (voir Fig. 30).

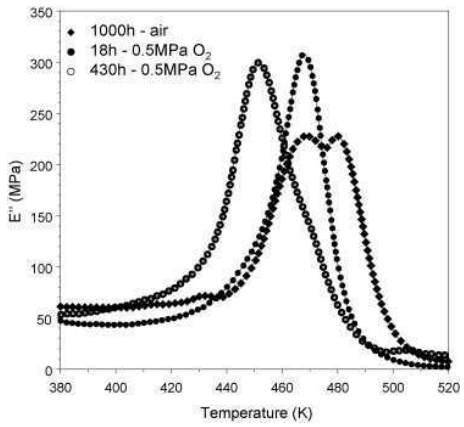

Fig. 30: Spectre du module de perte de la résine 977-2 en fonction de la température et des conditions de vieillissement des échantillons [26].

En l'occurrence, les échantillons oxydés sous air présentent, le long du spectre du module de perte, un double pic de transition vitreuse : un pic correspondant à la transition vitreuse du matériau vierge (478K), et l'autre, à plus basse température (468K), associé à la partie oxydée. En revanche, l'oxydation sous 0.5MPa d'oxygène conduit à un spectre plus régulier : le pic de transition vitreuse correspondant au matériau vierge n'est plus visible et le seul pic observable se déplace vers les plus basses températures. Cela indique que la couche oxydée s'étend plus profondément dans l'échantillon, conduisant à la superposition des transitions vitreuses des différents états oxydés présents dans l'échantillon.

Enfin, il faut remarquer qu'il y a un manque important d'études sur la caractérisation des effets de la pression partielle d'oxygène sur l'apparition et la propagation des endommagements sur la surface du polymère ou du composite associé.

4. Considérations finales sur la revue bibliographique et questions ouvertes

L'étude de la bibliographie montre que plusieurs méthodes et outils, à la fois théoriques et expérimentaux, sont aujourd'hui disponibles pour la caractérisation du vieillissement thermo-oxydant des polymères thermodurcissables, et des composites associés. On note toutefois que :

- Aucun modèle mécanistique de diffusion-réaction d'oxydation complet, similaire à celui développé par Colin et Verdu [16], n'est disponible au moment de la rédaction de cette thèse pour les résines du programme COMPTINN'. De plus, les relations explicitant les liens entre la dégradation de la microstructure du polymère (coupures de chaînes, variations de densité et de masse…) et les propriétés mécaniques ne sont pas encore clairement établies, au moins pour les polymères concernés par cette étude. Par contre, certains auteurs ont montré qu'une corrélation phénoménologique pouvait être faite entre les modules élastiques d'indentation mesurés dans les couches oxydées d'une résine époxy et les valeurs locales de la concentration en produits d'oxydation. Cette étude antérieure permet de penser que le module élastique d'indentation, à travers ses évolutions au cours du vieillissement, est un bon indicateur des modifications des propriétés mécaniques du polymère oxydé.
- Quoiqu'on trouve dans la littérature quelques modèles couplés de comportement thermo-oxydation / mécanique de polymères, les modèles proposés n'ont jamais pris en compte l'effet du vieillissement sur la partie visqueuse de ce comportement, alors que les spectres de DMA suggèrent que cela serait judicieux.
- Les variations de masse et de densité d'un échantillon polymère – dues au départ de produits volatils et de molécules d'eau – se traduisent par le développement dans la couche

oxydée de déformations chimiques de retrait. Bien que la connaissance de ces déformations soit une étape primordiale pour la compréhension des cinétiques d'oxydation et le calcul des contraintes locales qui se développent dans la couche oxydée, il n'existe aucun moyen expérimental pour la mesure directe, à cette échelle, de ces déformations.

- Dans le cas d'un composite à fibres de carbone et à matrice thermodurcissable, les déformations chimiques liées à l'oxydation de la matrice, irréversibles, se traduisent par l'apparition et le développement de retraits de la matrice sur la surface en contact avec l'environnement. Il a été montré que la profondeur de ces retraits matriciels dépend principalement de trois paramètres : la distance entre fibres, l'arrangement local des fibres et le niveau d'oxydation. Au cours du vieillissement, le développement de ces retraits participe à la rupture des interfaces et à la multiplication des décohésions fibres/matrice. Si ces mécanismes ont été bien décrits et interprétés comme résultant d'une augmentation des contraintes mécaniques aux interfaces induites par les déformations thermo-chimiques, il n'existe pour l'instant aucun critère d'amorçage des décohésions.
- Plusieurs méthodes ont été proposées pour accélérer les processus de vieillissement thermo-oxydant, mais certaines sont encore controversées. L'augmentation de la température accélère les réactions chimiques, mais peut induire, si elle est trop importante, des mécanismes de dégradation qui ne sont pas imputables à la thermo oxydation. En revanche, une augmentation de la pression partielle d'oxygène semble plus pertinente puisqu'elle a été validée par les modèles de diffusion-réaction élaborés pour les résines époxy. Par contre, cette méthode nécessite d'être validée dans le cas des composites.

Dans cette thèse toutes ces questions seront étudiées en détail et en particulier :

- Un nouveau paramètre phénoménologique issu de mesures mécaniques sera introduit, afin de rendre compte de l'avancement de l'oxydation et de l'évolution des propriétés physiques et mécaniques au cours du temps et au sein du matériau, et de contourner ainsi l'emploi d'un modèle physico-chimique.
- Une loi constitutive sera développée pour le polymère, à l'échelle microscopique, et dépendante de l'avancement de la thermo-oxydation.
- Des échantillons composites unidirectionnels seront utilisés et modélisés numériquement avec une distribution réaliste des fibres, pour l'identification directe des déformations d'origine chimique et le calcul des contraintes locales associées à ces déformations.
- Enfin, une étude rationnelle sera conduite pour déterminer la pertinence d'essais accélérés par une augmentation de la pression partielle d'oxygène.

II. Matériaux et moyens expérimentaux

Cette partie est consacrée à la présentation des matériaux étudiés et des moyens expérimentaux utilisés pour l'identification des propriétés physiques et mécaniques des résines pures et des composites. Les matériaux, choisis par le programme COMPTINN', sont conçus pour applications structurelles à haute température, dans la gamme des températures tièdes (entre 150°C et 300°C). Les environnements oxydants (ou non) seront récréés à l'aide d'enceintes de vieillissement, où la température et la pression du gaz (oxygène ou azote) peuvent varier. Ensuite, par l'intermédiaire d'essais d'Ultra-Micro Indentation et de mesures par Microscopie Confocale Interférométrique les propriétés physiques et mécaniques, ainsi que leurs variations engendrées par le vieillissement, seront caractérisées autant à l'échelle microscopique que macroscopique.

1. Matériaux

Les matériaux de l'étude sont deux: le composite carbone/époxy HTS/TACTIX et le composite carbone/polyimide T650-35/MVK-14. Afin de pouvoir étudier le comportement des matrices indépendamment de la présence des fibres, des plaques de résine pure - TACTIX et MVK14 - ont été également réalisées en suivant les mêmes cycles de cuisson que ceux des composites correspondants.

Le composite carbone/époxy a été fourni par EADS IW. La Fig. 31 présente les unités constitutives du réseau du mélange époxy/amine TACTIX.

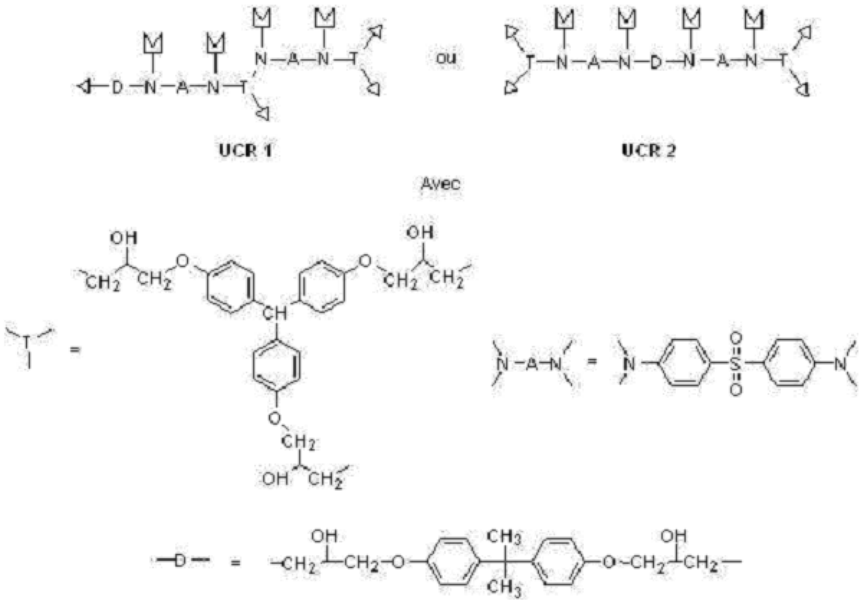

Fig. 31: Unités constitutives du réseau possibles pour le mélange époxy/amine TACTIX [75].

La matrice est une résine époxy/amine constituée par un mélange de trois composantes: le tris (4-hydroxyphenyl)méthane triglycidyl éther (Tactix 742), le diglycidyl éther du bisphénol A (Tactix 123 ou DER 332), et comme agent réticulant une amine la 4,4-diaminodiphényle sulfone (HT976 ou DDS).

Les caractéristiques principales du composite HTS/TACTIX communiquées par le fournisseur sont recueillies dans le Tab. 1 [75]; on constate, notamment, que le taux de résine dans le composite est d'environ 34% et que la température de transition vitreuse de la résine est entre 190°C et 250°C (valeurs obtenues par DMA). Le cycle de polymérisation est montré en Fig. 32. Il est constitué d'une phase de gélification de 1h à 140°C, une première cuisson de 3h à 180°C et une deuxième cuisson d'1h à 250°C. Le matériau subit ensuite une post cuisson sous vide de 10h à 230°C, indispensable pour obtenir un taux de réticulation proche de 100%.

Propriétés	Valeur
Densité des fibres	1,78 g/cc
Densité de la résine cuite	1,31 g/cc
Taux de volatils	0.02%
Masse surfacique du préimprégné	222,9 g/m^2
Température de transition vitreuse	190-250°C
Pourcentage de résine	34,3%

Tab. 1: Propriétés du composite HTS/TACTIX [75].

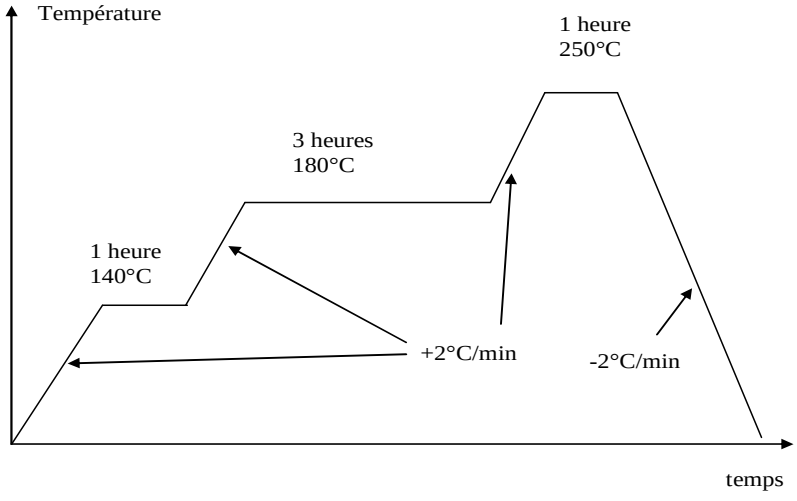

Fig. 32: Cycle de polymérisation utlisé par EADS IW pour la fabrication des composites HTS/TACTIX [75].

Le composite T650-35/MVK-14 a été fourni par AIRCELLE. La matrice appartient à la famille des polyimides. Les monomères qui la composent et la structure moléculaire finale sont montrés en Fig. 33 [75].

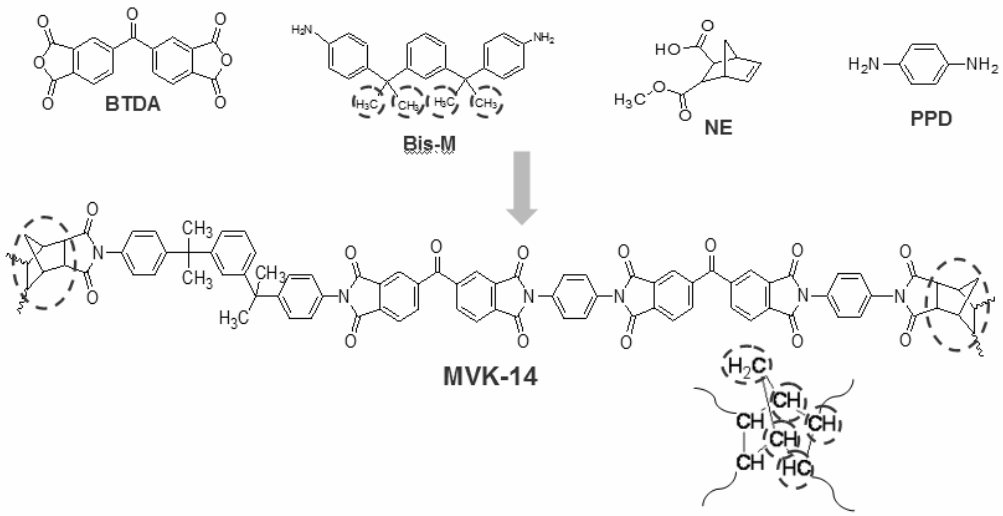

Fig. 33: Monomères composant la résine polyimide MVK-14 [75].

Les données à disposition communiquées par le fournisseur sont décrites dans le Tab. 2 [75]. Le pourcentage de résine dans le composite est du même ordre que celle du composite carbone/époxy, environ 34%. Par contre, la température de transition vitreuse de la MVK-14 est plus élevée: entre 325°C et 335°C, valeurs obtenues par DMA.

Les polyimides nécessitent un traitement de polymérisation plus complexe, ayant lieu à des niveaux élevés de pression et température. En l'occurrence, le composite T650-35/MVK-14 a été cuit à 316°C sous une pression de 13,8 bars.

Propriétés	Valeur
Densité des fibres	1,74 à 1,83 g/cc
Densité de la résine cuite	1,25 g/cc
Taux de volatils	13 ± 2%
Masse surfacique du préimprégné	586 g/m^2
Température de transition vitreuse	325°C à 335°C
Pourcentage de résine	34 à 38%
Cycle de cuisson	316°C/13,8 bar

Tab. 2: Propriétés du composite T650-35/MVK-14 [75].

2. Enceintes de vieillissement

Afin d'accélérer les phénomènes de thermo oxydation affectant les résines organiques deux voies sont envisageables: elles consistent à augmenter soit la température de vieillissement soit la pression d'oxygène. Si d'un côté, augmenter la température de vieillissement réduit l'énergie d'activation des réactions chimiques, de l'autre les propriétés de la résine sont fortement modifiées. L'efficacité de la pression comme paramètre d'accélération de la thermo

oxydation a été étudié par [2,51,69-73], à la fois à l'échelle de l'échantillon [2,69,72] et à l'échelle microscopique [51]: en particulier, dans Vu et al. [51], il a été démontré que les valeurs de pression "modérées" (environ 2 bars) sont appropriées pour accélérer les phénomènes thermo oxydant sans induire d'autres mécanismes parasites de dégradation.

Pour discriminer l'effet des différents paramètres, température, pression et nature du gaz, plusieurs enceintes de vieillissement sont mises en oeuvre. La Fig. 34a montre les bancs instrumentés COMEDI disponibles au laboratoire pour le vieillissement de la résine TACTIX. Ses caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Température maximale : 200°C
- Pression maximale : 10 bars
- Environnement : Air, Oxygène, Azote

Pour le vieillissement de la résine MVK-14, et du composite T650-35/MVK-14, nécessitant des températures plus élevées (entre 250°C et 300°C), on utilise deux enceintes réalisées par TOPINDUSTRIE (http://www.top-industrie.com) et montrées en Fig. 34b et en Fig. 35. Elles ont les caractéristiques techniques suivantes :

- Température maximale : 350°C
- Pression maximale : 5 bars
- Environnement : Air, Oxygène, Azote

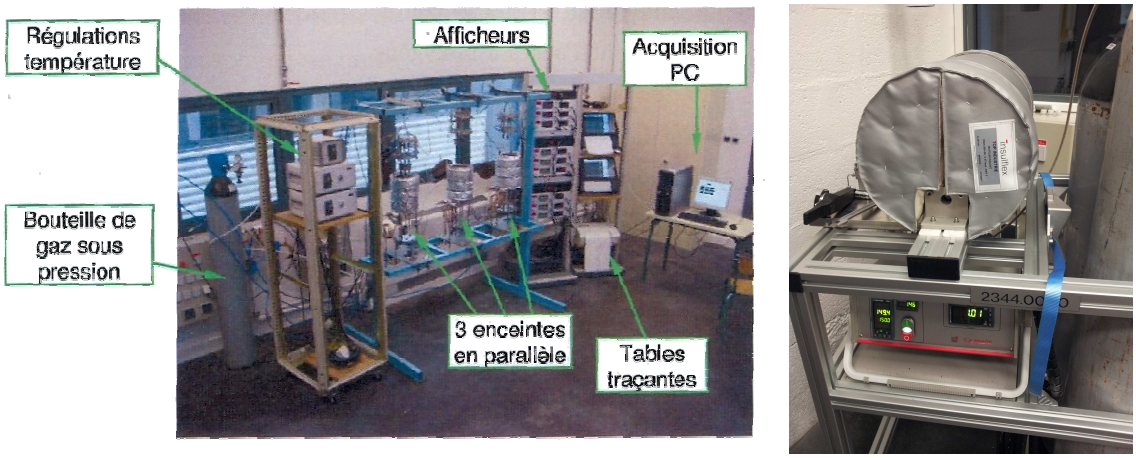

Fig. 34: Bancs de vieillissement pour les résines COMPTINN de la gamme basse température (a) et moyenne température (b).

L'une de ces enceintes, celle illustrée en Fig. 35, est associée à une machine hydraulique d'essais mécaniques dans le but d'étudier le couplage oxydation/mécanique à travers des essais de fatigue d'échantillons composites.

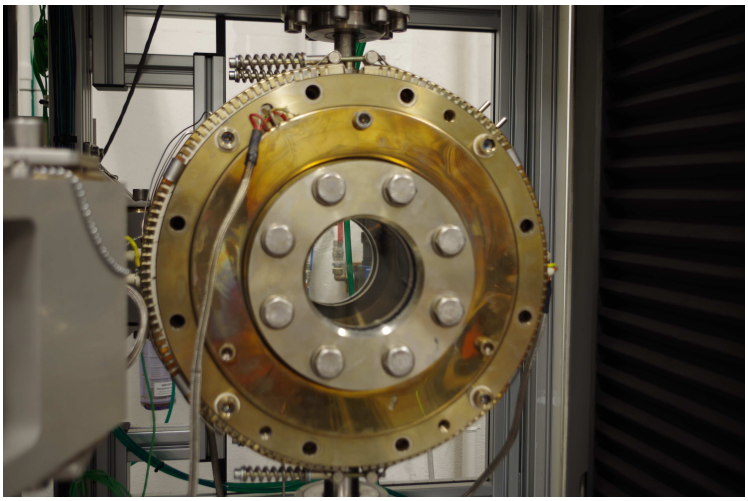

Fig. 35: Enceinte de vieillissement pour l'étude du comportement chemo-diffuso-mécanique des composites du programme COMPTINN.

3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Un essai de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) permet une caractérisation thermomécanique du comportement d'un matériau. Il s'agit de solliciter mécaniquement un échantillon et de mesurer les réponses en phase et en déphasage avec cette sollicitation en fonction de la température et/ou de la fréquence. On établit ainsi un module complexe, composé par une partie élastique (E', module de conservation), correspondant à la réponse en phase, et une partie visqueuse (E'', module de perte), correspondant à la réponse en déphasage. Un spectre classique de DMA est montré en Fig. 36 : le module de conservation (ligne continue) diminue de façon monotone avec la température, tandis que le module de perte (ligne pointillée) présente des pics plus au moins intenses.

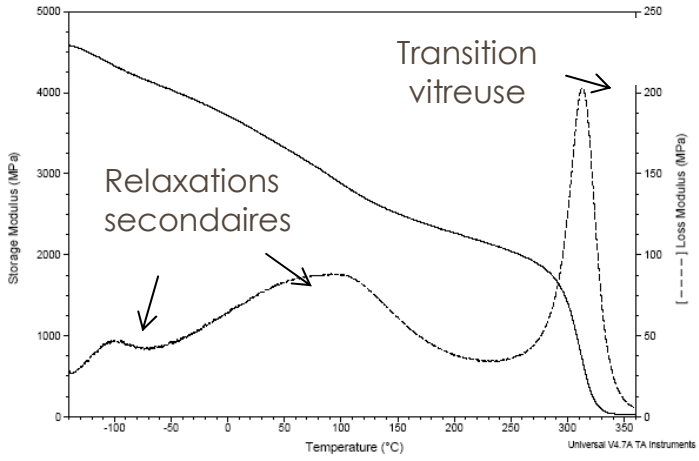

Fig. 36: Exemple de spectre de DMA. La ligne continue est relative à l'évolution du module de conservation, alors que la ligne pointillée au module de perte.

La température de transition vitreuse correspond à la chute du module de conservation et au pic du module de perte à haute température. Toutefois, à partir des spectres de DMA d'autres petites relaxations secondaires sont observables, parfois elles mêmes liées à l'oxydation.
L'appareil disponible dans le laboratoire est le Q800 TA instrument, dont une image est montrée en Fig. 37.

Fig. 37: Appareil d'analyse thermomécanique Q800 TA instrument.

Les principales limitations de cet équipement sont résumées dans le Tab. 3.

Gamme de Température	-150 à 600°C
Gamme de Force	0,00001 à 18 N
Gamme de Fréquence	0,01 à 200 Hz
Vitesse de chauffage	0,1 à 20°C/min
Vitesse de refroidissement	0,1 à 10°C/min

Tab. 3: Principales limitations du Q800 TA instrument

La Fig. 38 illustre le montage pour la flexion encastrée, simple ou double. Il se compose d'une partie fixe montée sur le bâti de l'instrument (mâts de fixation) et une partie centrale mobile permettant d'imposer la sollicitation. Les forces sont mesurées à travers une cellule de charge et les déplacements par un encodeur optique. Le montage est placé dans un four à enroulement bifilaire, de manière à contrôler la température. Pour un essai de flexion encastrée simple les dimensions maximales de l'échantillon sont: 35 mm de longueur, 10 mm de largeur, et 1 ou 2 mm d'épaisseur.

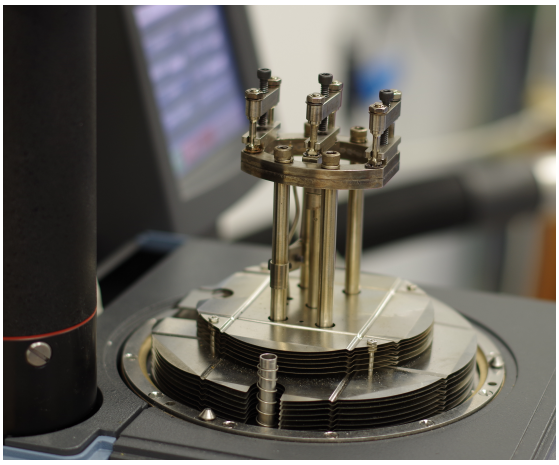

Fig. 38: Montage pour la flexion encastrée

4. Protocole de préparation des échantillons de résine pure pour l'essai d'Indentation et pour les mesures par Microscopie Confocale Interférométrique

La Fig. 39 présente le protocole de préparation des échantillons de résine pure, vierges ou oxydés, pour l'essai d'indentation et pour les mesures par Microscopie Confocale Interférométrique.

Les échantillons, pré-vieillis, sont découpés au centre selon une direction perpendiculaire à la surface directement exposée à l'environnement, voir Fig. 39a. Cela permet d'accéder à la partie interne de l'échantillon, qui est moins affectée par les phénomènes d'oxydation. La Fig. 39b montre la surface observée (ou surface d'indentation). Aux bords de la surface observée les propriétés des polymères changent suite à la thermo oxydation.

Les deux parties de l'échantillon sont, ensuite, placées côte à côte, enrobées, et enfin polies par l'intermédiaire d'une machine de polissage semi-automatique pour obtenir une surface d'indentation plane. Le polissage de la surface prévoit différentes étapes, décrites dans le Tab. 4. Le protocole est assez classique, mais avec une précaution: on constate expérimentalement que la présence d'alcool dans le lubrifiant peut conduire à l'apparition d'endommagements superficiels et affecter le comportement du polymère. Par conséquent, pour les étapes avec les papiers 3µm et 1µm - où l'utilisation de l'eau en tant que lubrifiant n'est pas convenable - on a procédé avec un lubrifiant spécial, présentant un pourcentage très faible d'alcool. L'état final de l'échantillon est montré dans la Fig. 39c.

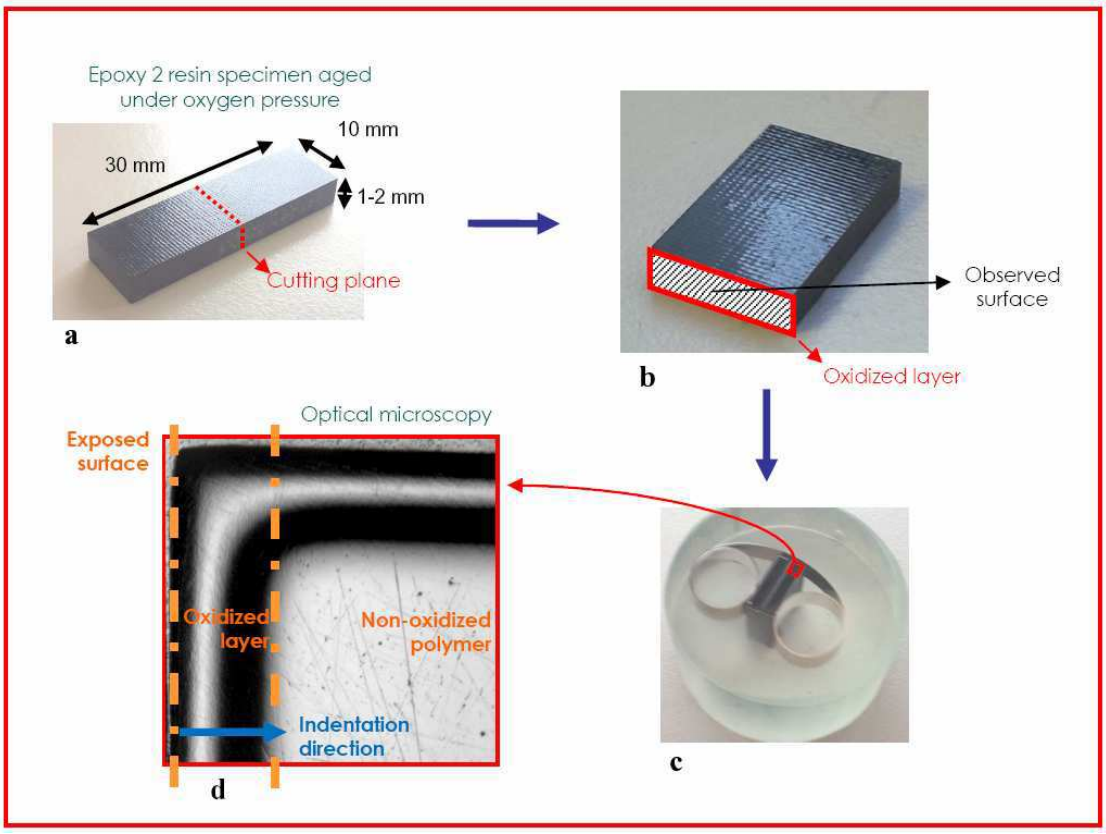

Fig. 39: Protocole de préparation des échantillons pour essais d'UMI et observations par MCI

Etape	Papier	Durée [min]	Vitesse [rpm]	Lubrifiant	Force d'appui [N]
1	500	0,5	300	Eau	30
2	1000	1	300	Eau	30
3	2400	2	300	Eau	30
4	4000	5	300	Eau	30
5	3 µm	10	300	Rouge	30
6	1 µm	10	300	Rouge	30

Tab. 4 : Protocole de polissage

La Fig. 39d montre une image par microscopie optique de la surface d'un échantillon vieilli de résine TACTIX. La couche oxydée peut être facilement distinguée du coeur non-oxydé du polymère à l'aide de la procédure décrite par [8-11], permettant, en plus, d'évaluer l'épaisseur de la couche oxydée. Par exemple, à partir de la Fig. 39d on constate que l'échantillon de résine TACTIX, vieilli 72 heures à 150°C sous 2b d'O_2, présente une couche oxydée d'épaisseur 150 µm.

5. Ultra Micro Indentation

L'appareil d'Ultra-Micro Indentation disponible au laboratoire est le Fischerscope® H100C, présenté en Fig. 40 et équipé d'une pointe diamantée Vickers, dont la forme réelle est connue.

L'indentation permet de localiser la sollicitation dans une aire faible. Pour les polymères étudiés, une charge de 5mN conduit à un enfoncement d'environ 1µm. A ce niveau d'enfoncement l'empreinte, carrée, a une diagonale de moins de 10 µm. Par ailleurs, la localisation des sollicitations engendre des déformation élevées – environ 40 % ou 50 % (voir par exemple Tvergaard and Needleman [76]) – et des gradients de déformation importants localisés dans quelques micromètres (~5 µm à partir de la pointe de diamant), valeurs non accessibles par des essais classiques de traction ou de compression.

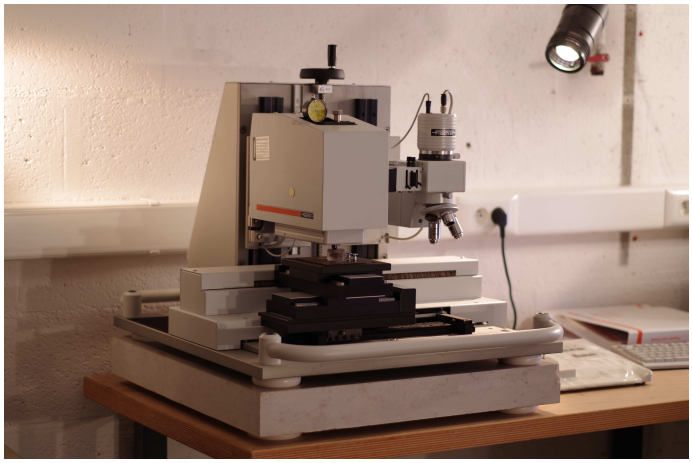

Fig. 40: Fischerscope® H100C utilisé pour les essai d'ultra-micro indentation.

Pendant l'essai d'indentation la charge *F* et l'enfoncement *h* sont enregistrés de façon à tracer la courbe « charge vs enfoncement », montrée en Fig. 41.

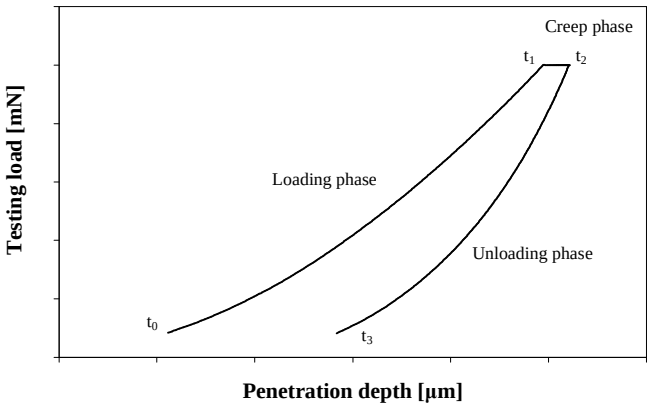

Fig. 41: Courbe « charge vs enfoncement » typique de l'essai d'indentation

La courbe d'indentation, généralement, se compose de trois phases : la phase de chargement ($t_0 < t < t_1$), la phase de fluage ($t_1 < t < t_2$) et celle de décharge ($t_2 < t < t_3$). L'appareil nous

permet d'étudier le comportement du polymère avec différents protocoles d'essai : la phase de fluage peut être supprimée et la vitesse de chargement modifiée.

D'après Oliver and Pharr [77], l'essai d'indentation instrumenté permet de mesurer directement des grandeurs caractérisant le comportement global du matériau, telles que le Module Elastique d'Indentation (EIT) et la dureté, dans ce cas, Vickers.

Le module EIT est calculé directement à partir de la courbe d'indentation à l'aide de l'Eq. 10 :

$$EIT = \frac{\sqrt{\pi}\,\frac{dF}{dh}}{2b\sqrt{A_p}} \qquad \text{Eq. 10}$$

où b est lié à la forme de l'indenteur ($b = 1.013$ pour un Vickers), A_p est l'aire de contact entre la pointe diamantée et l'échantillon projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe d'indentation, dF / dh est la pente de la courbe d'indentation au début de la décharge.

Bien que l'utilisation de l'indentation dans l'étude des polymères soit relativement récente, elle commence à avoir un champ d'application de plus en plus étendu. Par contre, il ne faut pas oublier que, à l'origine, ce type d'essai avait été développé pour caractériser le comportement local de métaux, nécessitant des formes convenables pour les pointes diamantées et des charges mécaniques suffisamment élevées. Egalement, les grandeurs physico-mécaniques associées aux courbes d'indentation - qui en littérature ont été utilisées pour souligner la présence d'un gradient de propriétés dans l'échantillon (comme l'EIT) - ont été introduites, initialement, pour caractériser le comportement mécanique de matériaux métalliques.

6. Microscopie Confocale Interférométrique

Le Microscope Confocal Interférométrique disponible au laboratoire est le Talysurf CCI 6000, développé par Taylor & Hobson, dont une image est présentée en Fig. 42.

Le principe de la microscopie confocale interférométrique, illustré en Fig. 43, se base sur l'interférence de la lumière :

- une source de lumière cohérente envoie un rayon lumineux, simultanément, vers un miroir de référence et vers la surface de l'échantillon. Dans ce contexte, la distance focale de l'objectif équipé sur l'appareil définit le plan de focalisation du rayon sur la surface de l'échantillon;
- les rayons lumineux réfléchissent, donc, sur l'échantillon observé et sur le miroir de référence;

- ensuite, les rayons réfléchis convergent vers la camera CCD, où l'interférence se produit;
- en positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet;
- enfin, un logiciel de « post-processing » reconstruit une image numérique de la surface.

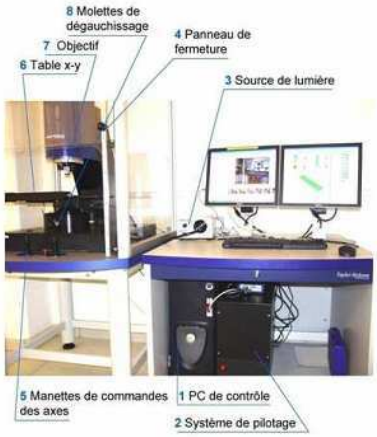

Fig. 42: Talysurf CCI 6000

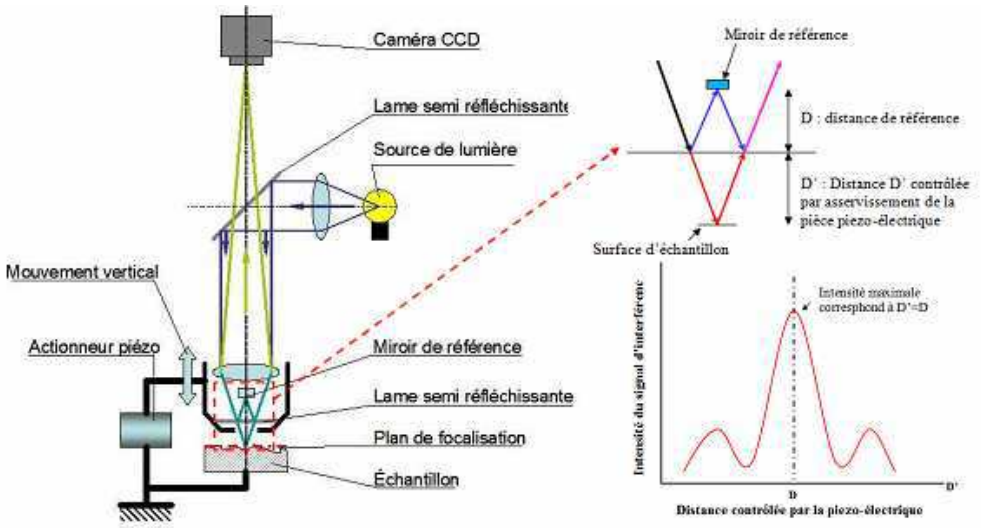

Fig. 43: Principe de la microscopie confocale interférométrique

Le déplacement vertical de l'objectif est imposé via un actuateur piézoélectrique, qui permet à l'appareil d'avoir une résolution verticale élevée (0.01 nm, selon le fabricant). En revanche, le champ de mesure et la résolution spatiale dépendent du grossissement de l'objectif. Dans la suite de l'étude, pour nos mesures, un grossissement 50x sera systématiquement utilisé,

permettant d'observer une surface de 360 x 360 µm² avec une résolution spatiale d'environ 0.35µm. L'image 3D d'une empreinte d'indentation, sur la surface de la résine TACTIX à l'état initial, est montrée en Fig. 44. Pour donner un ordre de grandeur, la surface montrée a une extension de 10 x 10 µm² et l'enfoncement au centre de l'empreinte est d'environ 90nm.

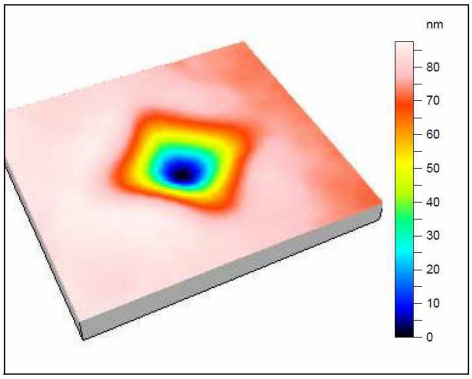

Fig. 44: Image 3D d'une empreinte sur la surface de la résine TACTIX à l'état initial obtenue à l'aide du Microscope Confocal Interférométrique

Avec l'optique choisie, on ne peut pas mesurer une surface, ou un endroit de la surface, qui présente une pente supérieure à 27.7° par rapport au plan horizontal, comme montré par exemple en Fig. 45. Cette limite de l'appareil a été largement exploitée par Vu et al. [51,53] dans l'étude des profils de retrait matriciel sur les surfaces de composites UD. En l'occurrence, les auteurs ont remarqué que les décohésions aux interfaces fibre/matrice se traduisaient par des points "non-mesurés" de la surface (en violet dans la Fig. 45). Après l'amorçage d'une décohésion, les surfaces, de la fibre et de la matrice, qui initialement étaient en contact, présentent une inclinaison importante, qui dépasse largement 27.7°.

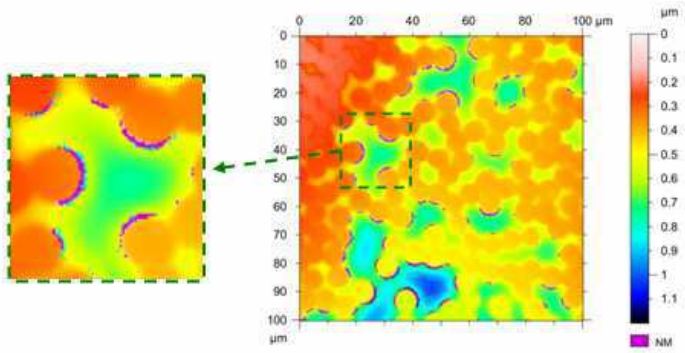

Fig. 45: Image par MCI de la surface d'un composite UD présentant des décohésions fibre/matrice.

III. Polymères

Cette partie est consacrée à la mise en place d'une nouvelle approche pour la caractérisation du comportement mécanique local des deux polymères COMPTINN - la résine TACTIX et la résine MVK-14 - et des effets induits par la thermo oxydation.

Dans un premier temps, dans le but d'avoir une vision générale des effets de la thermo oxydation sur ces matériaux, on réalise des essais gravimétriques, des essais de DMA, des observations par Microscopie Optique et Microscopie Confocale Interférométrique des couches oxydées, et des mesures de module élastique d'indentation. L'exploitation de ces informations permettra une comparaison des comportements mécaniques des deux polymères étudiés et des mécanismes de dégradation par thermo oxydation associés, en mettant en évidence les similitudes et/ou les différences éventuelles.

A partir du module d'indentation, un nouveau paramètre phénoménologique γ sera défini pour rendre compte de l'état de vieillissement local du polymère et du gradient de propriétés dans la couche oxydée. Ce paramètre permet de créer un lien direct entre les propriétés mécaniques locales, la distance à la surface exposée à l'environnement et les conditions d'oxydation. La validité de ce paramètre pour représenter l'état d'oxydation dans deux configurations de vieillissement différentes sera discutée.

Ensuite, une loi de comportement mécanique local - à l'échelle de l'essai d'indentation - est développée pour le polymère vierge et oxydé. Une nouvelle méthodologie, basée sur l'utilisation et l'analyse conjointes – à l'aide d'un modèle numérique – de mesures issues d'essais d'Ultra Micro Indentation instrumentée et du suivi au cours du temps des empreintes d'indentation par Microscopie Confocale Interférométrique est proposée.

Les évolutions des paramètres de la loi constitutive avec le niveau d'oxydation seront rapprochées de celles du paramètre γ.

1. Variation de la masse pendant le vieillissement thermo/oxydant

Les effets les plus évidents de la dégradation du polymère par thermo oxydation sont, sans doute, le changement de couleur et la variation de masse de l'échantillon. En particulier, le changement de masse est un indice très important car, d'un coté, il est facilement obtenu par de simples essais gravimétriques et, d'autre part, il constitue l'ingrédient essentiel pour l'identification des paramètres des modèles de réaction/diffusion.

L'étude ne pouvait donc commencer que par le suivi de l'évolution de la masse d'échantillons des deux résines, au cours de vieillissements dans différents environnements oxydants. La Fig. 46 présente l'évolution de la masse des échantillons de résine TACTIX et de résine MVK-14

vieillis sous air atmosphérique et sous 2 bars d'oxygène aux températures de 150°C et de 250°C, respectivement. Ces températures correspondent aux valeurs moyennes des températures d'usage prévues pour les deux polymères. On remarque que :

- les échantillons de résine TACTIX (Fig. 46a) oxydés sous air atmosphérique manifestent une lente, mais progressive, diminution de la masse dès les premières heures de vieillissement, tandis que sous 2 bars d'oxygène on constate une initiale augmentation, qui atteint un pic vers 160 heures de vieillissement, suivie par une lente perte de masse;
- les échantillons de résine MVK-14 (Fig. 46b) manifestent un comportement différent. Sous 2 bars d'oxygène la perte de masse est nette et monotone, tandis que sous air atmosphérique on observe une phase initiale de prise de masse (d'une durée d'environ 100 heures) suivie par une diminution "linéaire", conduisant à une perte de masse totale de 1% après 1000 heures de vieillissement;
- en comparant les courbes gravimétriques des deux résines, on s'aperçoit que la variation de masse des échantillons de résine TACTIX est faible par rapport à celle des échantillons de résine MVK-14.

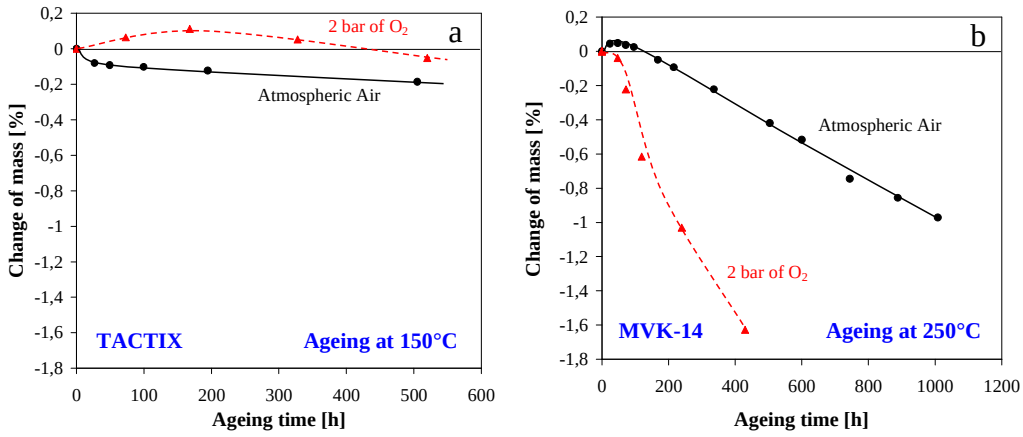

Fig. 46: Courbes gravimétriques sous air atmosphérique et sous 2 bars d'oxygène des échantillons de résine TACTIX vieillis à 150°C (a) et des échantillons de résine MVK-14 vieillis à 250°C (b)

En effet, la masse change suite à la compétition entre la diffusion de l'oxygène, qui apporte de nouvelles molécules dans la structure chimique, et les réactions typiques du phénomène d'oxydation, qui conduisent à la formation de produits volatils et de molécules d'eau lesquelles, quittant l'échantillon, causent une diminution de la masse. Evidemment, tous les paramètres qui peuvent influencer le processus de diffusion ou de réaction - tels que la nature du

polymère ou les conditions de vieillissement (température, pression, etc.) ou encore le taux d'oxydation local du matériau - feront "pencher la balance" vers une prise ou un perte de masse. Ce comportement a été bien mis en évidence par les courbes gravimétriques présentées en Fig. 46. Cependant, les réactions chimiques participant à la thermo oxydation de ces deux résines n'étant pas connues, les résultats des essais gravimétriques ne peuvent pas être exploitées pour l'identification des modèles mécanistiques; d'autres méthodes doivent, donc, être élaborées pour rendre compte de la progression de l'oxydation dans le matériau.

2. Essais de DMA

La résine TACTIX et la résine MVK-14 ont été également étudiées par DMA, dans le but d'en caractériser les mécanismes d'oxydation affectant le comportement mécanique global du matériau, en fonction de la durée de maintien sous environnement oxydant. Cela nous a permis, en plus, d'identifier les transitions vitreuses des résines et d'en caractériser l'évolution au cours du vieillissement.

2.1. Comportement de la résine TACTIX

La Fig. 47 montre les spectres de DMA de la résine TACTIX à l'état initial : le module de conservation E' (Fig. 47a) et le module de perte E'' (Fig. 47b). Aux basses températures le module E'' présente un pic, à environ -75°C, et simultanément le module de conservation présente une chute importante, de 4600 MPa (à -100°C) à 3500 MPa (à -50°C). Cela indique qu'un phénomène de relaxation secondaire a lieu à ces températures, qu'on appellera dans la suite transition β.

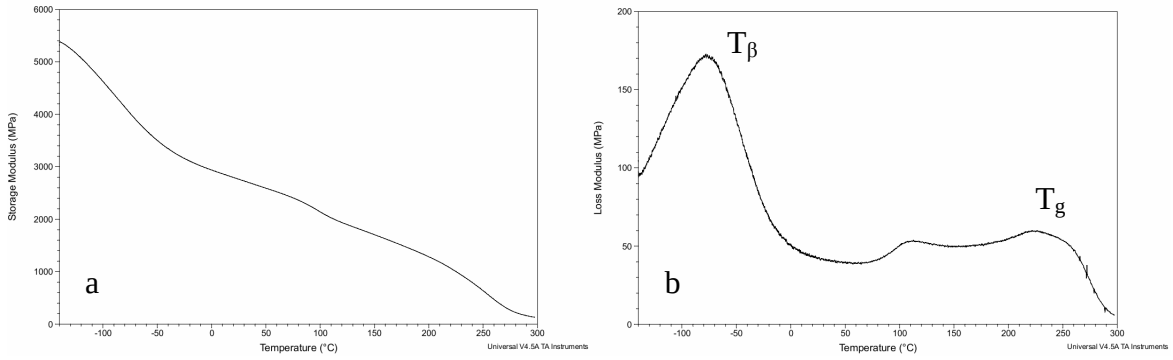

Fig. 47: Spectres de DMA de la résine TACTIX à l'état initial : module de conservation (a) et module de perte (b)

Aux hautes températures, les spectres de DMA n'ont pas une allure classique pour une résine époxy. Plusieurs relaxations, difficilement déconvoluables, sont actives simultanément conduisant à une chute d'E' et à un pic sur E'' étendus sur un intervalle de températures assez large. Par conséquent, la transition vitreuse (T_g) de la résine TACTIX n'est pas identifiable exactement, mais une plage de températures peut être indiquée, entre 200°C - 250°C.

On observe, en Fig. 48, les spectres de DMA - modules de conservation (a) et modules de perte (b) - d'échantillons de résine TACTIX oxydés à 150°C sous 2b d'O_2 pour différentes durées, jusqu'à 5 jours de vieillissement. D'après la Fig. 48a, on remarque que les modules E' à basse température (-140°C) ne varient presque pas pendant l'oxydation, tandis que à température ambiante le module augmente en passant de 2800MPa, pour l'état vierge, à 3440MPa, après 5 jours de vieillissement. En parallèle, le module E" (voir Fig. 48b) présente une transition β qui diminue avec l'oxydation, qui explique la variation observée du module de conservation : à une transition β plus faible correspond une variation avec la température plus faible du module de conservation, conduisant à une valeur plus élevée à température ambiante (*phénomène d'antiplastification* [26]). En plus, d'après la Fig. 48b, la température de transition vitreuse de la résine diminue au cours de l'oxydation jusqu'à 143°C (température du pic du module de perte après 3 jours de vieillissement sous 2b d'O_2).

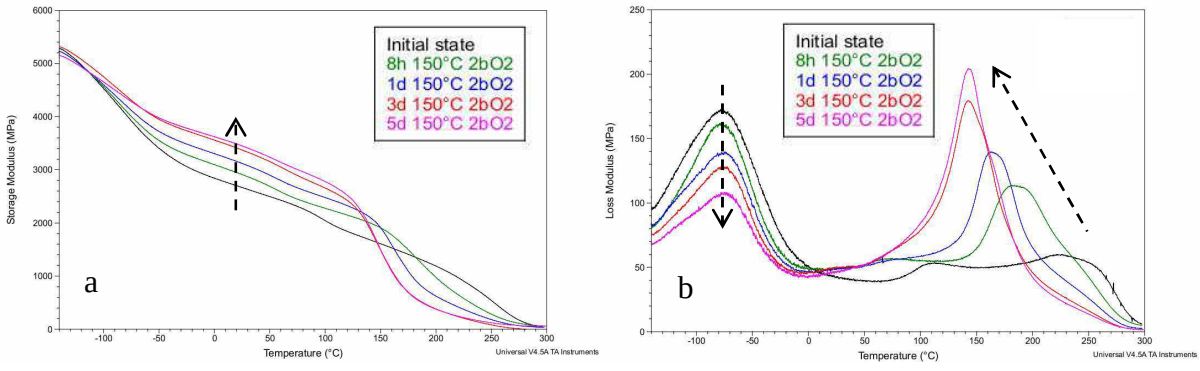

Fig. 48: Spectres des modules de conservation (a) et des modules de perte (b) de la résine TACTIX pour différents niveaux d'oxydation, dès l'état initial jusqu'à 5 jours de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C

2.2. Comportement de la résine MVK-14

La Fig. 49 montre les spectres de DMA de la résine MVK-14 à l'état initial. Le pic du module de perte à haute température permet de placer très clairement la température de transition vitreuse de la résine MVK-14 à environ 313°C. En plus, deux autres relaxations secondaires sont identifiables :

- la relaxation γ, très importante, entre 20°C et 150°C ;

- la relaxation β, à très basse température, entre -130°C et -70°C.

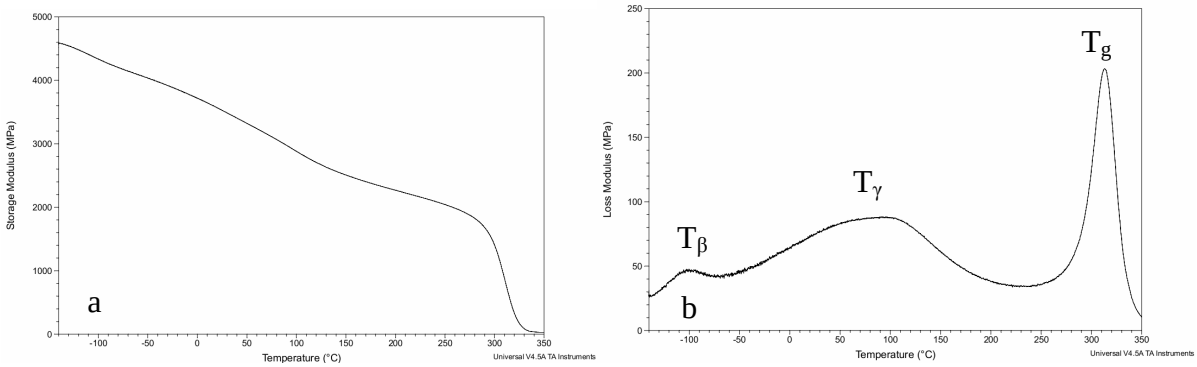

Fig. 49: Spectre de DMA d'un échantillon sec de résine MVK-14 à l'état initial : module de conservation (a) et module de perte (b)

La température de transition vitreuse étant plus élevée que celle de la résine TACTIX, la résine MVK-14 a été conçue pour application à des températures supérieures, entre 250°C et 300°C. Les échantillons ont, donc, été vieillis à 250°C sous une pression d'oxygène de 2 bars. La Fig. 50 compare les spectres de DMA pour différents taux d'oxydation, jusqu'à 14 jours de vieillissement :

- la Fig. 50a montre que le module E' à température ambiante augmente, en passant de 3560MPa (état vierge) à 3920MPa (après 5 jours de vieillissement), et que cette variation est essentiellement due à l'augmentation du module à -140°C;
- la Fig. 50b, présentant les spectres du module de perte, dévoile que la transition β dévient plus marquée pendant l'oxydation, en se déplaçant vers des températures plus élevées, et que la transition γ ne semble pas changer, ni d'intensité ni de forme. Parallèlement, la température de transition vitreuse (T_g) diminue jusqu'à environ 297°C, valeur mesurée après 5 jours de vieillissement.

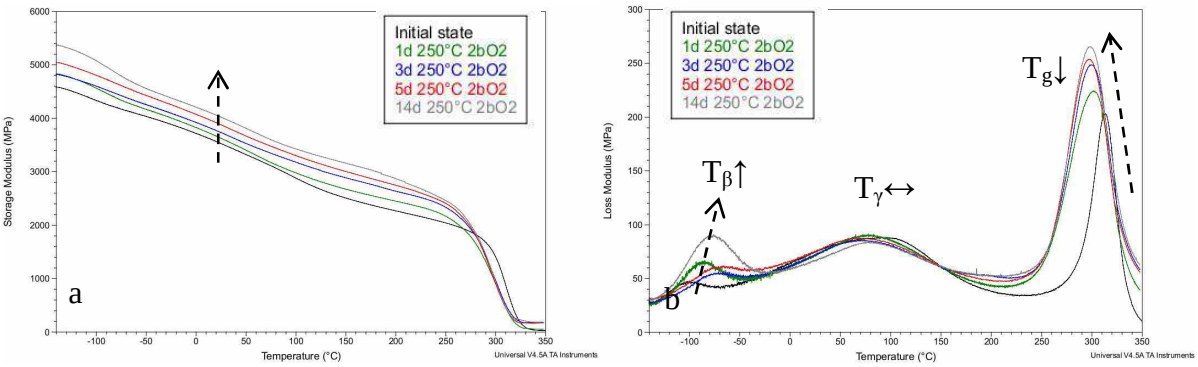

Fig. 50: Spectres des modules de conservation (a) et des modules de perte (b) de la résine MVK-14 pour différents niveaux d'oxydation, dès l'état initial jusqu'à 14 jours de vieillissement sous 2b d'O_2 à 250°C

2.3. Comparaison des comportements observés

Bien que les résines TACTIX et MVK-14 ont été vieillies à températures différentes, correspondant aux valeurs moyennes des gammes d'utilisation (respectivement 150°C et 250°C), on remarque que pendant l'oxydation la résine TACTIX a une évolution des propriétés physico-mécaniques bien plus marquée que celle des propriétés de la résine MVK-14. Par exemple, après 5 jours de vieillissement sous 2b d'O_2, le module E' à température ambiante augmente de 23% pour la résine TACTIX et de 10% pour la MVK-14, parallèlement la T_g diminue de 36% pour la résine TACTIX et, seulement, de 4% pour la MVK-14.

De plus, pour la résine MVK-14 bien qu'on constate toujours une légère diminution de la T_g et une nette augmentation du module de conservation à température ambiante, ces phénomènes ne semblent pas liés à l'antiplastification du matériau. Contrairement à la résine TACTIX, pour ce polymère, la transition β augmente d'intensité et on observe que le module de conservation est plus élevé dès les très basses températures.

3. Couche oxydée

En littérature, il a été largement montré que la thermo oxydation transforme un polymère initialement homogène en un matériau hétérogène (voir le Chapitre I), à cause de la compétition entre le processus de diffusion de l'oxygène et les réactions chimiques d'oxydation. La zone du matériau où la réaction/diffusion se déroule prend le nom de "couche oxydée". Dans cette couche, généralement de l'ordre de quelques centaines de micromètres à partir de la surface exposée à l'environnement, les propriétés mécaniques du polymère présentent un gradient; pour une résine époxy similaire à celle de la présente étude, Olivier et al. [22] a établi une corrélation entre ce gradient et les profils des produits d'oxydation.

Les paragraphes suivants présentent des essais de caractérisation locale des gradients de propriétés mécaniques et de déformations chimiques engendrés par la thermo oxydation.

3.1. Existence d'un gradient de déformations chimiques résiduelles

Le protocole de préparation des échantillons de résine pure, détaillé dans le paragraphe II.4, a été optimisé dans le but d'avoir une surface la plus propre et la plus plane possible sur laquelle conduire les essais d'UMI et les observations par MCI. Toutefois, les images par microscopie optique (MO) nous révèlent l'état réel des surfaces. La Fig. 51 montre les images par MO des "surfaces d'indentation" de quatre échantillons oxydés de résine TACTIX : après 24h (Fig.

51a), 48h (Fig. 51b), 72h (Fig. 51c) et 120h (Fig. 51d) de vieillissement à 150°C sous 2b d'O_2. Toutes les images ont été prises en utilisant l'objectif 20x, ce que nous permet de comparer directement les dimensions des couches oxydées.

En accord avec [6,7], les couches oxydées, correspondant aux parties foncées des images, se développent dans la profondeur, en passant de 90µm après 24h de vieillissement (Fig. 51a) à 230µm après 120h (Fig. 51d).

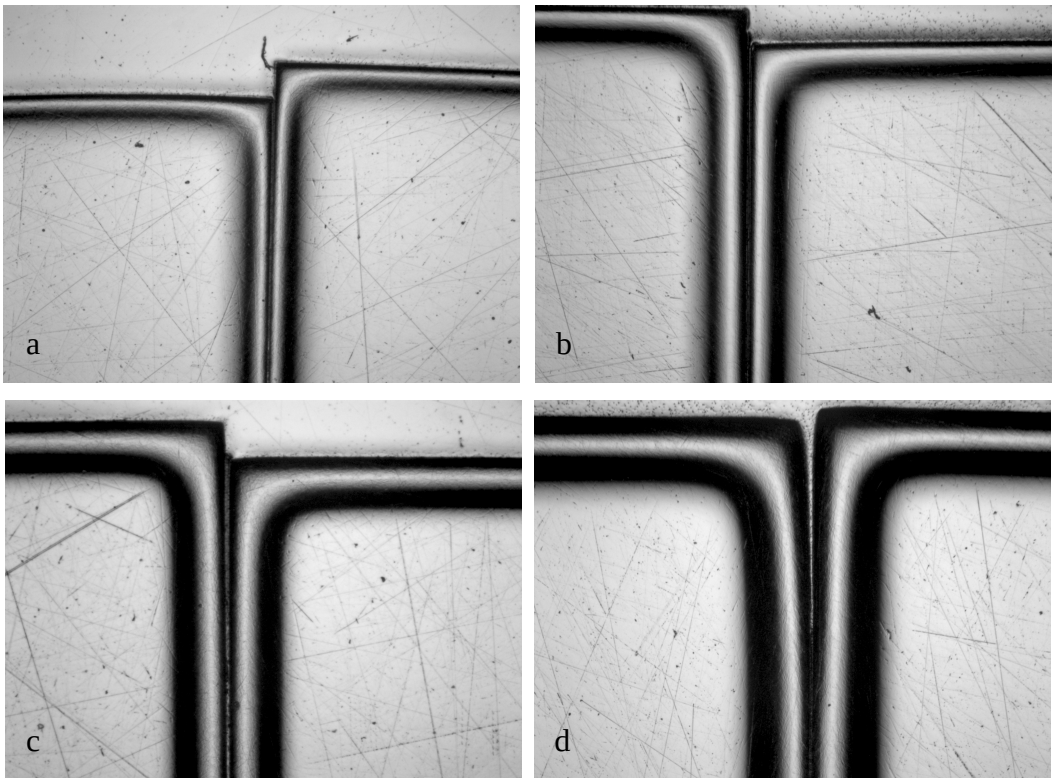

Fig. 51: Images par MO des surfaces d'indentation de quatre échantillons de résine TACTIX oxydés 24h (a), 48h (b), 72h (c) et 120h (d) à 150°C sous 2b d'O_2.

Afin de mieux comprendre pourquoi sur la surface des échantillons vieillis des variations de couleur sont observées en Microscopie Optique, les mêmes surfaces ont été observées par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI). La Fig. 52a localise l'endroit de la surface d'indentation mesuré par MCI et la Fig. 52b montre le résultat de la mesure. En Fig. 52b, les couleurs sont directement liées aux déplacements verticaux de la surface, révélant qu'un retrait se localise en correspondance avec la couche oxydée, à partir de la surface directement exposée à l'environnement.

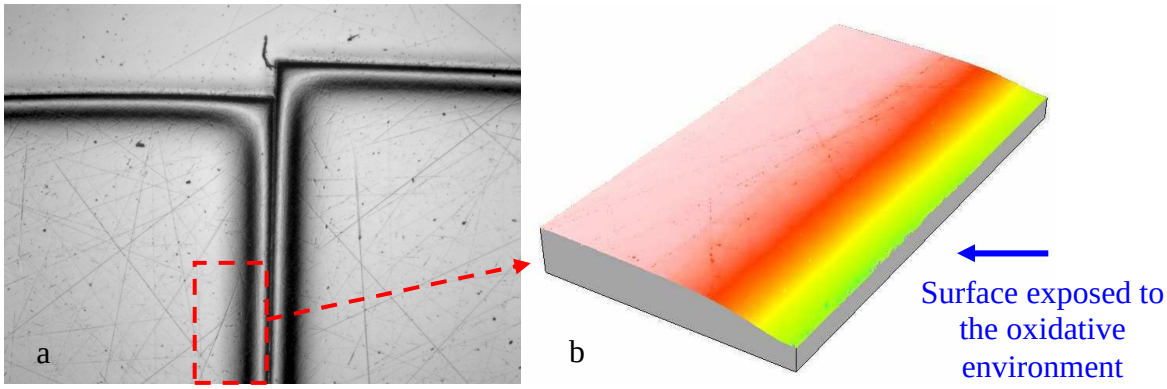

Fig. 52: Image par MO (a) et image par MCI (b) de la surface d'indentation de l'échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2.

La Fig. 53 montre l'évolution de ce retrait pendant l'oxydation: à l'état initial (Fig. 53a) la surface d'indentation est plane et bien polie, tandis que les états oxydés (Fig. 53b, c, d, e) ont des retraits d'autant plus importants que la durée d'oxydation augmente.

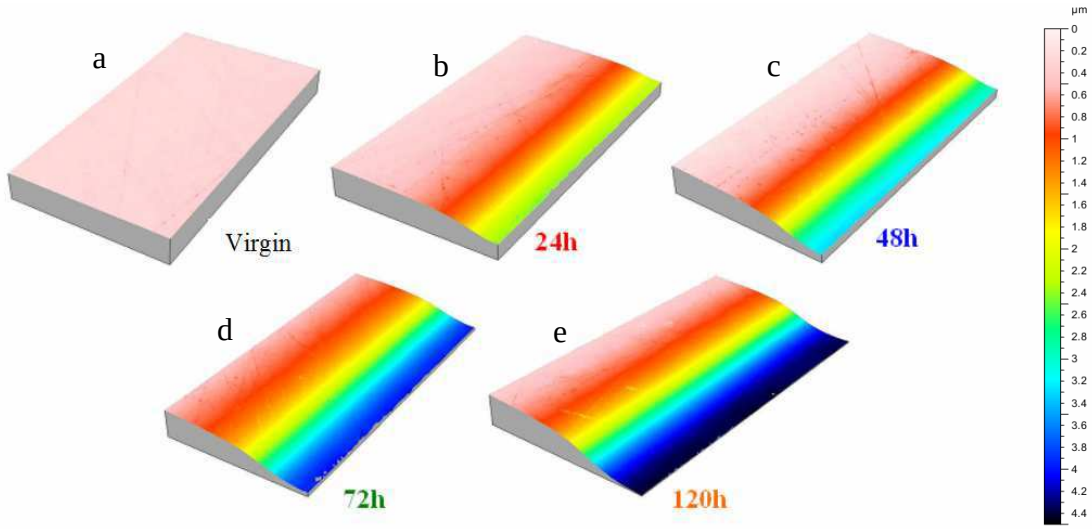

Fig. 53: Images par MCI des surfaces d'indentation d'échantillons de résine TACTIX : à l'état initial (a) et pour quatre états oxydés, 24h (b), 48h (c), 72h (d) et 120h (e) à 150°C sous 2b d'O_2.

A partir des images 3D de la Fig. 53, les déplacements verticaux de la surface peuvent être mesurés et tracés en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement et, ensuite, leur évolution peut être caractérisée en fonction du temps d'oxydation (Fig. 54). Le retrait maximum passe d'environ 0.1µm à l'état initial, à environ 2µm après 24h de vieillissement et environ 4µm après 120h.

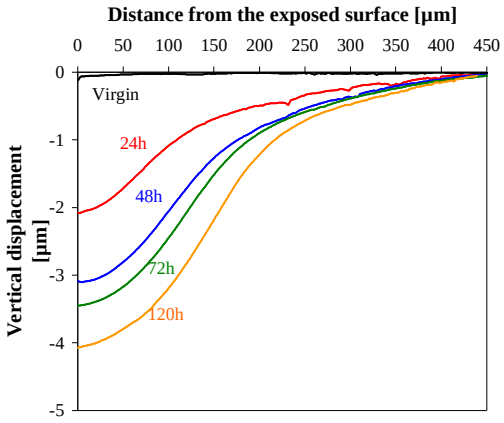

Fig. 54: Déplacements verticaux en fonction à la distance de la surface exposée à l'environnement mesurés par MCI sur les surfaces d'indentation d'échantillons de résine TACTIX : à l'état initial et pour quatre états oxydés, 24h, 48h, 72h et 120h à 150°C sous 2b d'O_2.

L'augmentation régulière du retrait, montrée en Fig. 53 et Fig. 54, laisse entrevoir l'existence d'un lien entre les retraits des surfaces et les gradients d'oxydation.

Pendant la thermo oxydation, des déformations résiduelles de retrait d'origine chimique se développent dans la couche oxydée. Au moment de la découpe et du polissage de l'échantillon, ces déformations se relâchent, produisant des déplacements *hors plan* de la surface.

La mesure par MCI du retrait de la couche oxydée s'avère, donc, un témoignage de l'existence d'un gradient de déformations résiduelles d'origine chimique qui se développe à partir de la surface exposée à l'environnement vers le cœur du polymère, ainsi qu'une méthode pour leur étude et identification.

Dans ce travail, nous avons choisi de ne pas identifier les déformations de retrait induites par la réaction chimique à l'aide de cette méthode, mais par l'intermédiaire d'observations et mesures sur composites unidirectionnels, pour lesquels on renvoie au chapitre IV. Par contre, dans ce même chapitre IV, cette méthode sera reprise pour une validation finale.

3.2. Etude par Ultra-Micro Indentation des propriétés locales du polymère dans la couche oxydée

3.2.1. Généralités

Dans ce paragraphe, les essais d'indentation ont été effectués à l'aide du cahier des charges suivant : une charge maximale de 5mN a été atteinte en 20 secondes et, ensuite, enlevée en 20 secondes, sans phase de maintien.

Les essais sont conduits à distances régulières sur la surface d'indentation (voir paragraphe II.4), dans le but de mettre en évidence le gradient de propriétés que l'on voit apparaître au

cours de l'oxydation. A chaque empreinte une courbe d'indentation et un module EIT sont associés (Fig. 55). Par ailleurs, à chaque distance de la surface exposée à l'environnement 8 empreintes ont été réalisés, permettant de calculer un module d'indentation (EIT) moyen et d'identifier une courbe d'indentation moyenne.

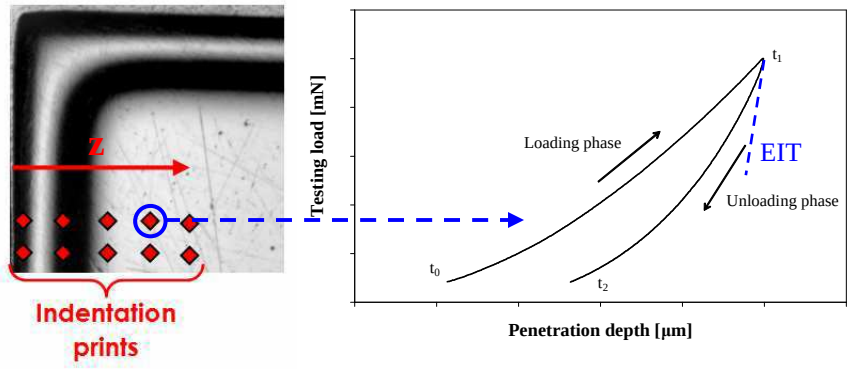

Fig. 55: Procédure pour la construction des profils du module EIT.

3.2.2. Comparaison TACTIX/MVK-14 en terme de Module Elastique d'Indentation (EIT)

Les modules EIT, évalués en accord avec [77], pour la résine TACTIX vierge (a) et pour la résine MVK-14 vierge (b), sont présentés en Fig. 56. On remarque que les modules des polymères vierges sont homogènes dans l'épaisseur des échantillons : le module EIT de la résine TACTIX varie entre 3350MPa et 3450MPa, tandis que celui de la résine MVK-14 entre 4430MPa et 4670MPa. La résine MVK-14 a, donc, un module EIT plus élevé, indiquant une rigidité supérieure.

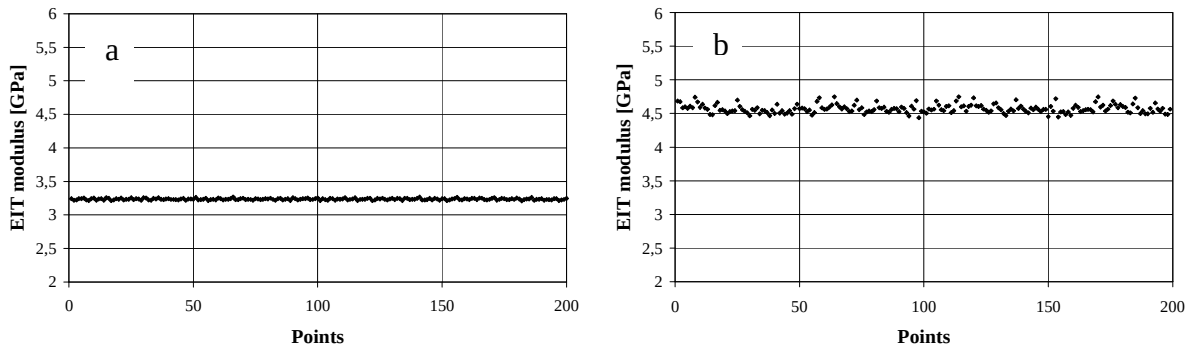

Fig. 56: Mesures du module EIT pour la résine TACTIX vierge (a) et pour la résine MVK-14 vierge (b).

Des échantillons de résine TACTIX et MVK-14 ont, donc, été vieillis, respectivement, à 150°C et à 250°C dans environnement neutre ou oxydant pour différentes durées.

Les profils d'EIT, des deux résines vieillies 48 heures sous 2 bars d'azote, sont présentés en Fig. 57. Dans cet environnement inerte, les modules des deux polymères restent globalement inchangés pendant toute la durée de l'essai et uniformes dans l'épaisseur des échantillons.

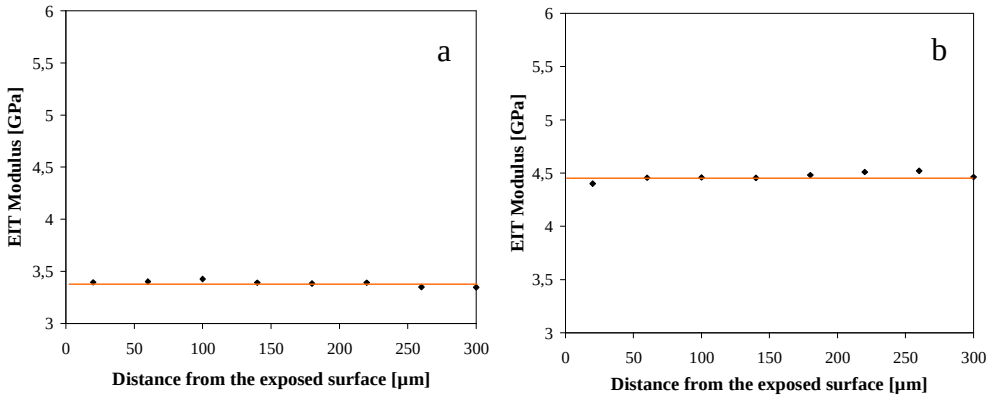

Fig. 57: Mesures du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après 48 heures de vieillissement dans environnement neutre à 150°C et 250°C, respectivement.

La Fig. 58 compare les profils d'EIT obtenus pour la résine TACTIX (Fig. 58a) et pour la résine MVK-14 (Fig. 58b) vieillies sous air atmosphérique. A une distance de 40µm de la surface exposée à l'environnement, après 400 heures de vieillissement, les deux résines ont une augmentation considérable du module EIT, jusqu'à 5500MPa pour la résine TACTIX, soit +62% de la valeur initiale, et 5600MPa pour la résine MVK-14, soit +24%.

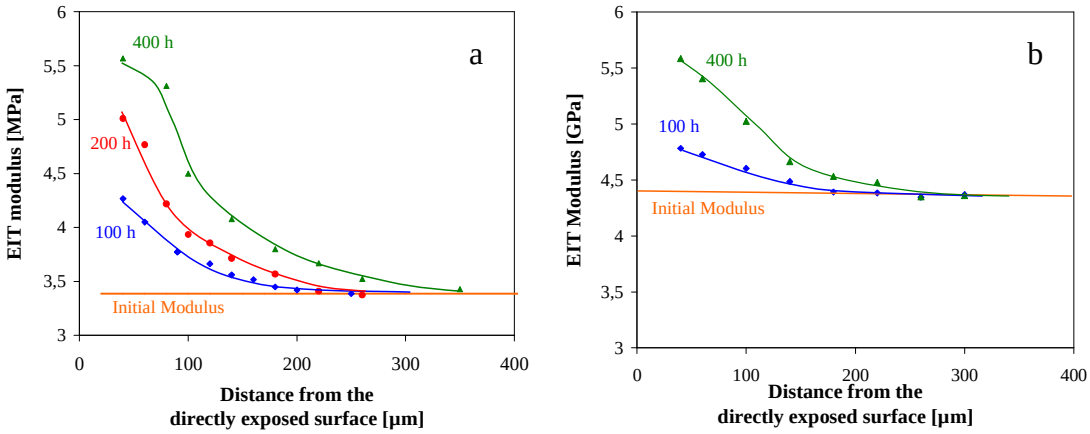

Fig. 58: Profils du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après vieillissement sous air à 150°C et 250°C, respectivement.

En plus, les formes et les extensions des profils d'EIT dans la profondeur des échantillons oxydés dépendent fortement de la nature du matériau : la résine TACTIX présente des gradients de module EIT plus raides, entre le cœur relativement stable et une zone surfacique évoluant dans le temps, ainsi qu'une couche oxydée plus épaisse.

L'étude des profils d'EIT est extrêmement intéressante car, d'après [22], ils sont directement associés aux gradients de produits d'oxydation (Q) correspondants et, donc, ils peuvent être utilisés pour dévoiler des cinétiques d'oxydation différentes.

La Fig. 59 compare les profils d'EIT, pour la résine TACTIX (Fig. 59a) et la résine MVK-14 (Fig. 59b), obtenus après vieillissement sous 2 bar d'oxygène pour différentes durées : près de la surface exposée, le module EIT augmente et un gradient d'oxydation se développe dans l'épaisseur de l'échantillon jusqu'au cœur, où aucun changement de module EIT n'a été détecté. Dans la couche oxydée, on voit apparaître une région à module EIT constant qui, pour la résine TACTIX, après 330 heures de vieillissement, s'étend loin dans l'échantillon, en présentant une épaisseur d'environ 200µm.

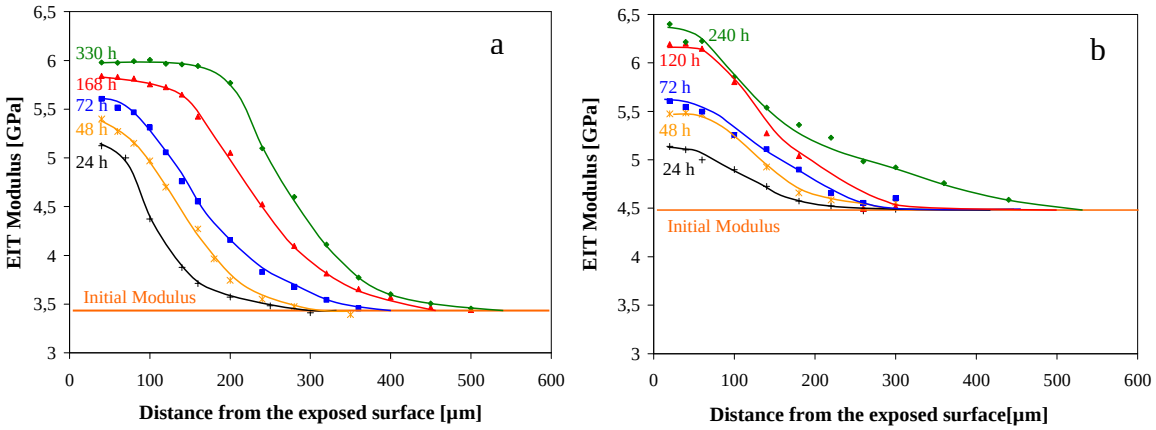

Fig. 59: Profils du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C et 250°C, respectivement.

Les profils d'indentation de la Fig. 13a ont, ensuite, été superposés aux images obtenues par microscopie optique de la Fig. 51. Le résultat, en Fig. 60, met en évidence un lien entre les gradients de module EIT et les retraits de la couche oxydée, pour différentes durées d'oxydation. On constate cependant que les variations d'EIT s'étendent au-delà de la couche foncée, ce qui semble montrer que la mesure de l'épaisseur de la couche oxydée par méthode optique conduit à des valeurs qui peuvent être sous-estimées.

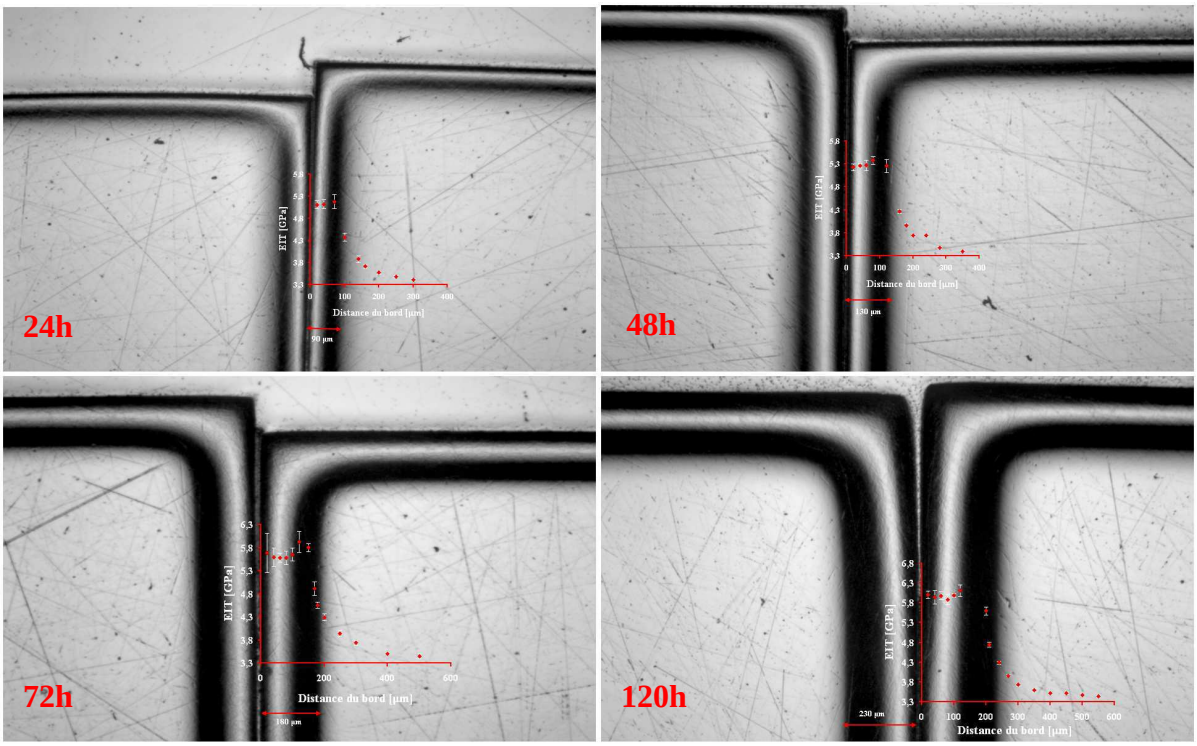

Fig. 60: Profils d'EIT obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous 2bar d'O_2 à 150°C (de 24h à 120h) superposés aux images par MO des surfaces

Une comparaison plus approfondie du comportement des deux résines sous 2b d'O_2 est fournie en Fig. 61. La Fig. 61a trace l'évolution dans le temps des modules EIT mesurés à une distance de 40µm de la surface exposée à l'environnement, tandis que la variation dans le temps de l'épaisseur de la couche oxydée (définie par l'épaisseur où le module EIT est supérieure à 4% du module initial) de chaque résine est tracée en Fig. 61b.

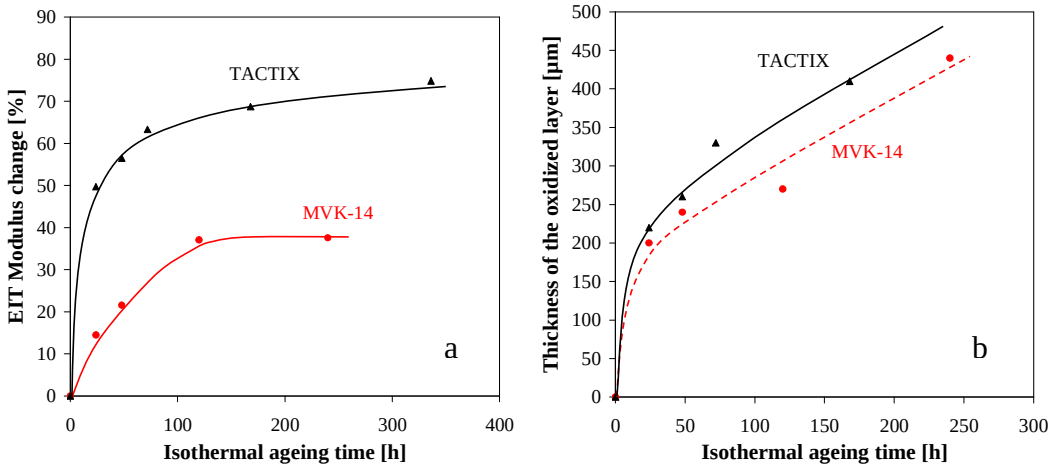

Fig. 61: (a) Variation du module EIT, pour la résine TACTIX et pour la résine MVK-14, pendant le vieillissement sous 2b d'O_2. (b) Epaisseurs des couches oxydées en fonction de la durée de vieillissement sous 2b d'O_2.

Bien que les températures de vieillissement ne sont pas les mêmes, la résine TACTIX semble être plus affectée par l'oxydation, présentant à même durée de vieillissement des variations de module EIT plus intenses et des couches oxydées plus épaisses.

Si d'un coté, dans un environnement neutre le maintien à haute température ne suffit pas à entraîner de modification du comportement mécanique local des polymères, d'autre part le vieillissement en présence d'oxygène (sous air ou sous pression d'oxygène) induit le développement de couches oxydées. Dans ces couches, un gradient de module d'indentation apparaît entre la zone près de la surface exposée à l'environnement, où le module est plus élevé, et le coeur du matériau, dont le comportement ne varie pas. Conformément à [3-5,7,18], l'épaisseur de la couche oxydée et la valeur maximale du module EIT dépendent de l'importance relative de la vitesse de diffusion d'oxygène et de la vitesse de réaction. Par conséquent, la nature du polymère et les conditions d'oxydation peuvent changer le rapport entre les deux vitesses et, donc, la cinétique d'oxydation. L'influence de la nature du polymère sur la cinétique d'oxydation a été clairement dévoilée en Fig. 61.

L'analyse croisée de la Fig. 58 et de la Fig. 59, en revanche, révèle l'effet de la pression partielle d'oxygène sur les profils d'EIT. En effet, sous air atmosphérique la propagation en profondeur de l'oxygène a lieu plus doucement qu'en présence d'une pression supérieure d'oxygène et, étant donné que la réaction dépend de la concentration d'oxygène, la thermo oxydation n'a pas la même efficacité. Pour mieux comprendre cet aspect, deux profils de module d'indentation, obtenus pour la résine TACTIX, ont été comparés en Fig. 62. Le profil en bleu a été obtenu sur un échantillon vieilli 200 heures à 150°C sous air atmosphérique, tandis que l'autre (en rouge) après un vieillissement de 24 heures sous 2b d'O_2. Pour les deux profils, le module d'indentation maximum est d'environ 5100MPa, mesuré à 40µm de distance de la surface exposée à l'environnement. Toutefois, les formes des profils ne sont pas identiques : l'échantillon vieilli sous air présente une diminution plus rapide du module dans l'épaisseur, conduisant à une couche oxydée plus mince d'environ 100µm. Les formes légèrement différentes des profils peuvent facilement s'expliquer par une vitesse de propagation en profondeur de l'oxygène d'autant plus rapide que la pression d'oxygène augmente.

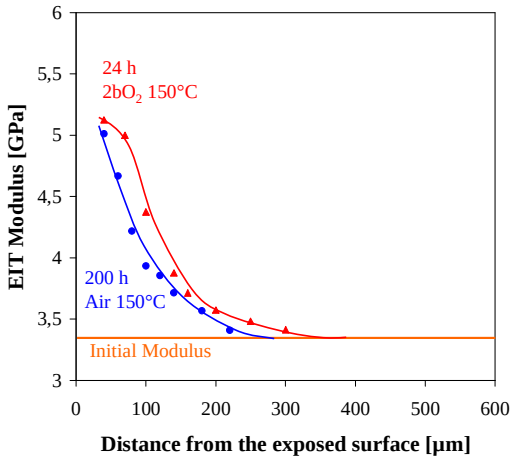

Fig. 62: Comparaison des profils d'EIT obtenus, pour la résine TACTIX, après vieillissement de 24 heures sous 2b d'O_2 (courbe rouge) et 200 heures sous air atmosphérique (courbe bleue).

3.2.3. Définition d'un nouveau paramètre de vieillissement (γ)

D'après le Chapitre I.1, deux modèles sensiblement différents ont été proposés dans la littérature pour la modélisation de la chimie d'oxydation; les deux basés sur l'analyse inverse d'essais gravimétriques. Le modèle mécanistique, proposé par Colin et Verdu [4], permet de reconstruire numériquement les champs de concentration de toutes les espèces chimiques en fonction des conditions de vieillissement et de la durée de maintien dans l'enceinte. De plus, dans Olivier et al. [22], un lien entre le module local d'indentation et la quantité de produits d'oxydation (Q) a été établi à l'aide d'une loi phénoménologique. Cependant, les équations chimiques d'oxydation et, donc, les équations différentielles du modèle mécanistique des matériaux étudiés dans ce travail ne sont pas disponibles. Par conséquent, le paramètre Q étant "non calculable", il devient indispensable de trouver un autre moyen pour rendre compte de l'avancement de l'oxydation.

Une solution praticable est celle proposée par Tandon et al. [3], qui ont proposé d'introduire un paramètre de vieillissement phénoménologique (□) pour discriminer les différents taux d'oxydation se manifestant le long de l'épaisseur d'un échantillon oxydé. Dans [3], □ a été utilisé pour corréler la diffusivité de l'oxygène et la vitesse de réaction au taux d'oxydation local. En revanche, dans ce travail, on cherche un moyen pour lier les propriétés mécaniques, en tout point de l'échantillon, aux conditions de vieillissement et à la durée de maintien à haute température. On peut faire l'hypothèse qu'il existe une corrélation entre le module d'indentation et un paramètre chimique d'oxydation telle que constaté par [22] sur la résine 977-2, qui appartient à la même famille que la résine TACTIX (époxy). Avec cette hypothèse, le paramètre Q sera remplacé par le module EIT adimensionné, qu'on appellera, dans la suite,

paramètre phénoménologique de vieillissement (γ) et qui rendra compte du niveau local d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon, de manière similaire à □.

La définition de γ est donnée dans l'Eq. 11 :

$$\gamma(T,p,t,z)=\frac{EIT(T,p,t,z)}{EIT_0}-1 \qquad \text{Eq. 11}$$

où :

- T est la température de vieillissement;
- p est la pression partielle d'oxygène;
- t est la durée d'oxydation;
- z est la distance à la surface exposée à l'environnement (conformément à la Fig. 55);
- EIT_0 est le module d'indentation de la résine vierge.

Pour une température et une pression partielle d'oxygène données, des profils de γ en fonction de z et de t peuvent alors être tracés. Par exemple, la Fig. 63 montre les profils de γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous air atmosphérique (a) et sous 2b d'O_2 (b) à 150°C. La valeur de γ en-dehors de la couche oxydée est nulle et dans la couche ce paramètre est strictement positif et atteint par exemple la valeur de 0.74 après 330 heures d'oxydation sous 2b d'O_2.

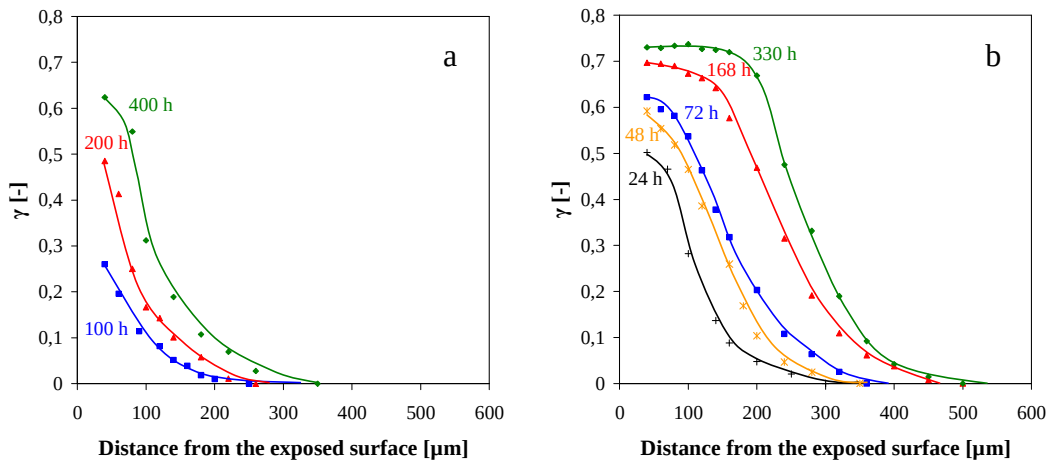

Fig. 63: Profils du paramètre γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous air atmosphérique (a) et 2b d'O_2 (b) à 150°C.

3.2.4. Corrélation entre le paramètre phénoménologique de vieillissement et les propriétés mécaniques locales du polymère

Un autre aspect intéressant à analyser concerne le lien entre γ et les courbes d'indentation, retenues dans la suite de bases pour l'identification d'une loi de comportement local du polymère.

La Fig. 64a présente les profils de γ en fonction de la distance au bord et de la durée d'oxydation, obtenus sur des échantillons de résine TACTIX vieillis sous 2b d'O_2 à 150°C. Il apparaît qu'une même valeur de γ - dans la Fig. 64 on a considéré seulement deux valeurs (0.1 et 0.5) - peut être obtenue expérimentalement pour différents couples "durée de conditionnement/distance du bord". De plus, les courbes d'indentation correspondantes sont tracées dans la Fig. 64b. Pour une même valeur de γ, les courbes expérimentales se superposent suggérant qu'à une valeur donnée du paramètre phénoménologique de vieillissement correspond toujours un seul comportement mécanique local du polymère.

La même approche a été appliquée pour comparer les profils obtenus à deux pressions partielles d'oxygène différentes. Les profils de γ obtenus après 200 heures de vieillissement sous air atmosphérique et après 24 heures de vieillissement sous 2b d'O_2 sont tracés en Fig. 65a. Les valeurs de référence de γ retenues sont toujours 0.1 et 0.5. La Fig. 65b montre que, encore une fois, les courbes d'indentation expérimentales correspondant à une même valeur de γ se superposent parfaitement.

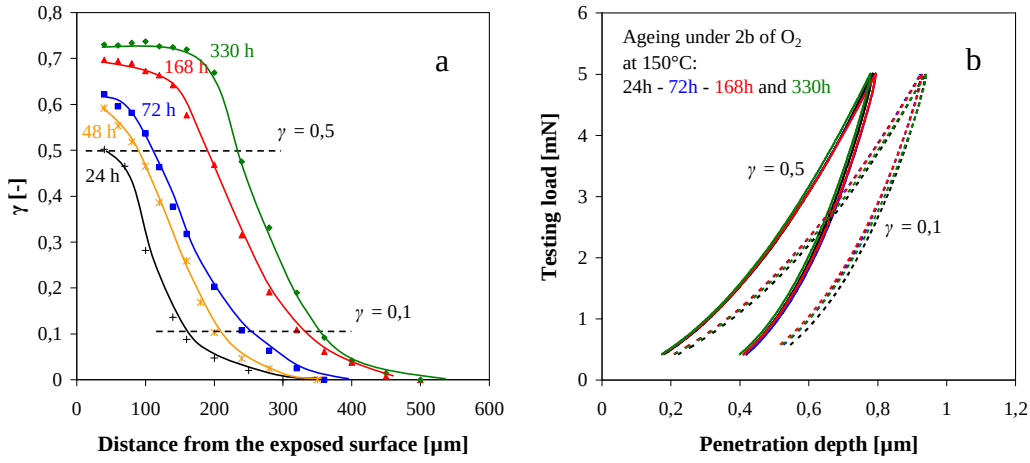

Fig. 64: a. Profils de γ en fonction de la distance du bord et de la durée d'oxydation pour la résine TACTIX vieillie sous 2b d'O_2 à 150°C. b. Comparaison des courbes d'indentation correspondant à deux valeurs de γ : 0.1 et 0.5.

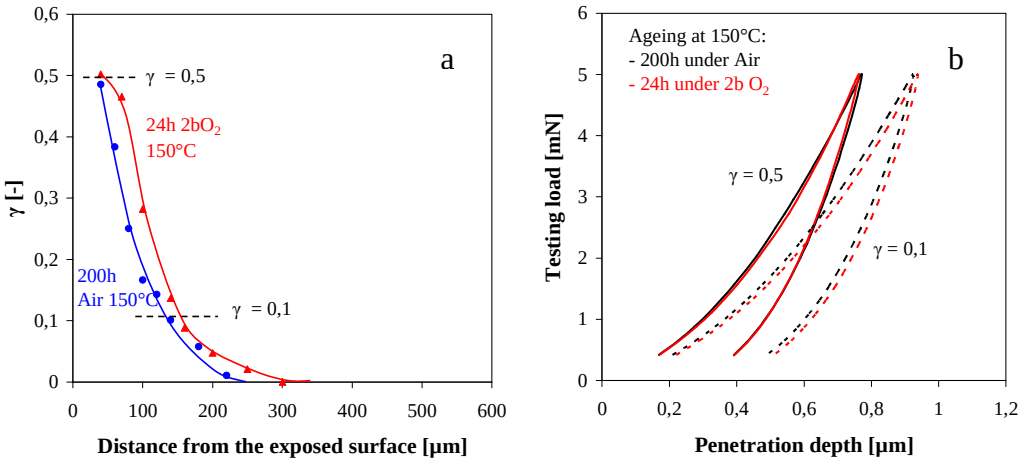

Fig. 65: a. Modules EIT, en fonction de la distance du bord, des échantillons de résine TACTIX vieillis 8 jours sous air atmosphérique à 150°C et 1 jour sous 2b d'O_2 à 150°C. b. Comparaison des courbes d'indentation correspondant à deux valeurs d'EIT : 5010MPa et 3710MPa

En conclusion, quelle que soit la pression partielle d'oxygène, à la même valeur de γ correspond toujours la même courbe d'indentation, en suggérant qu'un lien direct peut être établi entre le comportement mécanique local du polymère (qui n'est pas parfaitement élastique [78-85]) et le paramètre phénoménologique de vieillissement.

3.2.5. Loi phénoménologique d'évolution de γ

L'identification d'une loi phénoménologique d'évolution de γ, fonction de t et de z, bien que limitée à des conditions de vieillissement données, est une étape utile pour reproduire numériquement les gradients d'oxydation. Ces expressions seront utilisées dans les modèles numériques du Chapitre IV.

La démarche pour construire cette loi phénoménologique est présentée dans les paragraphes suivants.

Une équation différentielle du type :

$$\frac{\partial \gamma(T,p,t,z)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} + R(\gamma) \qquad \text{Eq. 12}$$

inspirée par le caractère diffuso-reactif du phénomène peut être proposée.

Dans cette équation κ et $R(\gamma)$ sont, respectivement, un terme analogue à la diffusivité des espèces et un terme source, dépendant de la pression d'oxygène et de la température.

On a retenu d'exprimer la relation entre $R(\gamma)$ et γ par une loi gaussienne (Eq. 13), qui assure que l'apport de la "source" est nul pour $\gamma = 0$ (polymère non oxydé), mais aussi pour des

valeurs élevées de γ associées à une saturation du phénomène d'oxydation. En effet, Colin et Verdu [16] ont récemment donné une interprétation physico/chimique du développement d'une zone saturée dans la couche oxydée, en montrant qu'elle se forme lorsque le processus d'oxydation a lieu en présence d'une concentration d'oxygène supérieure à un certain niveau critique, régime d'oxydation en "excès d'oxygène".

On obtient, donc :

$$R(\gamma) = \tau \,\text{probGauss}\left(\bar{\gamma}, \sigma_\gamma\right) \qquad \text{Eq. 13}$$

Le terme ("probGauss(...)") exprime la probabilité gaussienne, définie par une moyenne ($\bar{\gamma}$), et un écart type (σ_γ). Le paramètre τ (en h^{-1}) est introduit pour rendre compte de l'aspect temporel du phénomène. L'emploi d'une loi gaussienne permet de rendre compte qualitativement d'un mode d'évolution – amorçage, propagation et saturation – analogue à celui de la réaction d'oxydation (Colin et Verdu [16]).

Pour résoudre l'Eq. 12, il faut préciser des conditions limites et initiales qui sont détaillées ci-dessous.

Pour t = 0, avant tout phénomène d'oxydation, $\gamma = 0$.

La condition limite (z = 0) est donnée expérimentalement par les valeurs de γ relevées au plus près de la surface de l'échantillon (voir Fig. 18), notées γ_{max}.

La Fig. 66 présente l'évolution de γ_{max} en fonction du temps de vieillissement, pour la résine TACTIX vieillie à 150°C sous air (courbe rouge) ou sous oxygène (courbe noire).

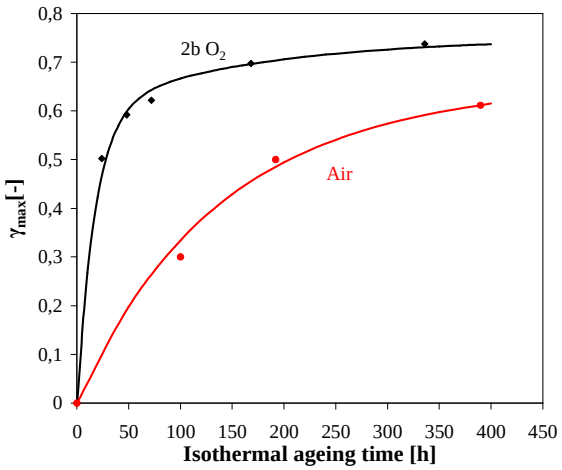

Fig. 66: Valeur à 40µm du coefficient γ en fonction de la durée d'oxydation, pour la résine TACTIX vieillie à 150°C sous air atmosphérique ou sous 2b d'O_2

Quelle que soit la pression partielle d'oxygène, les valeurs de γ_{max} expérimentales peuvent être exprimées mathématiquement par une seule expression :

$$\gamma_{\max}(150°C, p, t) = 0.75 - 0.6 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1(p)}\right) - 0.15 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2(p)}\right) \qquad \text{Eq. 14}$$

où τ_1 et τ_2 sont deux temps caractéristiques dépendant de la pression partielle d'oxygène, dont les valeurs sont recueillies dans le Tab. 5.

		Air	*2b O_2*	*Air / 2b O_2*
τ_1	[h]	130	17.5	7.33
τ_2	[h]	1200	164	7.32

Tab. 5: Valeurs des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène

Le Tab. 5 signale que les rapports $\tau_1(air)/\tau_1(2bO_2)$ et $\tau_2(air)/\tau_2(2bO_2)$ sont similaires et égaux à environ 7.3.

Les conditions limites étant dorénavant évaluées, la résolution de l'Eq. 12 est obtenue à l'aide d'un script MATLAB, utilisant la méthode "ode45" basée sur un algorithme du type Runge-Kutta explicite.

Les quatre paramètres de cette équation sont identifiés à partir des courbes expérimentales de γ et sont présentés dans le Tab. 6. Les profils numériques obtenus à partir de ces paramètres sont comparés aux points expérimentaux, respectivement, dans la Fig. 67 pour un conditionnement sous 2b O_2 et dans la Fig. 68 sous air atmosphérique.

On constate que les profils numériques suivent convenablement les mesures expérimentales, excepté dans le cas du vieillissement de 168 heures sous 2b O2.

Dans la suite de ce travail, cette loi évolutive ne sera donc utilisée que pour étudier des vieillissements sous 2 bars d'oxygène de durée inférieure à 72 heures.

		Air	*2b O_2*	*2b O_2 / Air*
κ	[µm²/h]	18	130	7.22
τ	[h^{-1}]	0.0028	0.00038	7.37
γ	[-]	0.5	0.5	1
σ_γ	[-]	0.1	0.1	1

Tab. 6: Valeurs des paramètres de la loi évolutive de γ pour un vieillissement sous air atmosphérique ou sous 2 bars d'oxygène

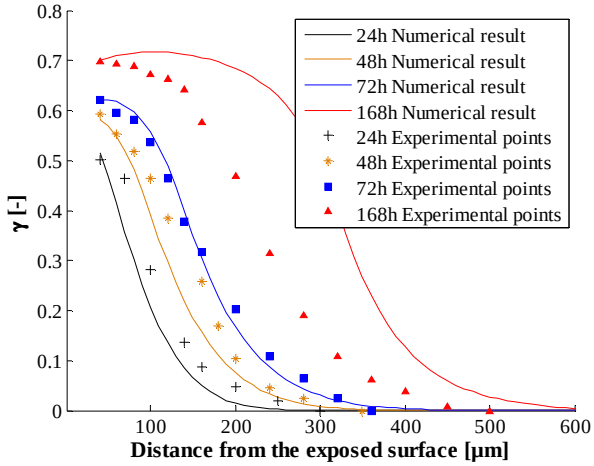

Fig. 67: Profils numériques calculés à l'aide de l'expression analytique avec deux paramètres, pour κ = 150µm²/h et τ = 0.016h^{-1}, vis-à-vis aux profils expérimentaux de γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous 2b d'O_2 à 150°C.

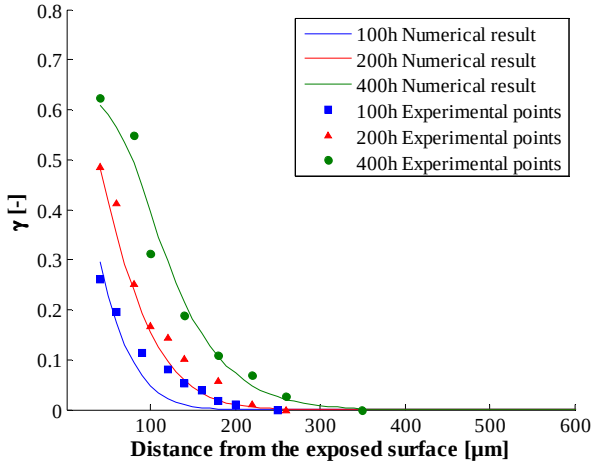

Fig. 68: Profils numériques calculés à l'aide de l'expression analytique avec deux paramètres, pour κ = 18µm²/h et τ = 0.0022h^{-1}, vis-à-vis aux profils expérimentaux de γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous air atmosphérique à 150°C.

On constate dans le Tab. 6 que les valeurs des paramètres κ et τ dépendent de la pression partielle d'oxygène; on observe une diminution importante de leurs valeurs lorsqu'on passe d'un vieillissement sous 2 bars d'oxygène à un vieillissement sous air atmosphérique. On remarque de plus que les rapports de ces deux paramètres sont très proches de 7.3. En revanche, les paramètres $\bar{\gamma}$ et σ_γ qui caractérisent la loi gaussienne semblent n'être pas influencés par la pression partielle d'oxygène.

3.2.6. Effet de la pression partielle d'oxygène sur le vieillissement thermo oxydant

D'après [2,51,69-73], les valeurs "modérées" de pression (environ 2 bars) sont appropriées pour accélérer les phénomènes thermo oxydants sans induire d'autres mécanismes parasites de dégradation. L'observation des Tab. 5 et Tab. 6 permet de constater que tous les paramètres caractéristiques des lois d'évolution de γ (à une température donnée), excepté ceux de la loi gaussienne, présentent un ratio d'environ 7.3 entre le conditionnement sous 2b d'O_2 et celui sous air atmosphérique. De ce fait on peut introduire un temps réduit de vieillissement (t*) :

$$t^* = t \cdot \lambda(p) \qquad \text{Eq. 15}$$

où $\lambda(p)$ vaut 1 pour le vieillissement sous air atmosphérique ou 7.3 pour le vieillissement sous 2 bars d'oxygène et tel que l'équation analytique de γ_{max} devient :

$$\gamma_{max}(150°C, p, t) = 0.75 - 0.6 \cdot \exp\left(-\frac{t^*}{130}\right) - 0.15 \cdot \exp\left(-\frac{t^*}{1200}\right) \qquad \text{Eq. 16}$$

La Fig. 69 montre que les valeurs expérimentales de γ_{max} tracées en fonction des temps réduits de vieillissement, se situent parfaitement le long d'une "courbe maîtresse", ce qui prouve la pertinence de cette équivalence temps-pression. A titre d'exemple, on peut prédire, à partir de cette courbe, la valeur de γ_{max} atteinte après un vieillissement de 2500 h sous air atmosphérique.

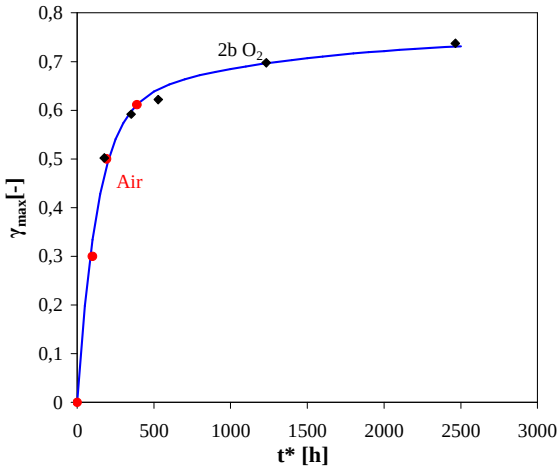

Fig. 69: "Courbe maîtresse" de vieillissement à pression atmosphérique traçant l'évolution de γ_{max} jusqu'à 2500 heures (température de vieillissement fixée à 150°C)

4. Loi de comportement local du polymère vierge et oxydé

Dorénavant, les essais expérimentaux et les calculs numériques seront conduits uniquement pour la caractérisation du comportement mécanique local de la seule résine TACTIX.

4.1. Présentation de la technique

Dans le but de caractériser le comportement local d'un polymère époxy, une nouvelle démarche numérique/expérimentale a été mise en place. Cette démarche se base sur l'utilisation et l'analyse conjointes de mesures issues d'essais d'Ultra Micro Indentation instrumentée (UMI) et du suivi des empreintes d'indentation par Microscopie Confocale Interférométrique (MCI).

Pour commencer, un essai d'UMI est réalisé sur la surface de l'échantillon étudié et la courbe d'indentation correspondante est enregistrée (Fig. 70a). Une fois enlevée la charge, une empreinte résiduelle est observée, dont les dimensions dépendent fortement du cahier de charge de l'essai d'UMI et de l'état de vieillissement local du polymère. Cette empreinte est, ensuite, mesurée à l'aide de la MCI à des intervalles de temps réguliers, entre 10 minutes et 3 mois après l'essai d'indentation, de façon à mettre en évidence ses changements de forme et de profondeur. La MCI fournit une reconstruction 3D de l'empreinte (Fig. 70b, c, d), qui peut être aussi exploitée en se focalisant plutôt sur l'évolution dans le temps d'un profil (Fig. 70e) ou d'un point particulier (Fig. 70f).

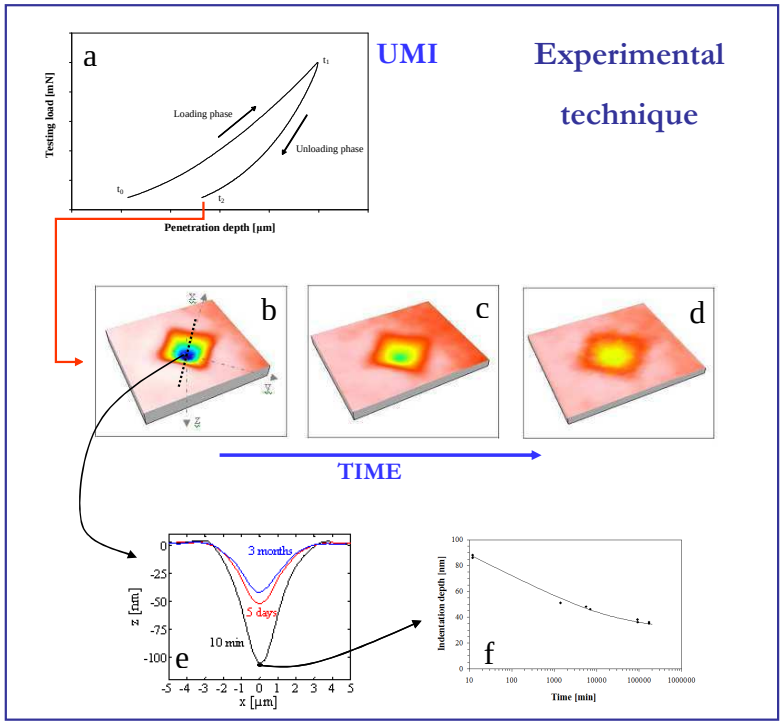

Fig. 70: Technique expérimentale

Cette technique expérimentale, basée sur le couplage d'essais d'UMI avec des mesures de MCI, est fortement innovante. Les deux essais fournissent des informations complémentaires sur le comportement mécanique local du polymère, dans le sens où l'UMI révèle le comportement du matériau dans les temps courts, alors que la MCI ajoute des informations concernant le comportement dans les temps longs. L'analyse des résultats expérimentaux conduit alors à préciser les ingrédients nécessaires à la construction d'une loi constitutive du polymère vierge et vieilli. L'identification de cette loi de comportement est, ensuite, effectuée en suivant la démarche numérique/expérimentale illustrée en Fig. 71 et composée de cinq phases :

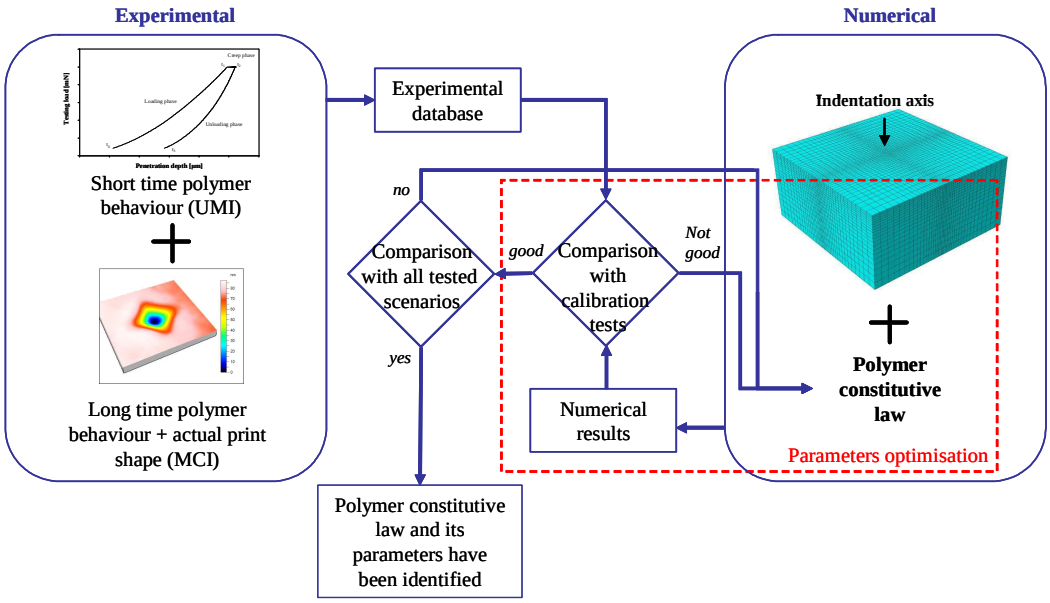

Fig. 71: Démarche numérique/expérimentale pour l'identification de la loi de comportement du polymère à l'aide d'essais locaux

- *Phase 1 : Développement d'une base de données expérimentales.* A l'aide de la technique expérimentale présentée en Fig. 70, une base de données – décrivant le comportement du polymère à cette échelle très locale – a été créée. La donnée principale de l'UMI est constituée par la courbe charge/enfoncement. En revanche, par MCI on a une mesure quantitative des empreintes d'indentation, aussi bien en terme de forme que de taille.
- *Phase 2 : Développement d'une loi constitutive et mise en place du modèle numérique associé.*. Le polymère a été discrétisé dans un modèle 3D ABAQUS [86] avec 32000 éléments cubiques à intégration réduite et sa loi de comportement a été introduite par l'intermédiaire d'une sub-routine USDFLD écrite en langage FORTRAN.

- *Phase 3 : Identification des paramètres de la loi de comportement par comparaison numérique/expérimentale.* Les paramètres de la loi de comportement ont été identifiés à l'aide d'un logiciel de recalage, minimisant l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe numérique issue de la simulation. Dans cette phase un seul jeu de résultats expérimentaux est utilisé, issus de :
    - un essai avec une charge maximale de 5 mN atteinte en 20 secondes et fluage de 20 secondes entre le chargement et la décharge ;
    - le suivi de l'empreinte jusqu'à 600.000 secondes (~7 jours).
- *Phase 4 : Validation du modèle par rapport aux autres résultats expérimentaux.* L'UMI nous permet d'étudier le polymère avec différents types de chargement de manière à révéler différents aspects de son comportement mécanique. Dans cette phase, on vérifie si les simulations sont en bon accord ou pas avec tous les résultats composant la base de données expérimentales, aussi bien en terme de courbes d'indentation (et donc dans les temps courts) qu'en terme de formes et tailles de l'empreinte (temps longs). Le but est de mettre en évidence les faiblesses de la loi testée et d'en suggérer des modifications. Cela conduit à modifier éventuellement le modèle du matériau à la phase 2 et à partir de cette phase la démarche redémarrera.
- *Phase 5 : Effets de la thermo oxydation sur la loi constitutive.* Pour tracer l'évolution des propriétés du polymère en fonction du degré d'oxydation, on utilise les résultats d'UMI et de MCI obtenus sur des échantillons vieillis. On suppose que seuls les paramètres de la loi constitutive varient avec le niveau d'oxydation. Il ne reste, donc, qu'à re-identifier les différents jeux de paramètres à l'aide de l'algorithme d'identification.

4.2.Etude expérimentale du comportement local du polymère vierge

Des essais d'indentation ont été, d'abord, conduits sans prendre en compte la phase de fluage et la charge maximale de 5 mN a été atteinte en 20 secondes. La Fig. 72 montre les courbes d'indentation pour l'état vierge de la résine TACTIX : 15 courbes ont été superposées, révélant que les propriétés initiales (état vierge) de la résine sont homogènes. La dispersion est très faible : l'enfoncement à la charge maximale a un écart type d'environ 0.015 µm (pour une valeur moyenne d'environ 1µm), démontrant que les essais d'UMI sont très reproductibles.

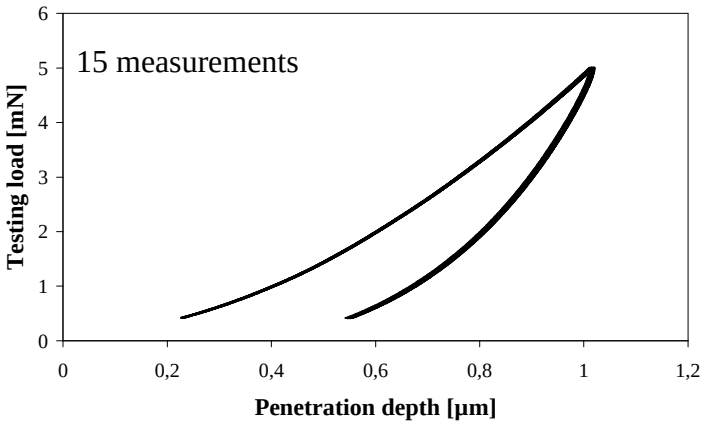

Fig. 72: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge : 15 courbes d'indentation sont superposées.

En imposant toujours la même charge maximale de 5mN, les Fig. 73 et Fig. 74 présentent, respectivement, les courbes d'indentation obtenues avec différentes vitesses de chargement (de 0.12 à 0.25 mN/s) et avec différentes durées de maintien de la charge maximale (de 20s à 60s).

Les Fig. 73 et Fig. 74 suggèrent que, dans les gammes explorées, la vitesse de chargement n'influence pas la courbe d'indentation, tandis que la durée de la phase de fluage a un effet significatif sur l'enfoncement : par exemple, après 60s de maintien de la charge l'enfoncement augmente de 7% (en passant de 0.991µm à 1.058µm).

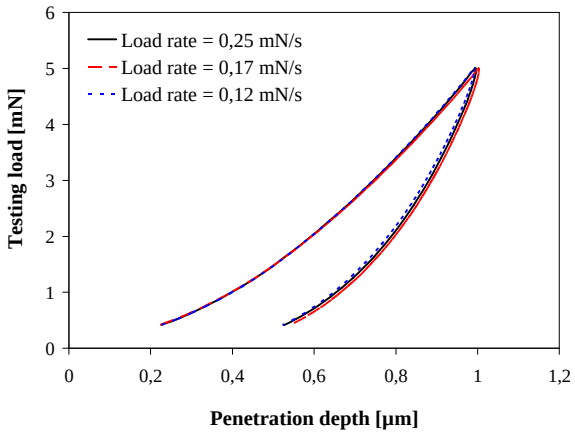

Fig. 73: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge avec différentes vitesses de chargement

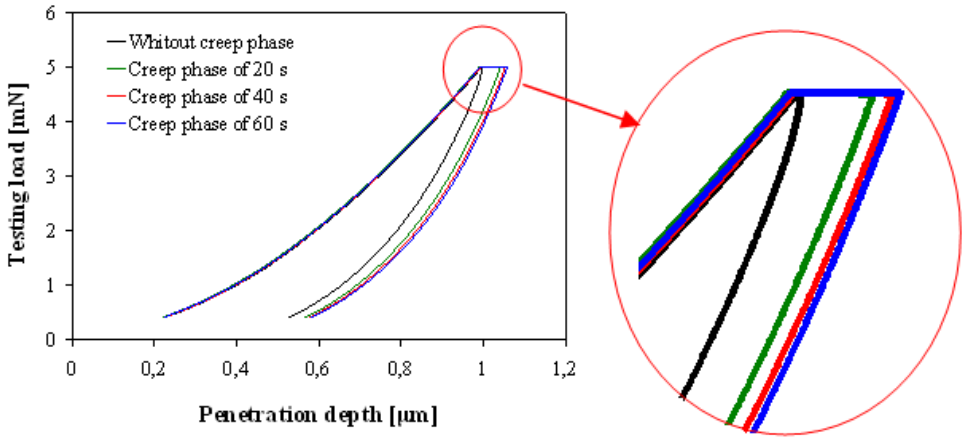

Fig. 74: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge avec différentes durées de maintien de la charge maximale

Pour mieux caractériser le comportement du polymère, un essai d'indentation "progressive" a été mis en place. Pendant l'essai, la charge d'indentation varie dans le temps de manière à prévoir des parcours de chargement/décharge progressifs, avec des charges maximales entre 1mN et 5mN (Fig. 75).

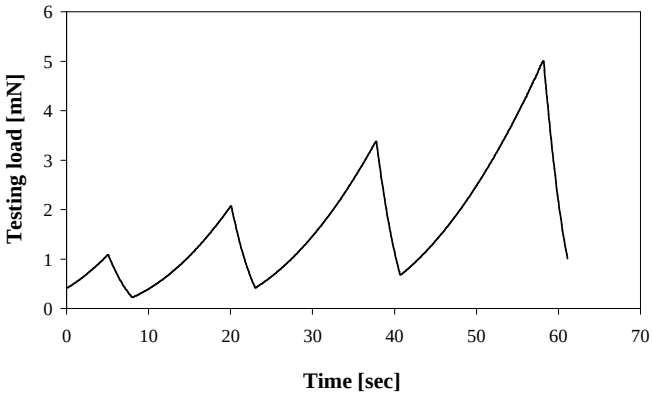

Fig. 75: Cahier de charge pour l'essai d'indentation "progressive"

La Fig. 76 compare la courbe d'indentation "progressive" à celle d'indentation "monotone". Le comportement global est similaire et l'enfoncement à la charge maximale est environ le même.

En plus, la présence des boucles - correspondant aux cycles de chargement/décharge - est symptôme d'un comportement visqueux du polymère dans les temps courts.

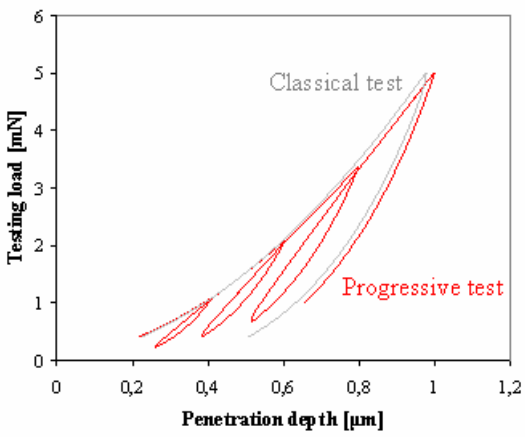

Fig. 76: Comparaison de la courbe d'indentation progressive (courbe rouge) avec celle « monotone » (courbe grise)

Parallèlement, trois essais indépendants, sur trois échantillons différents, ont été effectués dans le but de vérifier la reproductibilité des mesures : pour l'enfoncement à la charge maximale on trouve un écart type de 0.03µm, valeur proche de celle calculée pour l'essai d'indentation "monotone".

La Fig. 77 montre les modules EIT mesurés pendant les quatre décharges de l'essai d'indentation "progressive" - donc à chaque boucle - en fonction des charges maximales des boucles. L'EIT diminue lorsque la charge augmente, ce qui évoque un adoucissement du matériau pendant l'essai. Il passe d'environ 3500MPa à la première boucle (charge maximale 1mN) à environ 3200MPa à la dernière (charge maximale 5mN). Cette valeur finale se rapproche beaucoup de la valeur d'EIT calculée à l'aide de l'essai d'indentation "monotone" (voir Fig. 56a).

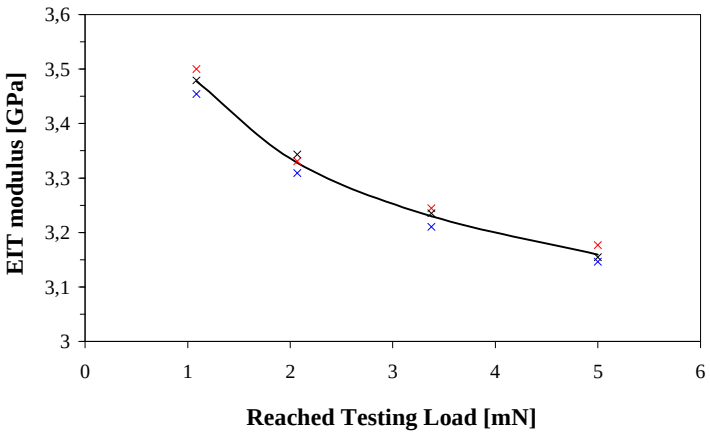

Fig. 77: Evolution du module EIT pendant un essai d'indentation "progressive"

Comme annoncé précédemment, la forme de l'empreinte peut être mesurée, à des intervalles réguliers de temps entre 10 minutes et quelque mois dès la fin de l'essai d'indentation, par l'intermédiaire de la Microscopie Confocale Interférométrique (MCI). Cet outil nous permettra de caractériser le comportement mécanique local du polymère à des échelles de temps plus longues et, donc, de compléter la base de données expérimentales indispensable pour le développement d'une loi constitutive.

La Fig. 78 illustre une reconstruction 2D (a) et 3D (b) par MCI de la surface d'un échantillon de résine vierge environ 10 minutes après l'essai d'indentation, obtenue avec un grossissement convenable (50x optique). Quatre empreintes sont visibles, toutes obtenues à l'aide d'un essai d'indentation où la phase de fluage a été négligée et la charge maximale de 5 mN a été atteinte en 20 secondes.

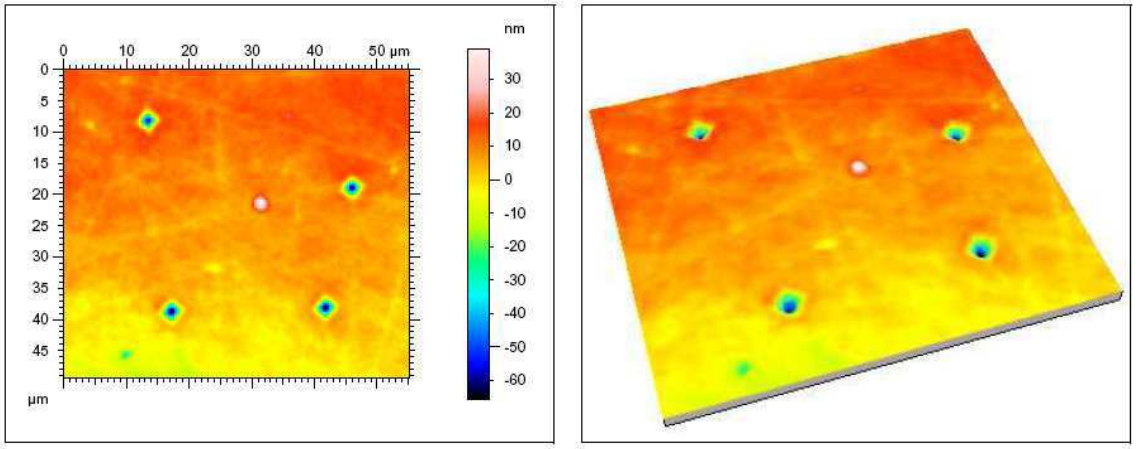

Fig. 78: Image à la MCI de la surface d'un échantillon de résine vierge

La Fig. 79 montre l'évolution de la morphologie d'une empreinte d'indentation sur la surface du polymère. Les Fig. 79a, b et c illustrent respectivement la forme de l'empreinte 3D à environ 10 minutes, 5 jours et 3 mois après l'essai d'indentation. A partir des images 3D, les profils d'indentation le long de directions appropriées peuvent être récupérés (Fig. 79d) et leur évolution peut être caractérisée en fonction du temps.

La Fig. 79d montre que :

- la forme de l'empreinte est raisonnablement lisse;
- l'enfoncement maximal diminue avec le temps, en passant d'environ 85 nm (10 minutes après l'essai d'indentation) à environ 42 nm (après 3 mois).

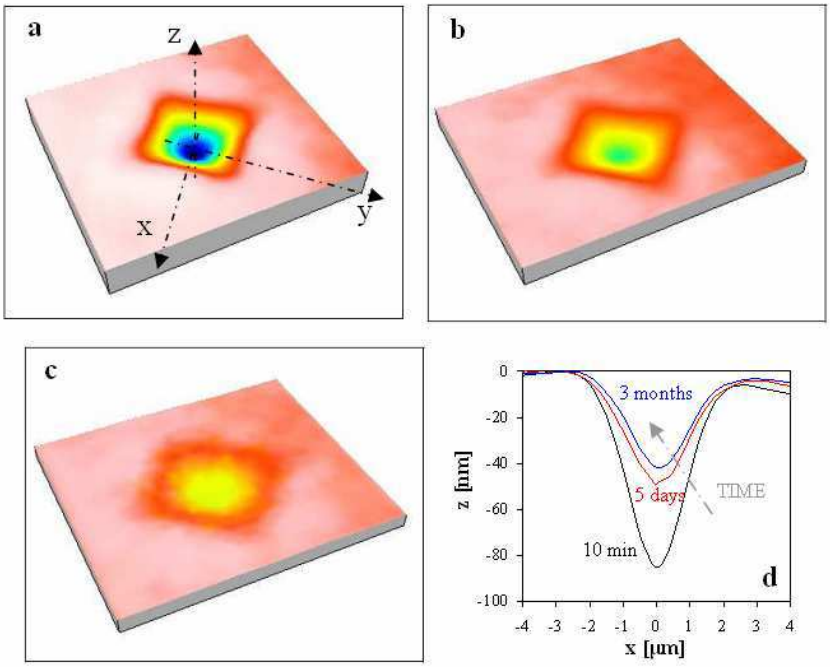

Fig. 79: Images par MCI d'une empreinte sur la surface d'un échantillon vierge (a) 10 minutes, (b) 5 jours et (c) 3 mois après l'essai d'indentation. (d) Evolution d'un profil de l'empreinte au cours du temps.

L'évolution de l'enfoncement maximal en fonction du temps est illustrée en Fig. 80 : une diminution continue est remarquée, indiquant une recouvrance (relaxation) dans les temps longs. L'enfoncement maximal, soit à la pointe de l'empreinte, a en 3 mois diminué de plus de 50% et la recouvrance de l'empreinte semble continuer. Donc, il est légitime de s'interroger sur l'existence, ou non, d'un état complètement relaxé.

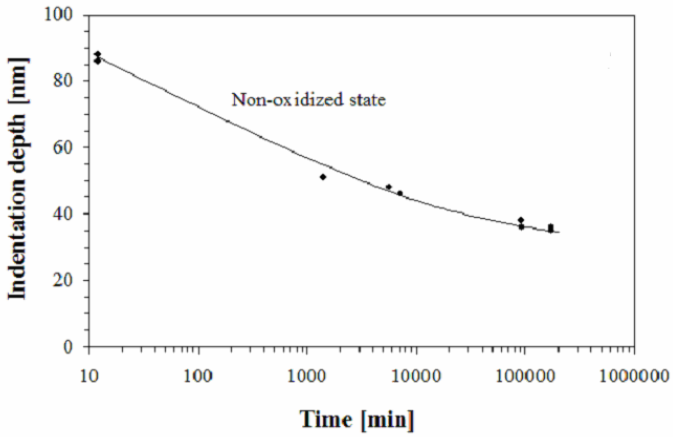

Fig. 80: Recouvrance des empreintes d'indentation

Dans ce cadre, en supposant que le processus de recouvrance soit activé et accéléré par un couple convenable de température et temps de relaxation, un échantillon a été placé dans une

étuve à 150°C (100°C au-dessous de la température de transition vitreuse du matériau) sous vide. Ensuite, sa surface a été re-observée par MCI à température ambiante après, environ, 10 minutes de maintien à 150°C. La température et la durée de cet essai ont été choisies de façon à empêcher le réarrangement de la structure moléculaire qui se produit au voisinage de la T_g et les mécanismes complémentaires de vieillissement physique. De plus, le traitement a été conduit sous vide pour inhiber la thermo oxydation. La Fig. 81 présente le résultat : on voit les empreintes disparaître, alors que les rayures du polissage et les défauts superficiels restent toujours visibles.

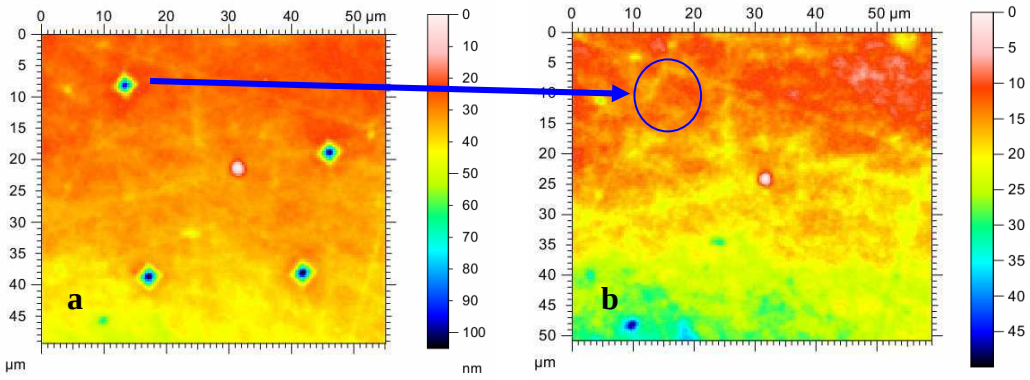

Fig. 81: Image à la MCI de la surface d'un échantillon de résine TACTIX après l'essai d'indentation (à gauche) et après 10 minutes de permanence à 150°C sous vide (à droite)

Le même comportement a été observé pour des températures inférieures à 150°C, qui ont nécessité des temps plus longs pour la complète recouvrance des empreintes. Il s'avère, donc, que l'essai d'indentation - au moins pour le niveau de charge maximal retenu - n'engendre pas des déformations *permanentes* dans le matériau.

Les principales observations de cette étude expérimentale sont résumées ci-dessous :

- un comportement visqueux à été noté tant dans les temps courts – où deux indices importants sont la formation de boucles pendant l'essai d'indentation progressive (Fig. 76) et l'évolution de l'enfoncement pendant la phase de maintien de la charge maximale (Fig. 74) – et dans les temps longs – où la recouvrance est toujours active après 3 mois (Fig. 80);
- un comportement adoucissant du polymère est suggéré par l'essai d'indentation progressive (Fig. 77);
- le processus de relaxation mène à la complète recouvrance des empreintes d'indentation, témoignant l'absence de déformations permanentes (Fig. 81).

A cause de la complexité des résultats expérimentaux, le développement d'un modèle numérique est essentiel pour donner une interprétation correcte du comportement local manifesté par le polymère vierge.

4.3.Développement d'une loi constitutive locale pour le polymère vierge

4.3.1. Bibliographie sur la modélisation du comportement local du polymère par l'intermédiaire d'essais d'indentation

De nombreuses études ont été réalisées dans le but de modéliser le comportement mécanique des polymères à partir d'essais d'indentation. En fonction de la nature du polymère, plusieurs modèles élasto-viscoplastiques ou viscoélastiques ont été proposés [78-85]. Dans Kermouche et al. [78] différentes géométries de l'indenteur et différents niveaux de charge ont été envisagés dans le but d'identifier une première approximation de la courbe « contrainte vs déformation » de trois types de polymère (PMMA, PS et PC). Dans ce cas, le comportement a été décrit par la loi de G'Sell – Jonas [87]. Un modèle 2D axisymétrique a été développé en supposant nul le frottement entre le diamant et la surface de l'échantillon et en supposant l'indenteur parfaitement rigide. En revanche, Rauchs et al. [79,80] ont étudié des matériaux caoutchoutiques par l'intermédiaire d'un indenteur sphérique. L'hyperélasticité est sans doute le comportement prédominant, modélisée en utilisant le potentiel de Mooney-Rivlin. Le comportement visqueux n'a pas été négligé et il a été pris en compte en suivant le modèle de Zener : un élément de Maxwell en parallèle avec un ressort (model A dans Huber et Tsakmaksi [88]). Les auteurs ont choisi, encore une fois, de modéliser l'essai d'indentation avec un modèle 2D axisymétrique mais - à différence de Kermouche et al. [78] - l'indenteur a été modélisé comme déformable. Cette particularité permet de trouver une solution numérique plus rapidement quand la simulation est pilotée en force. Simultanément, une autre étude intéressante a été proposée par van Breemen et al. [81]. Les comportements de deux polymères (PMMA et PC) ont été investigués à l'aide d'un micro-indenteur avec la pointe plate. La loi de comportement proposée est de type élasto-viscoplastique. Elle est basée sur le « model compressible de Leonov » [82-84,89] et modifiée pour prendre en compte la dépendance de la contrainte à la vitesse de déformation. Les simulations sont toujours conduites avec un modèle 2D axisymétrique sans frottement et avec un indenteur numérique théoriquement impénétrable.

A l'échelle macroscopique, d'autres importantes contributions arrivent de Arruda et Boyce [90-93], Karra et Rajagopal [94,95], DeSimone et al. [96] et Simo [97], qui ont proposé des

lois de comportement du polymère sans passer directement par l'essai d'indentation. Arruda et Boyce [91] ont étudié le comportement du PMMA et du PC aux grandes déformations, alors que Karra et Rajagopal [94] ont focalisé leurs études sur la viscoélasticité de résines polyimides tel que la PMR-15 et la HFPE-II-52. Dans Tvergaard et Needleman [98] et dans Lindgreen et al. [99], le modèle élasto-viscoplastique développé par Boyce et ses co-auteurs - voir par exemple [90,92,93] - a été fructueusement utilisé pour modéliser deux essais macroscopiques: le test Izod avec échantillons de géométries différentes et le développement des "neck" dans des tubes de polymère soumis à une pression interne.

DeSimone et al. [96] et Simo [97] se sont intéressés au comportement adoucissant des matériaux caoutchoutiques (effet Mullins). En particulier, dans DeSimone et al. [96], un lien entre la variation du module élastique et une variable interne d'endommagement – dépendant uniquement de la déformation – a été établi. Dans ce modèle le module élastique varie d'une valeur initiale (variable d'endommagement égal 0) à une valeur plus faible mais non – nulle (variable d'endommagement égal 1).

Dans [30] il a été montré que la relaxation d'un polymère époxy, à l'échelle macroscopique, peut être modélisé par l'intermédiaire de la Thermodynamique des Processus Irréversibles appartenant à la théorie des fluctuations de Prigogine [100]. Le point de départ est la définition d'un potentiel thermodynamique, à partir duquel on peut déduire les lois d'état, et la définition d'un potentiel de dissipation, utilisé pour décrire l'évolution des variables d'état. Ces auteurs ont, ensuite, validé la loi constitutive à l'aide d'une comparaison avec des essais expérimentaux macroscopiques de relaxation.

Les études présentées montrent que le comportement du polymère dépend de l'échelle observée : une seule loi constitutive n'est pas capable de reproduire le comportement du polymère à l'échelle macroscopique (traction ou compression classiques) et à l'échelle locale de l'essai d'indentation (microscopique) [79,81,101].

Une investigation plus approfondie a récemment été lancée pour essayer de comprendre et clarifier les raisons conduisant les différents modèles à reproduire le comportement du polymère plutôt à une échelle qu'à l'autre. Par exemple, Tvergaard et Needleman ont employé le modèle élasto-viscoplastique de Boyce pour simuler des essais d'indentation de polymères [76] : les simulations ont été comparées avec les prédictions du modèle de "expanding spherical cavity" (voir [102,103]). Toutefois, aucune comparaison avec des essais expérimentaux n'a été fournie.

La revue bibliographique - montrant qu'une large gamme de modèles numériques pour les polymères est disponible - révèle que certains points dans ce domaine de recherche doivent être explorés plus en détail. En particulier :

- étant donné que les polymères exhibent des comportements différents en fonction de l'échelle de l'essai, les lois constitutives développés à une échelle donnée ne sont pas bonnes pour reproduire le comportement mécanique à une autre échelle;
- les modèles numériques sont généralement élaborés en prenant en compte la courbe charge vs déplacement seulement, ce qui pourrait être une trop grande simplification vu le champ de déformation complexe se développant au cours de l'essai d'indentation;
- l'emploi d'essai d'indentation classique, dont la durée typique est de l'ordre de quelques minutes, ne donne pas d'informations sur la réponse du matériau dans les temps longs de relaxation ou sur la recouvrance des empreintes.

4.3.2. Cadre de la modélisation

Le développement suivant se place dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [100], et des mécanismes physiques internes décrits par des variables internes. On envisage un état hors équilibre transitoire et tendant vers un état relaxé, représentant l'équilibre du matériau, dont on suppose l'existence. Le retour à l'équilibre est vu à travers une compétition de mécanismes élémentaires, décrits par des variables internes auxquelles sont associés des temps caractéristiques propres. Bien que le système soit hors équilibre, chaque unité de volume élémentaire peut être considérée comme approximativement en équilibre du point de vue thermodynamique, permettant de définir pour chaque instant un potentiel thermodynamique et un potentiel de dissipation.

L'énergie spécifique d'Helmholtz (ψ), représentant dans ce contexte le potentiel thermodynamique, est définie en fonction des variables d'état (V_e), des variables internes (V_i) et, dans le cas plus général, de la température (T) :

$$\psi = \psi\ (V_e, V_i, T) \qquad \text{Eq. 17}$$

A partir de l'expression de ce potentiel, l'on peut naturellement écrire les lois d'état :

$$F_e = \partial(\rho\psi)/\partial(V_e)$$
$$F_i = \partial(\rho\psi)/\partial(V_i) \qquad \text{Eq. 18}$$

F_e et F_i sont les forces thermodynamiques associées, respectivement, aux variables d'état et aux variables internes, qu'on considère s'annuler lorsque l'état relaxé est atteint.

Une forme du potentiel thermodynamique ψ doit, donc, être proposée. En considérant une expression quadratique, convexe par rapport aux variables d'état et aux variables internes, et concave par rapport à la température, les conditions de stabilité thermodynamique sont vérifiées à priori. De plus, la forme quadratique de ψ permet de coupler les variables d'état et les variables internes entre elles, mais dans cette étude aucun couplage n'a été formulé explicitement. D'autre part, dans le potentiel thermodynamique les termes liés aux variables internes peuvent se présenter aussi sous forme "non quadratique" (par exemple, le terme associé à la plasticité du matériau), nécessitant une analyse approfondie des conditions de stabilité, notamment par rapport à l'évolution de chaque variable interne [104].

Pour définir l'évolution de chaque variable d'état, ou interne, il faut d'abord expliciter le comportement dissipatif du matériau. D'après [30], dans l'équation de la variation d'entropie du volume élémentaire on peut faire apparaître deux termes, l'un d'échange avec l'extérieur et l'autre de production interne (strictement positif). Le terme de production interne conduit à la définition de la dissipation du système thermodynamique :

$$\rho\Phi = \sum F_i \, (\mathrm{d}V_i / \mathrm{d}t) + \sum F_e \, (\mathrm{d}V_e / \mathrm{d}t) - J_S \, \mathrm{grad}\, T \qquad \text{Eq. 19}$$

où ρ est la masse volumique et J_S la variable flux associée à la température.

Sous cette forme, un potentiel de dissipation (D) peut être défini. Encore une fois, en supposant D quadratique, positif, nul à l'origine, continu et convexe par rapport aux variables flux (par exemple, J_S), le deuxième principe de la thermodynamique est vérifié à priori. Egalement, on peut définir le potentiel dual de dissipation (D^*), obtenu par la transformation de Legendre-Frechel de D :

$$D^* = D^*(F_e, F_i, T) \qquad \text{Eq. 20}$$

Cette formulation du potentiel de dissipation est plus intéressante, puisque elle permet d'écrire les lois complémentaires d'évolution en fonction des forces thermodynamiques :

$$\partial V_i / \partial t = \partial D^* / \partial(\rho^{-1} F_i) \qquad \text{Eq. 21}$$

Dans cette étude, tous les processus conduisant le système à l'équilibre seront considérés comme linéaires et, enfin, nous supposons qu'à l'instant initial de l'essai le matériau est en équilibre et que son évolution est due uniquement aux perturbations imposées durant l'essai.

4.3.3. Loi viscoélastique

Le point de départ, pour le développement de la loi de comportement de la résine TACTIX, est l'approche thermodynamique proposée dans [30]. Dans ce paragraphe, seulement les aspects principaux de ce développement sont présentés, pour plus de détails on renvoie donc à [30].

Dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, un état d'équilibre du système est supposé exister (état relaxé). Quand le système est déplacé de sa position d'équilibre à travers une perturbation externe, il revient à l'équilibre via une série de mécanismes élémentaires (soit des mouvements des chaînes macromoléculaires), qui sont représentés par j variables internes généralisées z_j. A chaque variable interne est associé un temps caractéristique τ_j. En accord avec la décomposition des déformations et des contraintes en partie sphérique et déviatorique, on introduit deux variables internes : une variable interne scalaire associée à la partie sphérique du tenseur de déformation, $z^{tr\,\boldsymbol{E}j}$, et une autre variable interne tensorielle associée à la partie déviatorique du tenseur de déformation, $\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj}$. Nous ferons l'hypothèse que chaque variable interne a une valeur à l'équilibre définie uniquement à partir de la valeur prise par la variable d'état correspondante. Ainsi, les variations des variables internes à l'équilibre ($z_\infty^{\,tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\mathbf{Z}_\infty^{\,\boldsymbol{E}dj}$) sont corrélées aux variations des variables d'état à l'aide de rigidités généralisées ($\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\beta^{\boldsymbol{E}dj}$).

$$\mathrm{d}z_\infty^{\,tr\,\boldsymbol{E}j} = \beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}\,\mathrm{d}(\mathrm{tr}\mathbf{E})$$
$$\mathrm{d}\mathbf{Z}_\infty^{\,\boldsymbol{E}dj} = \beta^{\boldsymbol{E}dj}\,\mathrm{d}(\mathbf{E}^{\mathrm{d}}) \qquad \text{Eq. 22}$$

D'après le paragraphe IV.4.3.2, l'énergie spécifique d'Helmholtz, ψ, représente le potentiel thermodynamique et sa forme est supposée être quadratique par rapport aux variables d'état et aux variables internes, mais concave par rapport à la température. Toutefois, pour simplifier les calculs, la dépendance à la température ne sera pas explicitée : condition isotherme.

Le potentiel thermodynamique a, donc, la forme suivante :

$$\psi = \psi\,(\mathrm{tr}\mathbf{E}, \mathbf{E}^{\mathrm{d}}, z^{tr\,\boldsymbol{E}j}, \mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj}) \qquad \text{Eq. 23}$$

et, explicitement,

$$\rho\psi = 3/2\ K_\infty(\mathrm{tr}\mathbf{E})^2 + G_\infty\ (\mathbf{E}^\mathrm{d} : \mathbf{E}^\mathrm{d}) + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj})^2$$

Eq. 24

où K_∞, G_∞, $z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj}$ sont respectivement les valeurs relaxées du module d'élasticité volumique, du module de cisaillement et des variables internes. K_j et G_j sont les modules généralisés liés aux fluctuations de la position d'équilibre de type viscoélastique.
Les forces thermodynamiques associées aux variables d'état et internes sont :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = \partial(\rho\psi)/\partial(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + \partial(\rho\psi)/\partial(z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j}) \cdot \partial(z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j})/\partial(\mathrm{tr}\mathbf{E}) = 3\ K_\infty(\mathrm{tr}\mathbf{E}) - \sum_{j=1}^{n} 3\ K_j\ \beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}\ (z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j})$$

$$\mathbf{S}^\mathrm{d} = \partial(\rho\psi)/\partial(\mathbf{E}^\mathrm{d}) + \partial(\rho\psi)/\partial(\mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj}) \cdot \partial(\mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj})/\partial(\mathbf{E}^\mathrm{d}) = 2\ G_\infty\ \mathbf{E}^\mathrm{d} - \sum_{j=1}^{m} 2\ G_j\ \beta^{\boldsymbol{E}dj}\ (\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj})$$

$$A^{tr\,\boldsymbol{E}j} = \partial(\rho\psi)/\partial(z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j}) = 3\ K_j\ (z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j})$$

$$\mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj} = \partial(\rho\psi)/\partial(\mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj}) = 2\ G_j\ (\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj})$$

Eq. 25

où $A^{tr\ \boldsymbol{E}j}$ et $\mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}$ peuvent être vues comme les forces thermodynamiques associées aux respectives variables internes.
On considère dans l'expression de la dissipation thermodynamiques Φ et dans le potentiel dual de dissipation D^* seulement les termes associés aux fluctuations de la position d'équilibre de type viscoélastique :

$$\rho\Phi = \sum_{j=1}^{n} A^{tr\,\boldsymbol{E}j}\ (\mathrm{d}z^{tr\,\boldsymbol{E}j}/\mathrm{d}t) + \sum_{j=1}^{m} \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj} : (\mathrm{d}\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj}/\mathrm{d}t)$$

Eq. 26

$$D^* = 1/2 \sum_{j=1}^{n} B_{tr\,\boldsymbol{E}j}\ (\rho^{-1}\ A^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + 1/2 \sum_{j=1}^{m} (\rho^{-1}\ \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}) : \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{E}dj} : (\rho^{-1}\ \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj})$$

Eq. 27

où $B_{tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{E}dj}$ sont les coefficients associés aux phénomènes de relaxation.
Les équations d'état (Eq. 25) et le potentiel de dissipation (Eq. 27) peuvent être combinées pour obtenir l'évolution des variables internes, $z^{tr\ \boldsymbol{E}j}$ et $\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj}$, à partir des valeurs correspondantes d'équilibre, $z_\infty{}^{tr\,\boldsymbol{E}j}$ and $\mathbf{Z}_\infty{}^{\boldsymbol{E}dj}$, par l'intermédiaire de l'équation de relaxation :

$$(dz^{tr\,\boldsymbol{Ej}}/dt) = (\tau^{tr\,\boldsymbol{Ej}})^{-1}\,(z^{tr\,\boldsymbol{Ej}} - z_{\infty}{}^{tr\,\boldsymbol{Ej}})$$
$$(d\mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}}/dt) = (\mathrm{T}^{\boldsymbol{Edj}})^{-1}\,(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}} - \mathbf{Z}_{\infty}{}^{\boldsymbol{Edj}}) \qquad \text{Eq. 28}$$

où $\tau^{tr\,\boldsymbol{Ej}}$ et $\mathrm{T}^{\boldsymbol{Edj}}$ sont les temps caractéristiques de relaxation. En recombinant l'expression des lois d'état avec l'Eqs. 22 et 28, il est possible de faire intervenir les propriétés "vitreuses" instantanées du matériau, module d'élasticité volumique et de cisaillement (K_0 et G_0) :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = 3\,K_0\,\mathrm{tr}\mathbf{E} - 3\sum_{j=1}^{n} K_j\,(\beta^{tr\,\boldsymbol{Ej}})\,z^{tr\,\boldsymbol{Ej}}$$
$$\mathbf{S}^{\mathrm{d}} = 2\,G_0\,\mathbf{E}^{\mathrm{d}} - 2\sum_{j=1}^{m} G_j\,(\beta^{\boldsymbol{Edj}})\,\mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}} \qquad \text{Eq. 29}$$

avec $K_0 = (\,K_\infty + \sum_{j=1}^{n} K_j\,(\beta^{tr\,\boldsymbol{Ej}})^2\,)$ et $G_0 = (\,G_\infty + \sum_{j=1}^{m} G_j\,(\beta^{\boldsymbol{Edj}})^2\,)$.

Les paramètres du modèle à identifier sont, donc : K_0, G_0, et $\forall j$ (K_j, G_j, $\beta^{tr\,\boldsymbol{Ej}}$, $\beta^{\boldsymbol{Edj}}$, $\tau^{tr\,\boldsymbol{Ej}}$ et $\mathrm{T}^{\boldsymbol{Edj}}$).

Conformément à [30,105], le comportement viscoélastique a été modélisé via une série de relaxations. Par souci de simplification, nous avons supposé $K_j = G_j$, $\tau_{\mathrm{i}} = \tau^{tr\,\boldsymbol{Ej}} = \mathrm{T}^{\boldsymbol{Edj}}$, $n = m$ et les coefficient $\beta^{tr\,\boldsymbol{Ej}}$ et $\beta^{\boldsymbol{Edj}}$ égaux à 1.

D'après Cunat [105], un nombre approprié de temps de relaxation doit être pris en compte afin de représenter la réponse du matériau avec une bonne approximation. En plus, à chaque temps de relaxation caractéristique un module d'élasticité volumique relaxé et un module de cisaillement relaxé doivent être attribués. Dans le but de réduire le nombre de variables, une forme particulière peut être donnée à la courbe "modules relaxés vs temps de relaxation caractéristiques". Dans ce travail, la modélisation de cette courbe est basée sur le spectre "double box" proposé par Kovacs (Fig. 82) - déjà utilisé dans l'étude du vieillissement physique des polymères (voir Cunat [105] pour plus de détails).

Selon ce spectre empirique, deux blocs différents sont utilisés pour modéliser séparément les phénomènes de relaxation dans les temps courts et dans les temps longs. Les dimensions de chaque bloc (hauteur et largeur) donnent les poids relatifs des phénomènes de relaxation, à la fois à court et long terme, et leur impact sur le spectre de relaxation. La répartition du spectre sur les temps de relaxation peut être changée en utilisant des blocs plus larges (et moins hauts) - dans ce cas les phénomènes de relaxation sont distribués sur plusieurs décades - ou moins

larges (et plus hauts) - conduisant à des phénomènes de relaxation importants actifs seulement sur quelques décades. L'aire totale du spectre "double box" doit toujours être égale à 1.

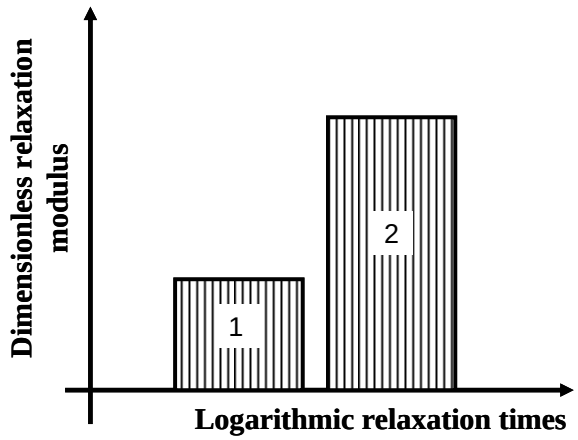

Fig. 82: Spectre empirique "double box" proposé par Kovacs [105].

Le spectre "double box" a, donc, été repris et amélioré de manière à modéliser les phénomènes de relaxation qui se produisent dans les temps courts et dans les temps longs. Un nombre total de 33 temps de relaxation caractéristiques - à partir de 1 seconde jusqu'à 100.000 secondes (qui représente environ la durée totale de l'essai), dans une échelle logarithmique - ont été sélectionnés et "groupés" dans deux blocs indépendants (bloc 1 et bloc 2 en Fig. 82). Le bloc 1, correspondant aux temps courts de relaxation, a été modélisé par une fonction constante, dont les paramètres principaux sont la valeur de module relaxé adimensionnel (P1) et le temps de relaxation limite au-delà duquel la fonction est nulle (P2). En revanche, pour les temps longs de relaxation, le bloc 2 a été modélisé par une distribution gaussienne - définie par une moyenne (P3) et un écart type (P4) - multiplié par un paramètre de correction d'intensité (P5) afin de corriger l'aire totale de la distribution gaussienne (voir Fig. 83). Puisque la somme des modules de relaxation adimensionnels doit être égale à 1 (Eq. 30), le paramètre P5 n'est pas indépendant.

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{K_j}{K_0} = \sum_{j=1}^{n} \frac{G_j}{G_0} = 1 \qquad \text{Eq. 30}$$

Quatre variables sont, donc, suffisantes à exprimer le comportement viscoélastique du polymère. En ajoutant K_0 et G_0 le nombre total de variables du modèle viscoélastique s'élève à six.

La Fig. 83 montre la composition de la série de relaxations, chaque point correspond à un temps de relaxation caractéristique logarithmique différent.

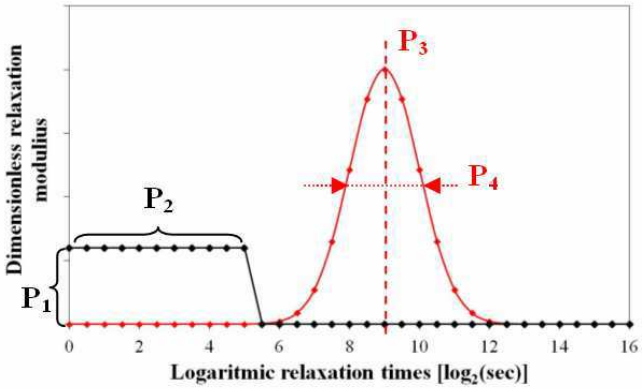

Fig. 83: Paramètres de la série de relaxations

Il faut, par contre, remarquer que l'essai d'indentation conduit à des déformations relativement élevées [76] et, qu'il faut donc utiliser une formulation adaptée à l'étude des grandes déformations :

$$\boldsymbol{\tau}^{D}(t) = \boldsymbol{\tau}_0^{D}(t) + \mathrm{SYM}\left[\int_0^{\tau} \left(\dot{G}(\tau') / G_0 \right) \mathbf{F}_t^{-1}(t-t') \cdot \boldsymbol{\tau}_0^{D}(t-t') \cdot \mathbf{F}_t(t-t')\, d\tau' \right]$$

$$\boldsymbol{\tau}^{H}(t) = \boldsymbol{\tau}_0^{H}(t) + \int_0^{\tau} \left(\dot{K}(\tau') / K_0 \right) \boldsymbol{\tau}_0^{H}(t-t')\, d\tau' \qquad \text{Eq. 31}$$

où $\boldsymbol{\tau}^{D}(t)$ et $\boldsymbol{\tau}^{H}(t)$ sont respectivement la partie déviatorique et volumétrique du tenseur de contraintes de Kirchhoff $\boldsymbol{\tau}$; $\boldsymbol{\tau}_0^{D}(t)$ et $\boldsymbol{\tau}_0^{H}(t)$ sont les termes instantanés de $\boldsymbol{\tau}$ et $\mathbf{F}$ est le gradient de déformation.

4.3.4. Méthodologie pour l'identification des paramètres de la loi constitutive

4.3.4.1. Modèle numérique

Un modèle 3D numérique a été développé dans ABAQUS [86]. Il est composé par deux parties : l'indenteur et un morceau de polymère.

Dans le but de se rapprocher des conditions réelles de l'essai d'indentation, la pointe diamantée a été dessinée à partir de la cartographie de celle qui équipe l'appareil d'indentation (Fig. 84). L'indenteur est supposé être parfaitement rigide et un point de référence a dû être défini : tous les déplacements et toutes les réactions seront calculés par

ABAQUS en ce point. Par conséquent, la simulation numérique peut être pilotée en imposant la charge – dépendant uniquement des conditions d'essai choisies – sur ce point de référence.

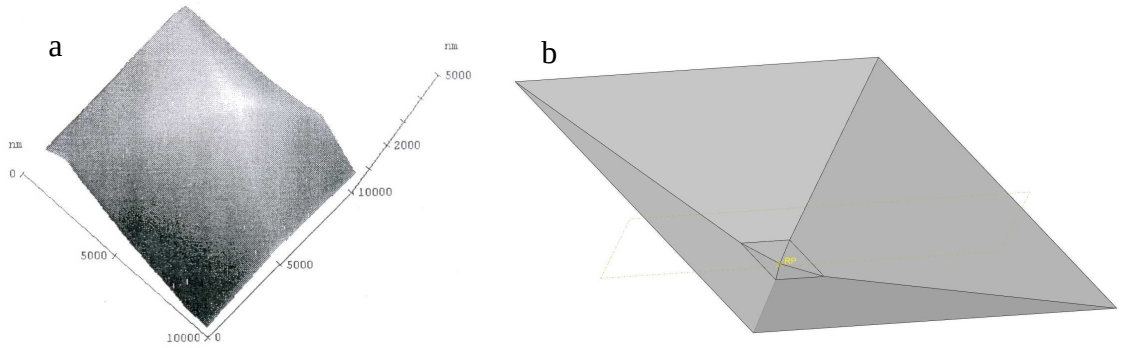

Fig. 84: (a) Cartographie du diamant. (b) Géométrie de l'indenteur dans ABAQUS.

Modéliser la forme exacte de l'indenteur permet d'avoir une forme 3D de l'empreinte à comparer avec les mesures par MCI, mais empêche l'identification de plans de symétrie. Cela impose que le polymère soit modélisé en entier, comme montré en Fig. 85, et pour le maillage 32000 éléments cubiques à intégration réduite ont été utilisés.

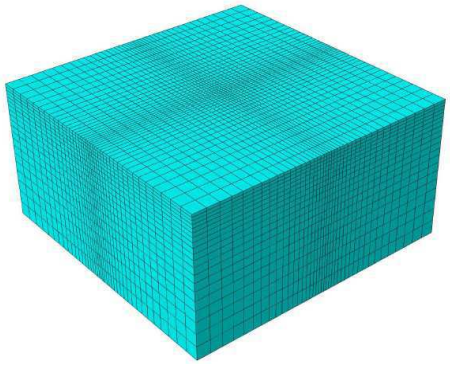

Fig. 85: Modèle ABAQUS du polymère.

Conformément à [78,79,81], aucun frottement n'a été considéré entre la surface de l'indenteur et celle de l'échantillon: cette approximation peut être discutable, mais il faut garder à l'esprit qu'une valeur expérimentale du coefficient de frottement est difficile à identifier.
Des simulations quasi-statiques à l'aide de la procédure "Visco", avec l'option "non-linear geometries" active pour prendre en compte les grandes déformations, ont été effectuées. Enfin, la loi constitutive a été introduite via une sub-routine USDFLD, écrite en langage FORTRAN.

4.3.4.2. Logiciel, algorithmes et protocole d'optimisation des paramètres de la loi constitutive

L'optimisation des paramètres de la loi de comportement a été conduite à l'aide du logiciel "open source" DAKOTA [106]. Il dispose d'une vaste librairie d'algorithmes d'identification : plusieurs méthodes sont disponibles, basées sur le calcul du gradient, sur des techniques génétiques, sur la génération aléatoire des solutions, etc.

La loi constitutive, dont on souhaite optimiser les paramètres, est assez complexe. Plusieurs paramètres sont à identifier (six minimum, voir paragraphe III.4.3.3) et la solution peut facilement présenter plusieurs minimums locaux. C'est pourquoi on a retenu de suivre un protocole d'identification composé par deux algorithmes d'optimisation de nature différente : un algorithme génétique et un algorithme basé sur le calcul du gradient. L'algorithme génétique se révèle parfait pour balayer le domaine des possibles solutions. Simultanément, avec quelques générations, il permet d'atteindre des erreurs très faibles et, dans cette circonstance, de vérifier la présence de solutions multiples. L'éventuelle présence de solutions multiples signale que les informations fournies expérimentalement ne suffisent pas à une interprétation univoque du comportement du polymère et qu'un enrichissement de la base de données expérimentales est requise. Au contraire, si tous les jeux de paramètres proposés par DAKOTA pour une même génération sont similaires, la solution optimale n'est pas lointaine. L'identification finale sera donc conduite par une méthode employant une approximation avec l'Hessien de l'algorithme de Gauss-Newton, qui avec quelques itérations identifiera le meilleur jeu de paramètres pour la loi de comportement recherchée.

Le lien entre DAKOTA et ABAQUS est schématisé en Fig. 86.

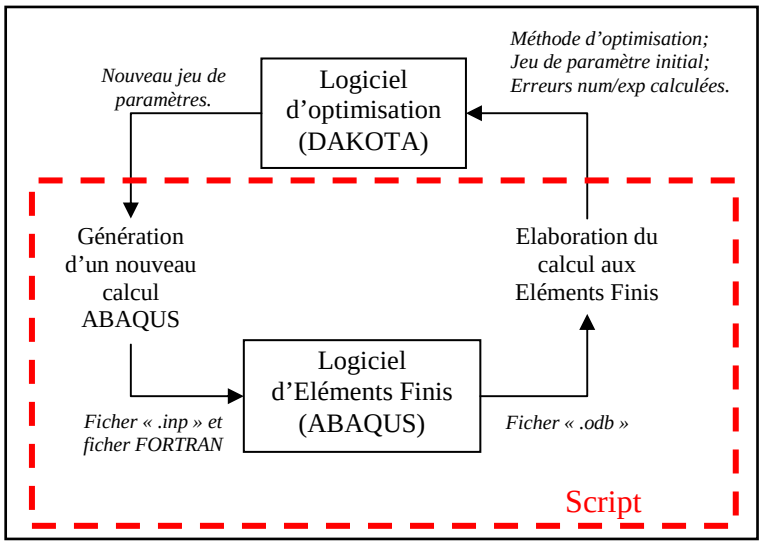

Fig. 86: Protocole de communication entre DAKOTA et ABAQUS

DAKOTA est, pour nous, une boite noire. Nous ne devons que lui fournir les données nécessaires à la solution du problème :

- algorithme d'optimisation;
- différences courbe numérique / courbe expérimentale;
- nombre et bornes des paramètres de la loi de comportement du polymère.

D'ailleurs, le seul retour de DAKOTA est un nouveau jeu de paramètres pour la loi de comportement local du polymère.

Un script PYTHON [107] a donc été développé pour gérer l'échange de données et exploite le résultat de la simulation numérique de sorte à fournir à DAKOTA l'écart entre les courbes numériques et expérimentales. Cet écart est calculé sur une quinzaine d'instants opportunément choisis afin d'avoir une bonne discrétisation des courbes d'indentation et de recouvrance.

4.3.5. Identification des paramètres de la loi viscoélastique

A l'aide de cette démarche d'optimisation conduite sur un seul jeu d'essais expérimentaux (voir paragraphe III.4.1), les valeurs des paramètres de la loi viscoélastique, présentées dans le Tab. 7, ont été obtenues.

K_0	G_0	*P1*	*P2*	*P3*	*P4*
[MPa]	[MPa]	[-]	[$\log_2$(sec)]	[$\log_2$(sec)]	[$\log_2$(sec)]
3550	1300	0.022	4	8.25	2

Tab. 7: Paramètres de la loi constitutive viscoélastique

La Fig. 87 montre que ce jeu de paramètres ne permet pas de reproduire à la fois la courbe d'indentation (Fig. 87a) et la courbe de recouvrance (Fig. 87b).

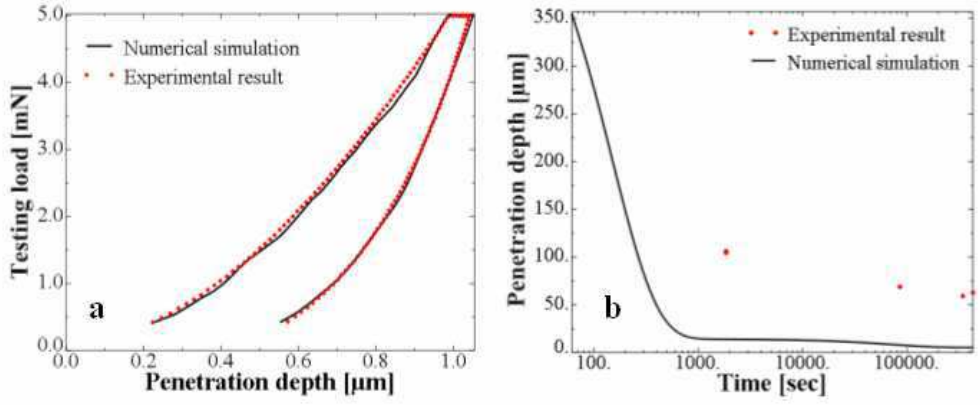

Fig. 87: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai de calibration.

Par ailleurs, le même jeu de paramètres n'est pas en mesure de reproduire la courbe d'indentation obtenue sans phase de fluage, comme illustré dans la Fig. 88.

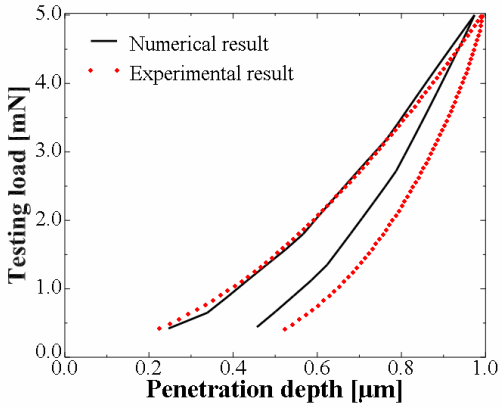

Fig. 88: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai d'indentation sans la phase de fluage.

La Fig. 89 compare la simulation numérique et le résultat expérimental de l'essai d'indentation progressive. Encore une fois, le modèle numérique n'est pas capable de reproduire le comportement expérimental du polymère. La courbe numérique suit les boucles expérimentales, mais l'enfoncement numérique augmente trop rapidement par rapport à l'expérimental : à la charge maximale (5mN) l'enfoncement est d'environ 1.06 µm, au lieu de 0.99 µm (valeur mesurée expérimentalement), soit 7% plus élevé.

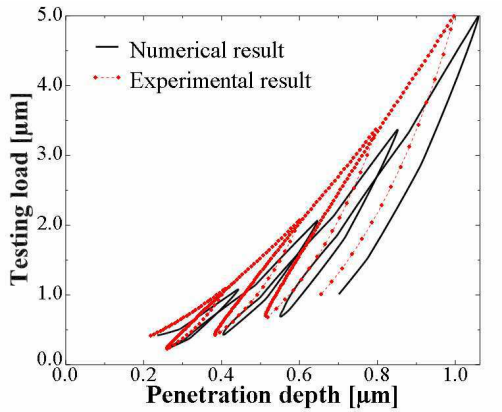

Fig. 89: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai d'indentation progressive.

On peut conclure qu'un modèle purement viscoélastique ne peut pas reproduire correctement le comportement du polymère, même lorsque l'on considère une distribution complexe des temps de relaxation. Cependant, les résultats confirment que le comportement expérimental

du polymère n'est pas trop éloigné de celui simulé à l'aide de la loi viscoélastique. Donc, afin d'améliorer le modèle, un nombre limité d'ingrédients sera ajouté.

4.3.6. Amélioration de la loi de comportement

Les conclusions du paragraphe précédent montrent, en particulier, qu'une loi viscoélastique pure ne peut pas reproduire correctement le résultat d'un essai d'indentation progressive (Fig. 89). Au cours de cet essai, on montre que le module EIT diminue en fonction de la charge appliquée (Fig. 77) le long des parcours de chargement/décharge (Fig. 75). Ce comportement est typique des matériaux caoutchoutiques et semi-cristallins à l'échelle macroscopique, et parfois associé à l'effet Mullins [96,108-110].

Afin de modéliser le comportement expérimental observé à l'échelle de l'essai de micro indentation, il semble logique de devoir considérer un adoucissement du polymère, en ajoutant une nouvelle variable interne, α, à l'énergie libre d'Helmotz. Cette variable interne décrira les effets adoucissants et représentera en quelque sorte les déformations de flexion/flambage des chaînes moléculaires entre les points de réticulation, qui se déroulent à l'échelle du volume de polymère sollicité par le diamant. Cette approche de modélisation est proche - bien que seulement théoriquement - à celle présentée par DeSimone et al. [96] pour la modélisation de l'effet Mullins dans les matériaux caoutchoutiques à l'échelle macroscopique.

D'abord, la variable interne α doit être introduite dans l'expression du potentiel thermodynamique ψ, qui se formule de cette façon :

$$\psi = \psi\,(\mathrm{tr}\mathbf{E}, \mathbf{E}^{\mathrm{d}}, z^{tr\,\boldsymbol{Ej}}, \mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}}, \alpha) \qquad \text{Eq. 32}$$

En faisant l'hypothèse que la variable d'adoucissement affecte uniquement les modules du matériau, le potentiel thermodynamique s'écrit explicitement :

$$\rho\psi = 3/2\, K_\infty^{*}(\mathrm{tr}\mathbf{E})^2 + G_\infty^{*}\,(\mathbf{E}^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}}) + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j^{*}\,(z^{tr\,\boldsymbol{Ej}} - z_\infty^{tr\,\boldsymbol{Ej}})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j^{*}\,(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}} - \mathbf{Z}_\infty^{\boldsymbol{Edj}})^2 \qquad \text{Eq. 33}$$

avec :

$K_\infty^* = (1 - \alpha)\, K_\infty$

$G_\infty^* = (1 - \alpha)\, G_\infty$

$K_j^* = (1 - \alpha)\, K_j$

$G_j^* = (1 - \alpha)\, G_j$ Eq. 34

La variable interne d'adoucissement n'étant pas quadratique dans le potentiel thermodynamique, la stabilité du système n'est pas garantie à priori et doit être vérifiée différemment. Nous avons, donc, choisi d'imposer des bornes à l'évolution de la variable interne. L'écriture du potentiel thermodynamique permet d'écrire les lois d'état, où une force thermodynamique (A^α) associée à la variable interne α a été ajoutée, formulée conformément à [30,104] :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = 3\, K_\infty^*\, (\mathrm{tr}\mathbf{E}) - \sum_{j=1}^{n} 3\, K_j^*\, \beta^{tr\,Ej}\, (z^{tr\,Ej} - z_\infty^{\,tr\,Ej})$$

$$\mathbf{S}^d = 2\, G_\infty^*\, \mathbf{E}^d - \sum_{j=1}^{m} 2\, G_j^*\, \beta^{Edj}\, (\mathbf{Z}^{Edj} - \mathbf{Z}_\infty^{Edj})$$

$$A^{tr\,Ej} = 3\, K_j^*\, (z^{tr\,Ej} - z_\infty^{\,tr\,Ej})$$

$$\mathbf{A}^{Edj} = 2\, G_j^*\, (\mathbf{Z}^{Edj} - \mathbf{Z}_\infty^{Edj})$$

$$A^\alpha = -\,\partial\rho\psi / \partial\alpha = 3/2\, K_\infty(\mathrm{tr}\mathbf{E})^2 + G_\infty(\mathbf{E}^d : \mathbf{E}^d) + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j\, (z^{tr\,Ej} - z_\infty^{\,tr\,Ej})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j\, (\mathbf{Z}^{Edj} - \mathbf{Z}_\infty^{Edj})^2$$

Eq. 35

Or, les expressions de la dissipation Φ et du potentiel de dissipation D^* doivent être modifiées afin de prendre en compte le comportement dissipatif de l'adoucissement. D'abord, conformément à l'Eq. 19 (présentée dans le paragraphe III.4.3.2), la dissipation est exprimée en ajoutant simplement le produit entre la variation dans le temps de la variable interne α et la force thermodynamique associée (A^α) :

$$\rho\Phi = \sum_{j=1}^{n} A^{tr\,Ej}\, (\mathrm{d}z^{tr\,Ej}/\mathrm{d}t) + \sum_{j=1}^{m} \mathbf{A}^{Edj} : (\mathrm{d}\mathbf{Z}^{Edj}/\mathrm{d}t) + A^\alpha\, (\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)$$ Eq. 36

Pour assurer une dissipation *non négative* et respecter, par conséquent, le deuxième principe de la thermodynamique, on suppose que chaque terme de Φ est *non négatif*. Ainsi, le terme Φ_α, qu'on vient d'ajouter à la dissipation, doit respecter l'expression suivante :

$$\rho\Phi_\alpha = A^\alpha\, (\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t) \geq 0$$ Eq. 37

La force thermodynamique A^{α} est toujours *non négative* puisque dans l'Eq. 35, K_{∞}, G_{∞}, K_j et G_j sont les modules du polymère (donc, toujours positifs) et toutes les variables d'état et internes se présentent sous forme quadratique. D'après l'Eq. 37, la variable interne d'adoucissement doit, donc, être irréversible :

$$\partial\alpha/\partial t \geq 0 \qquad \text{Eq. 38}$$

De plus, l'Eq. 34 - corrélant les modules d'élasticité du polymère à la variable interne d'adoucissement - impose que la variable α soit bornée entre 0 et une valeur maximale α^{max}, inférieure à 1. Ainsi, les valeurs 0 et α^{max} correspondent respectivement à l'état du polymère avant l'application de la charge et à un état adouci limite, dans lequel la structure moléculaire du polymère a évolué de façon à s'adapter à la charge appliquée.
Afin de confiner la variable d'adoucissement entre 0 et α^{max} en minimisant, parallèlement, le nombre de coefficients nécessaires, nous avons fait l'hypothèse que le lien entre α et A^{α} puisse être exprimé par une corrélation de type exponentiel :

$$\alpha = b\,(1 - \exp(-c\,A^{\alpha})) \qquad \text{Eq. 39}$$

b et c étant deux nouveaux coefficients à identifier.
A l'état initial - où les forces thermodynamiques sont supposées être nulles - α est égal à 0. Tandis que, suite à une sollicitation externe au matériau, α évolue vers une valeur limite b (équivalant à α^{max}) avec une vitesse définie par le coefficient c.
Or, en dérivant α par rapport au temps on obtient :

$$\partial\alpha/\partial t = bc\,\dot{A}^{\alpha}\exp(-c\,A^{\alpha}) \qquad \text{Eq. 40}$$

D'après l'Eq. 38, imposant l'irréversibilité de la variable interne α, une double formulation de l'Eq. 40 - dépendant du signe de $\dot{A}^{\alpha}$ - doit être considérée :

$$\partial\alpha/\partial t = bc\,\dot{A}^{\alpha}\exp(-c\,A^{\alpha}) \quad \text{pour } \dot{A}^{\alpha} > 0$$
$$\partial\alpha/\partial t = 0 \quad \text{pour } \dot{A}^{\alpha} \leq 0 \qquad \text{Eq. 41}$$

Concernant le potentiel de dissipation D^*, un nouveau terme associé à l'adoucissement du polymère a été introduit :

$$D^* = 1/2 \sum_j B_{tr\,\boldsymbol{E}j} (\rho^{-1} A^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + 1/2 \sum_j (\rho^{-1} \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}) : \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{E}dj} : (\rho^{-1} \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}) + D^*_\alpha \qquad \text{Eq. 42}$$

où, conformément à l'Eq. 21 (paragraphe III.4.3.2) et à l'Eq; 41 :

$$D^*_\alpha = \int \frac{\partial \alpha}{\partial t} \partial\left(\rho^{-1} A^\alpha\right) \qquad \text{pour } \dot{A}^\alpha > 0$$

$$D^*_\alpha = 0 \qquad \text{pour } \dot{A}^\alpha \leq 0 \qquad \text{Eq. 43}$$

Enfin, à partir des Eqs. 22, 28 et 35, il est possible de faire intervenir les propriétés "vitreuses" instantanées du matériau (K_0^* et G_0^*) dans l'expression de la partie sphérique et de celle déviatorique du tenseur de contrainte :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = 3 K_0^* \,\mathrm{tr}\mathbf{E} - 3 \sum_{j=1}^{n} K_j^* (\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j})\, z^{tr\,\boldsymbol{E}j}$$

$$\mathbf{S}^{\mathrm{d}} = 2 G_0^* \mathbf{E}^{\mathrm{d}} - 2 \sum_{j=1}^{m} G_j^* (\beta^{\boldsymbol{E}dj})\, \mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} \qquad \text{Eq. 44}$$

étant $K_0^* = (K_\infty^* + \sum_{j=1}^{n} K_j^* (\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2)$ et $G_0^* = (G_\infty^* + \sum_{j=1}^{m} G_j^* (\beta^{\boldsymbol{E}dj})^2)$.

En reformulant les expressions de K_0^* et G_0^*, on peut faire apparaître les modules vitreux instantanés du polymère K_0 et G_0 :

$$K_0^* = (1 - \alpha) (K_\infty + \sum_{j=1}^{n} K_j (\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2) = (1 - \alpha) K_0$$

$$G_0^* = (1 - \alpha) (G_\infty + \sum_{j=1}^{m} G_j (\beta^{\boldsymbol{E}dj})^2) = (1 - \alpha) G_0 \qquad \text{Eq. 45}$$

Par conséquent, les paramètres du modèle à identifier sont : K_0, G_0, b, c et $\forall j$ (K_j, G_j, $\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}$, $\beta^{\boldsymbol{E}dj}$, $\tau^{tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\mathrm{T}^{\boldsymbol{E}dj}$). En supposant, encore une fois, $K_j = G_j$, $\tau_\mathrm{i} = \tau^{tr\,\boldsymbol{E}j} = \mathrm{T}^{\boldsymbol{E}dj}$, $n = m$, les coefficient $\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}$ et $\beta^{\boldsymbol{E}dj}$ égaux à 1, et en considérant une modélisation de type "double box" pour le spectre des relaxations viscoélastiques, la loi constitutive proposée énumère 8 paramètres à identifier : deux paramètres élastiques (K_0 et G_0), quatre viscoélastiques (de P1 à P4) et deux décrivant l'évolution de l'adoucissement (b et c). Encore une fois, une phase d'optimisation est nécessaire, qui a été conduite en considérant les mêmes essais de calibration que précédemment. Le jeu optimisé de paramètres est résumé dans le Tab. 8.

La Fig. 90 présente une comparaison entre les simulations numériques et les résultats expérimentaux, montrant que le modèle est capable de bien reproduire à la fois la courbe d'indentation et la courbe de recouvrance de calibration.

Dans le but de valider la loi constitutive, d'autres simulations ont été lancées en considérant le jeu de paramètres optimisé (Tab. 8). En Fig. 91 les profils, expérimentaux (MCI) et numériques, d'une empreinte après 10 minutes et 1 jour de l'essai d'indentation sont tracés : l'enfoncement maximal est bien estimé et le modèle numérique suit très bien la forme de l'empreinte pendant la recouvrance.

K_0	G_0	b	c	$P1$	$P2$	$P3$	$P4$
[MPa]	[MPa]	[-]	[MPa^{-1}]	[-]	[$log_2(sec)$]	[$log_2(sec)$]	[$log_2(sec)$]
3540	1310	0.765	13656	0.015	4	8.1	1.8

Tab. 8: Propriétés locales du polymère

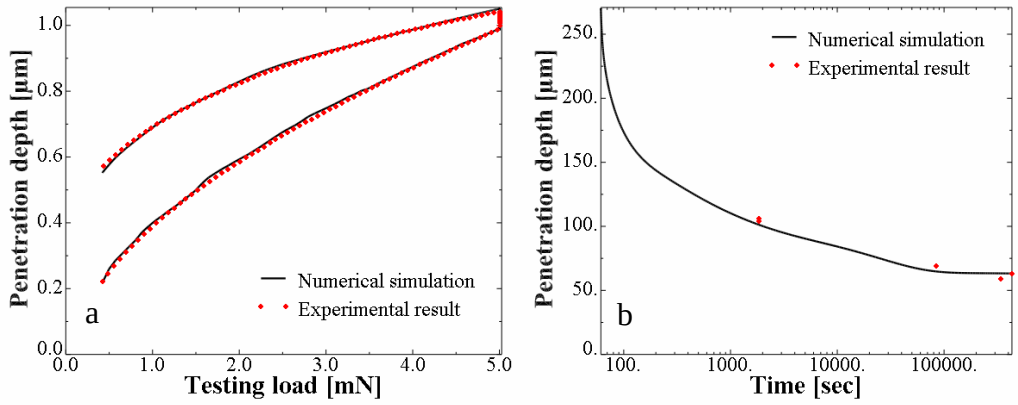

Fig. 90: Identification des paramètres de la loi non linéaire viscoélastique adoucissante

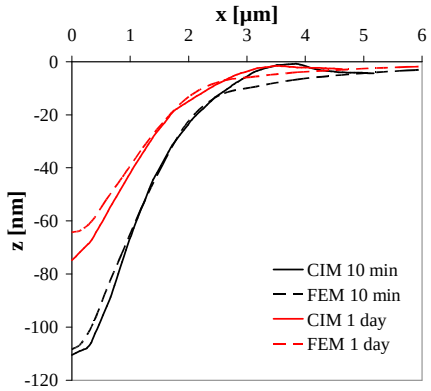

Fig. 91: Validation de la loi constitutive : profils de l'empreinte après 10 minutes et 1 jour de l'essai d'UMI

La Fig. 92 compare les mesures expérimentales aux simulations pour un essai d'indentation sans la phase de fluage et pour la phase suivante de recouvrance.

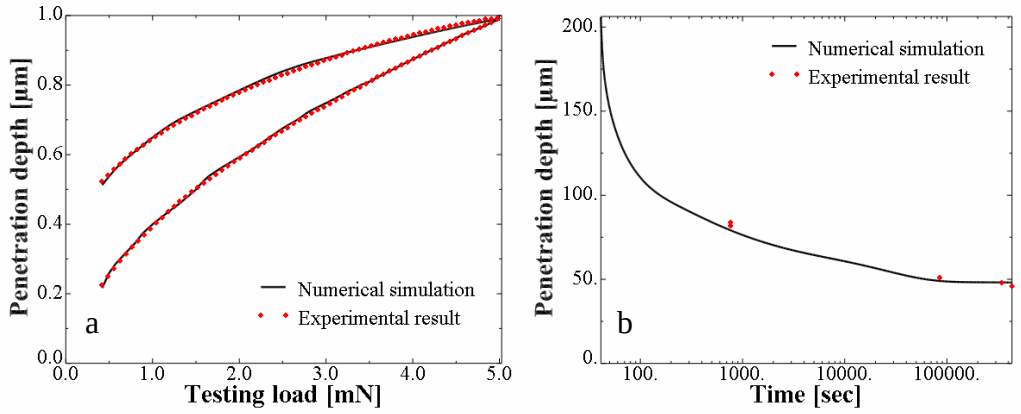

Fig. 92: Validation de la loi constitutive : indentation sans la phase de fluage et recouvrance associée.

La Fig. 93 présente les simulations d'essais d'indentation avec différentes vitesses de chargement (a) et avec différentes durées de fluage (b).

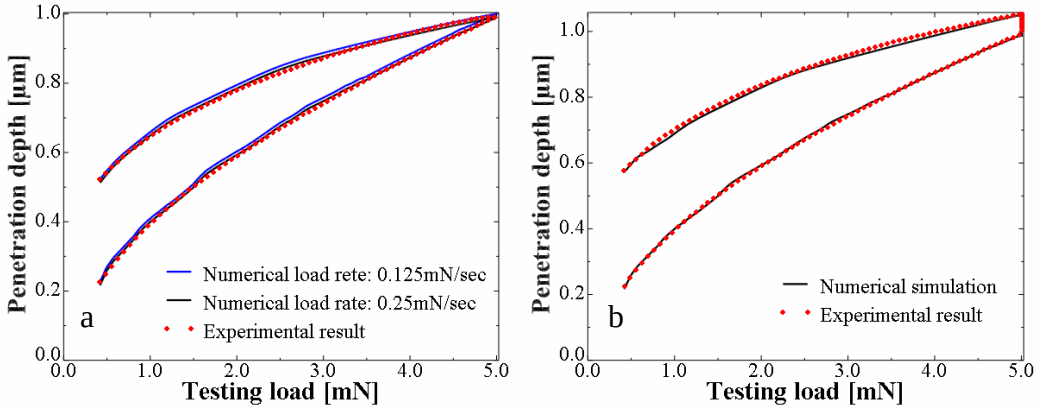

Fig. 93: Validation de la loi constitutive : essais d'indentation avec différentes vitesses de chargement (a) et avec une durées de la phase de maintien de 60s (b)

Enfin, la Fig. 94 concerne l'essai d'indentation progressive. Le modèle numérique suit assez bien le comportement expérimental du polymère. A la charge maximale, de chaque boucle, les enfoncements numériques et expérimentaux sont presque les mêmes: à la première boucle l'enfoncement numérique est d'environ 0.43 µm, au lieu de 0.41 µm (environ 4% de plus), à la deuxième 0.61 µm, au lieu de 0.60 µm (environ 1% de plus), à la troisième 0.81 µm, au lieu de 0.80 µm (environ 1% de plus) et, enfin, à la demière boucle 1.00 µm, au lieu de 0.99 µm (environ 1% de plus).

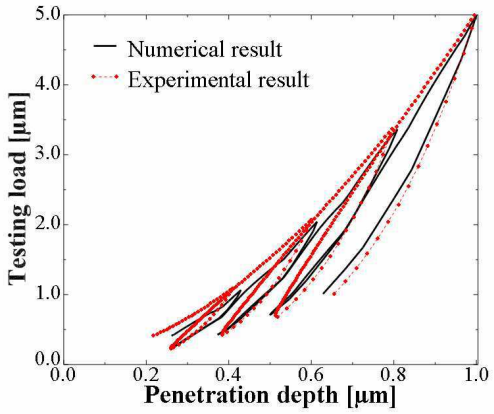

Fig. 94: Validation de la loi constitutive : essai d'indentation progressive.

On s'aperçoit que l'ouverture des boucles numériques n'est pas tout à fait identique à l'expérimentale avec l'écart le plus grand à la première boucle (4% d'erreur). Cela suggère que, le comportement viscoélastique dans les temps très courts devrait être modélisé plus précisément : dans ce cas, toutefois, l'idée du "double box" (Fig. 82) devrait être abandonnée et un spectre de relaxation plus complexe - peut-être enrichi par un troisième bloc rendant compte du comportement dans les temps très courts - pourrait être adoptée.

La version améliorée de la loi de comportement - prenant en compte l'adoucissement du polymère - permet donc de reproduire numériquement une grande variété d'essais. Par conséquent, le comportement mécanique du polymère à l'échelle locale est raisonnablement bien reproduit et la loi constitutive identifiée s'avère robuste et performante.

4.4.Effets de la thermo oxydation sur le comportement local du polymère

4.4.1. Evolution des courbes d'indentation et de recouvrance

Dans ce paragraphe, plusieurs durées d'oxydation ont été retenues, à partir de 24 heures jusqu'à 120 heures, et les vieillissements ont été conduits à 150°C sous 2 bars d'oxygène. Encore une fois, une faible charge maximale de 5 mN a été considérée, qui sera la même pour tous les essais.

La Fig. 95 présente les courbes d'indentation obtenues dans l'épaisseur d'un échantillon vieilli 120 heures. L'enfoncement maximal - soit l'enfoncement mesuré à la charge maximale de l'essai (5 mN) - évolue le long de l'épaisseur de l'échantillon, à partir de 0,69 µm (à 20 µm de distance de la surface exposée à l'environnement) jusqu'à 0,98 µm (à une distance de 500 µm). On note que :

- Le comportement du polymère à 20 µm de la surface exposée à l'environnement (ligne avec carrés) s'éloigne de celui mesuré au centre de l'éprouvette (ligne sans symboles);
- Le coeur de l'échantillon (ligne sans symboles) présente un comportement analogue à celui observé pour le polymère vierge (ligne pointillée), ce qui est cohérent avec le phénomène de réaction/diffusion caractérisant le phénomène de thermo oxydation.

Des observations similaires peuvent être faites sur les courbes d'indentation réalisées à une distance constante de la surface exposée à l'environnement, dans des échantillons vieillis selon différentes durées : 24h, 72h et 120h. Par exemple, dans la Fig. 96 ces mesures d'indentation ont été effectuées à une distance constante de 20 µm de la surface directement exposée à l'environnement. Cette figure montre l'évolution du comportement mécanique local du polymère au cours de l'oxydation isotherme : l'enfoncement maximal diminue lorsque la durée de vieillissement augmente, en passant de 0,99 µm (à l'état vierge, ligne solide) à 0,69 µm (après 120 heures de vieillissement, ligne solide avec carrés). Cela suggère un changement des propriétés mécaniques du polymère associé à son niveau d'oxydation.

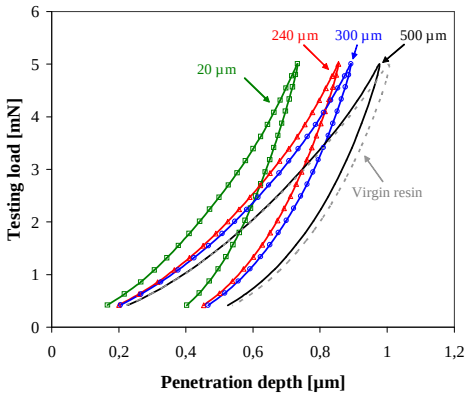

Fig. 95 Courbes d'indentation à différentes distances du bord. Echantillon oxydé 120 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène

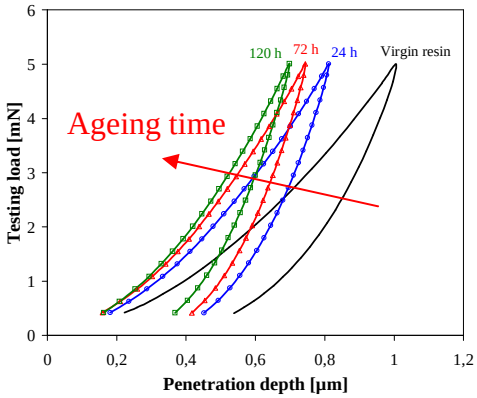

Fig. 96: Courbes d'indentation à 20 µm du bord. Courbe noire : échantillon vierge. Courbes avec symboles : échantillons oxydés à 150°C sous 2 bars d'oxygène pendant 24 heures (cercles), 72 heures (triangles) et 120 heures (carrés)

Comme pour la résine vierge, la forme des empreintes d'indentation sur la surface des échantillons a été mesurée par MCI à des intervalles de temps réguliers, à partir de quelques minutes après l'essai d'UMI jusqu'à un maximum de trois mois.

Le profil de la Fig. 79d, mesuré 10 minutes après l'essai d'indentation sur la surface de la résine vierge est comparé dans la Fig. 97 à un profil mesuré sur un échantillon vieilli 72 heures à 150 °C sous 2 bars d'oxygène : l'enfoncement maximal, d'environ 51 nm, est de 40% inférieur à la valeur "vierge". Toutefois, les deux profils ont une forme similaire, présentant une pente interne identique (α dans la Fig. 97), égale à environ 45 nm/µm.

L'évolution de l'enfoncement maximal en fonction du temps est détaillé dans les Fig. 98; les cercles représentent l'état vierge et les triangles un état oxydé (72 heures sous de 2b d'O_2 à 150°C). D'après la Fig. 98, une diminution continue de l'enfoncement au cours du temps est notée indiquant un comportement visqueux dans les temps longs, tant pour le polymère vierge que pour l'oxydé. La courbe de recouvrance de la résine oxydée a une allure similaire à celle de la résine vierge, mais il s'avère difficile de comprendre si l'oxydation affecte ou pas le comportement long terme du polymère sans des simulations numériques de l'essai.

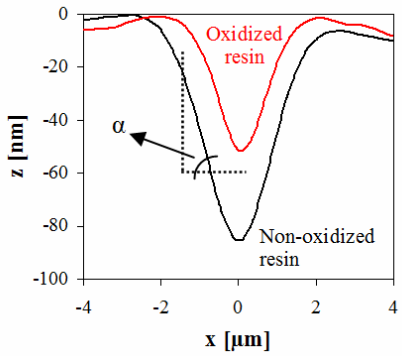

Fig. 97: Comparaison des profils de l'empreinte mesurés sur l'échantillon vierge (courbe noire) et à 20 µm du bord d'un échantillon oxydé 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène (courbe rouge).

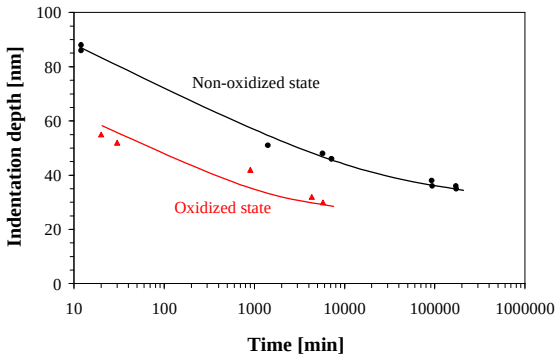

Fig. 98: Comparaison entre la courbe de recouvrance pour l'état vierge de la résine (en noir) et celle obtenue en suivant quatre empreintes sur un échantillon oxydé 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C (en rouge)

4.4.2. Effet de la thermo oxydation sur la loi de comportement local du polymère

Dans ce paragraphe, le potentiel thermodynamique ψ est modifié afin d'expliciter le lien avec le nouveau paramètre phénoménologique de vieillissement (γ) - considéré dans cette approche comme une nouvelle variable interne du système thermodynamique - et l'effet de la température. Le potentiel thermodynamique devient, donc :

$$\psi = \psi\,(\mathrm{tr}\mathbf{E},\ \mathbf{E}^{\mathrm{d}},\ z^{tr\,\boldsymbol{E}j},\ \mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj},\ \alpha,\ T,\ \gamma) \qquad \text{Eq. 46}$$

La température et l'oxydation causent dans le matériau des déformations volumiques, qui dans l'expression du potentiel thermodynamique sont couplées à la partie sphérique du tenseur de déformation (tr**E**) :

$$\rho\psi = 3/2\ K_{\infty}^{\gamma^*}(\mathrm{tr}\mathbf{E})^2 + 3\ K_{\infty}^{\gamma^*}(\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}})(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + 3\ K_{\infty}^{\gamma^*}(\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma))(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + G_{\infty}^{\gamma^*}(\mathbf{E}^{\mathrm{d}}:\mathbf{E}^{\mathrm{d}}) + \\ + 3/2\ \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma^*}(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_{\infty}^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma^*}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_{\infty}^{\boldsymbol{E}dj})^2 \qquad \text{Eq. 47}$$

où:

- $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}} = 3\ \alpha_T * \Delta T$;
- α_T est le coefficient de dilatation thermique de la résine;
- ΔT est la différence entre une température de référence et l'ambiante;
- $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)$ est la trace de la déformation d'origine chimique qui se développe dans le matériau suite à la thermo oxydation;
- $K_{\infty}^{\gamma^*}$, $G_{\infty}^{\gamma^*}$, $K_j^{\gamma^*}$ et $G_j^{\gamma^*}$ dépendent simultanément de la variable interne d'adoucissement α et de la variable interne de vieillissement γ.

Les forces thermodynamiques associées aux variables d'état et internes deviennent :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = 3\ K_{\infty}^{\gamma^*}(\ \mathrm{tr}\mathbf{E} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)\ ) - \sum_{j=1}^{n} 3\ K_j^{\gamma^*}\beta^{tr\,\boldsymbol{E}j}(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_{\infty}^{tr\,\boldsymbol{E}j})$$

$$\mathbf{S}^{\mathrm{d}} = 2\ G_{\infty}^{\gamma^*}\mathbf{E}^{\mathrm{d}} - \sum_{j=1}^{m} 2\ G_j^{\gamma^*}\beta^{\boldsymbol{E}dj}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_{\infty}^{\boldsymbol{E}dj})$$

$$A^{tr\,\boldsymbol{E}j} = 3\ K_j^{\gamma^*}(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_{\infty}^{tr\,\boldsymbol{E}j})$$

$$\mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj} = 2\ G_j^{\gamma^*}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_{\infty}^{\boldsymbol{E}dj})$$

$$A^{\alpha} = 3/2\, K_{\infty}^{\gamma}(\mathrm{tr}\mathbf{E})^2 + 3\, K_{\infty}^{\gamma}(\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}})(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + 3\, K_{\infty}^{\gamma}(\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma))(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + G_{\infty}^{\gamma}(\mathbf{E}^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}}) + \\ + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma}(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_{\infty}^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_{\infty}^{\boldsymbol{E}dj})^2$$

$$A^{\gamma} = \partial\rho\psi / \partial\gamma = 3/2\,(\partial K_{\infty}^{\gamma^*}/\partial\gamma)(\mathrm{tr}\mathbf{E} + 2\,\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}} + 2\,\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma))(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + 3\, K_{\infty}^{\gamma^*}(\partial\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)/\partial\gamma)(\mathrm{tr}\mathbf{E}) \\ + (\partial G_{\infty}^{\gamma^*}/\partial\gamma)(\mathbf{E}^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}}) + 3/2 \sum_{j=1}^{n} (\partial K_j^{\gamma^*}/\partial\gamma)(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_{\infty}^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + \sum_{j=1}^{m} (\partial G_j^{\gamma^*}/\partial\gamma)(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_{\infty}^{\boldsymbol{E}dj})^2$$

Eq. 48

Afin de prendre en compte la nouvelle variable interne d'oxydation dans la dissipation Φ, d'après l'Eq. 19 (présentée dans le paragraphe III.4.3.2) un nouveau terme doit être ajouté :

$$\rho\Phi = \sum_{j} A^{tr\,\boldsymbol{E}j}(\mathrm{d}z^{tr\,\boldsymbol{E}j}/\mathrm{d}t) + \sum_{j} \mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj} : (\mathrm{d}\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj}/\mathrm{d}t) + A^{\alpha}(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t) + A^{\gamma}(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t) \qquad \text{Eq. 49}$$

L'hypothèse que tous les termes composant l'expression de Φ soient *non négatifs*, permettant de vérifier le deuxième principe de la thermodynamique, oblige le nouveau terme Φ_{γ} à respecter l'expression suivante :

$$\rho\Phi_{\gamma} = A^{\gamma}(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t) \geq 0 \qquad \text{Eq. 50}$$

La loi évolutive phénoménologique de γ, présentée dans le paragraphe III.3.2.5, conduit à la conclusion que la variable interne de vieillissement augmente dans le temps de façon monotone et donc :

$$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t \geq 0 \qquad \text{Eq. 51}$$

Afin de vérifier le deuxième principe de la thermodynamique, on devrait s'assurer que la force thermodynamique A^{γ} soit aussi *non négative*, mais toutefois cet aspect n'a pas été approfondi dans cette étude.

Le potentiel de dissipation D^* est exprimé, en revanche, de cette façon :

$$D^* = 1/2 \sum_{j} B_{tr\,\boldsymbol{E}j}(\rho^{-1} A^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + 1/2 \sum_{j} (\rho^{-1}\mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}) : \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{E}dj} : (\rho^{-1}\mathbf{A}^{\boldsymbol{E}dj}) + D^*_{\alpha} + D^*_{\gamma} \qquad \text{Eq. 52}$$

Dans l'expression de D^*, un nouveau terme - rendant compte de la dissipation par oxydation - D^*_γ a été introduit, qui pourrait être opportunément défini de manière que γ ait la même évolution que celle formulée phénoménologiquement dans le paragraphe III.3.2.5.

Afin de faire intervenir les propriétés "vitreuses" instantanées du matériau ($K_0^{\gamma^*}$ et $G_0^{\gamma^*}$) en fonction du niveau d'oxydation, il est possible de recombiner les lois d'état concernant la partie sphérique et déviatorique du tenseur de contrainte (Eq. 48) avec les Eqs. 22 et 28 :

$$\mathrm{tr}\mathbf{S} = 3\,K_0^{\gamma^*}\,\mathrm{tr}\mathbf{E} + 3\,(K_0^{\gamma^*} - \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma^*}(\beta^{tr\,\mathbf{E}j})^2)\,(\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{T}} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)) - 3\sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma^*}(\beta^{tr\,\mathbf{E}j})\,z^{tr\,\mathbf{E}j}$$

$$\mathbf{S}^{\mathrm{d}} = 2\,G_0^{\gamma^*}\,\mathbf{E}^{\mathrm{d}} - 2\sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma^*}(\beta^{\mathbf{E}dj})\,\mathbf{Z}^{\mathbf{E}dj} \qquad \text{Eq. 53}$$

avec $K_0^{\gamma^*} = (\,K_\infty^{\gamma^*} + \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma^*}(\beta^{tr\,\mathbf{E}j})^2\,)$ et $G_0^{\gamma^*} = (\,G_\infty^{\gamma^*} + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma^*}(\beta^{\mathbf{E}dj})^2\,)$.

Or, les expressions de $K_0^{\gamma^*}$ et $G_0^{\gamma^*}$ peuvent être reformulées afin de faire apparaître les modules vitreux instantanés du polymère K_0^{γ} et G_0^{γ} qui, par contre, dépendent du niveau d'oxydation :

$$K_0^{\gamma^*} = (1-\alpha)\,(\,K_\infty^{\gamma} + \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma}(\beta^{tr\,\mathbf{E}j})^2\,) = (1-\alpha)\,K_0^{\gamma}$$

$$G_0^{\gamma^*} = (1-\alpha)\,(\,G_\infty^{\gamma} + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma}(\beta^{\mathbf{E}dj})^2\,) = (1-\alpha)\,G_0^{\gamma} \qquad \text{Eq. 54}$$

Enfin, en ce qui concerne la corrélation entre le comportement adoucissant du polymère et la variable interne d'oxydation, on fait l'hypothèse que γ n'affecte pas seulement la force thermodynamique A^α, mais aussi les coefficients d'adoucissement b et c. Par conséquent, pour chaque niveau d'oxydation, les paramètres du modèle à identifier sont : K_0^{γ}, G_0^{γ}, b^{γ}, c^{γ} et $\forall j$ (K_j^{γ}, G_j^{γ}, $\beta^{tr\,\mathbf{E}j}$, $\beta^{\mathbf{E}dj}$, $\tau^{tr\,\mathbf{E}j}$ et $\mathrm{T}^{\mathbf{E}dj}$). En faisant les mêmes hypothèses que pour la loi viscoélastique adoucissante présentée dans le paragraphe III.4.3.6 ($K_j^{\gamma} = G_j^{\gamma}$, $\tau_\mathrm{i} = \tau^{tr\,\mathbf{E}j} = \mathrm{T}^{\mathbf{E}dj}$, $n = m$, les coefficient $\beta^{tr\,\mathbf{E}j}$ et $\beta^{\mathbf{E}dj}$ égaux à 1, et une modélisation de type "double box" pour le spectre des relaxations viscoélastiques), les paramètres à identifier pour chaque valeur de γ sont toujours 8 :

- 2 paramètres élastiques (K_0^{γ} et G_0^{γ}, ou également E_0^{γ} et ν_0^{γ});

- 4 viscoélastiques (de $P1^{\gamma}$ à $P4^{\gamma}$);
- 2 décrivant l'évolution de l'adoucissement (b^{γ} et c^{γ}).

Par ailleurs, pour l'identification des propriétés mécaniques locales du polymère, on considère que le volume de polymère modélisé (volume sollicité par l'indenteur) a un taux d'oxydation uniforme dans l'espace, permettant d'associer à chaque jeu de paramètres une seule valeur de γ.

4.4.3. Evolution des paramètres de la loi de comportement avec l'oxydation

La procédure d'identification des paramètres de la loi de comportement détaillée précédemment pour l'échantillon vierge est effectuée pour chaque échantillon de polymère ayant subi un vieillissement thermo oxydant à 150°C sous 2b d'O_2 de durée comprise entre 1 jour et 7 jours. Cette procédure permet d'atteindre un jeu de paramètres différent pour chaque valeur de γ. La démonstration faite au paragraphe III.3.2.4 qu'à chaque valeur de γ correspond une seule réponse mécanique du polymère, indépendamment de l'histoire de son vieillissement sous air atmosphérique ou sous pression d'oxygène, valide une représentation des paramètres de la loi de comportement du polymère oxydé en fonction du seul paramètre γ. Les évolutions des 8 paramètres de la loi constitutive en fonction du niveau d'oxydation sont présentées dans les figures suivantes. La très faible dispersion des résultats sur ces figures valide à posteriori la robustesse de la procédure d'optimisation et la pertinence de la loi constitutive choisie.

En analysant les allures des modules d'élasticité vitreux instantanés (K_0 et G_0) en fonction de γ, on identifie des corrélations linéaires. En Fig. 99, il apparaît que tous les points se situent autour de deux courbes moyennes - noire pour K_0 et rouge pour G_0 - dont les expressions analytiques sont les suivantes :

$$K_0(\gamma) = 3042\gamma + 3540 \quad \text{[MPa]}$$
$$G_0(\gamma) = 1128\gamma + 1310 \quad \text{[MPa]} \qquad \text{Eq. 55}$$

A partir des évolutions des modules de compressibilité et de cisaillement, le comportement élastique instantané du polymère peut être également exprimé en terme de module de Young (E_0). La Fig. 100 montre l'évolution de E_0 en fonction du paramètre phénoménologique de vieillissement. On observe une augmentation monotone et linéaire de E_0 (Eq. 56), témoignant que le polymère dans la couche oxydée est plus rigide qu'à l'état vierge. La corrélation linéaire

dérive, raisonnablement, de la formulation de γ, défini à partir du module d'indentation (EIT), qui est lui-même un "module élastique".

$$E_0(\gamma) = 3011.8\gamma + 3500 \quad [\text{MPa}] \qquad \text{Eq. 56}$$

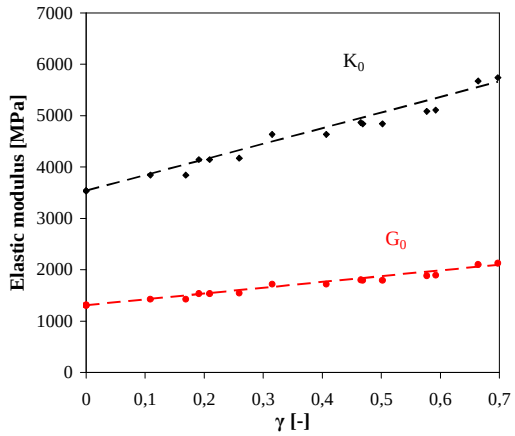

Fig. 99: Modules élastiques vitreux instantanés (K_0 et G_0) en fonction de γ

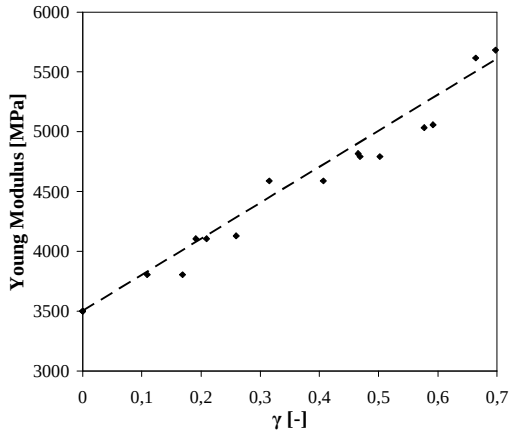

Fig. 100: Evolution du module d'Young en fonction de γ

Les évolutions des paramètres d'adoucissement sont montrées dans la Fig. 101. Le paramètre *b* est lié au taux d'adoucissement du module élastique. Sa diminution au cours du vieillissement conduit à un rapport module adouci sur module initial plus proche de l'unité et, par conséquent, l'adoucissement a dans le comportement mécanique du polymère oxydé une influence de plus en plus faible au cours du vieillissement. D'autre part, le paramètre *c* affecte la "vitesse de propagation" de la zone adoucie : *c* élevé correspond à des zones adoucies plus étendues dans le polymère.

Les paramètres d'adoucissement (*b* et *c*) sont approximées comme de fonctions linéaires du coefficient γ et les expressions correspondantes sont reportées dans l'Eq. 57.

$$b(\gamma) = -0.52\gamma + 0.76$$
$$c(\gamma) = -6050.5\gamma + 13635 \quad [\text{MPa}^{-1}] \qquad \text{Eq. 57}$$

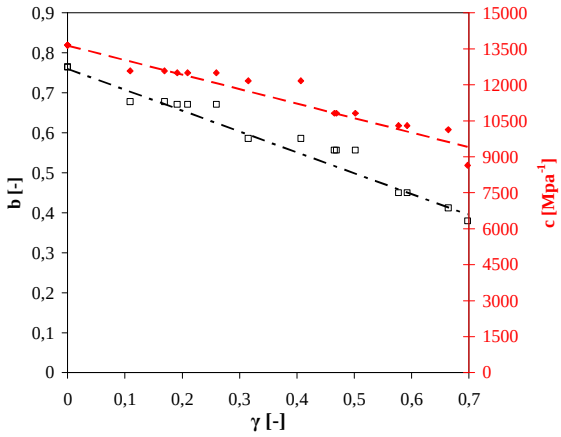

Fig. 101: Evolution des paramètres d'adoucissement en fonction de γ

La Fig. 102 montre comment le paramètre viscoélastique P1 évolue en fonction de γ. P2, P3 et P4 ne semblent pas avoir de variations significatives (environ 1-2%), alors que P1 a, pour γ égal à 0.7, une augmentation d'environ 160% par rapport à la valeur initiale. Donc, contrairement à l'adoucissement, l'influence de la viscoélasticité sur le comportement mécanique du polymère dans les temps courts augmente avec le degré d'oxydation.

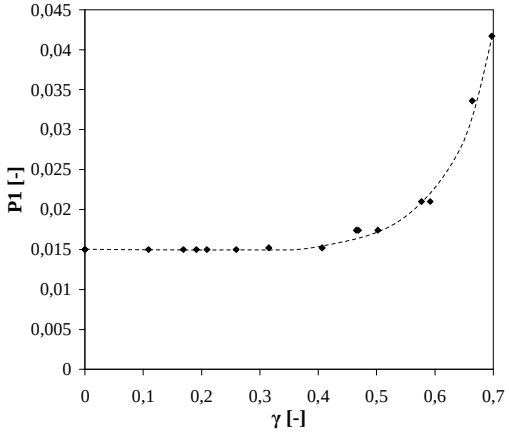

Fig. 102: Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de γ

La Fig. 103 propose une comparaison entre le spectre de relaxation d'un échantillon vierge – en noir – et celui d'un échantillon oxydé 7 jours sous 2 bars d'oxygène à 150°C (pour *z* =

40µm) – en rouge. La variation de P1 entraîne une redistribution générale du spectre de relaxation, où les temps longs sont aussi affectés.

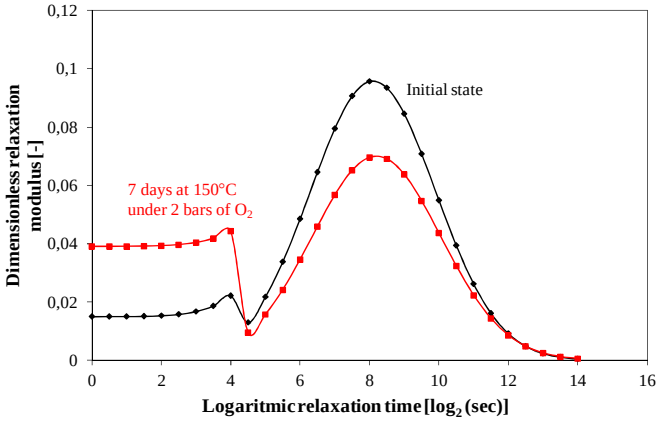

Fig. 103: Spectre de relaxation avant et après oxydation

Enfin, en Fig. 104 le profil expérimental d'une empreinte observé 10 minutes après l'essai d'indentation, par MCI, sur la surface d'un échantillon oxydé 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène - à une distance de 40µm du bord libre - est comparé au profil numérique correspondant. On constate que, encore une fois, l'enfoncement maximal est bien estimé et que le profil numérique a une allure très similaire à celle, moins régulière, du profil expérimental. Ce résultat nous conforte quant à la validité de la loi constitutive développée, qui avait été démontrée pour le polymère vierge uniquement, mais qui - d'après la Fig. 104 - se montre capable de représenter le comportement mécanique local d'un échantillon oxydé.

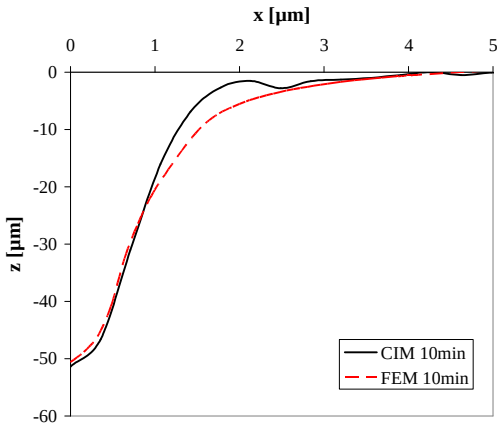

Fig. 104: Profil numérique (FEM) et expérimental (MCI) d'une empreinte observée 10 minutes après l'essai d'UMI sur la surface d'un échantillon oxydé 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène à une distance de 40µm du bord libre

5. Conclusions et perspectives

Les comportements locaux de deux polymères, une résine époxy et une résine polyimide, ont été étudiés et comparés à l'aide d'essais locaux : Ultra Micro Indentation (UMI), Analyse Mécanique Dynamique (DMA) et Microscopie Confocale Interférométrique (MCI).

Les essais de DMA ont permis d'identifier les températures de transition vitreuse et d'en suivre l'évolution au cours de la thermo oxydation. Le comportement de la résine TACTIX (époxy) est assez typique pour ce type de polymère : le phénomène classique d'antiplastification est appréciable, conduisant à l'augmentation du module élastique (E') à température ambiante due à la diminution d'intensité de la relaxation secondaire β, ayant lieu à basse température (pic de E" vers -75°C). En revanche, la résine MVK-14 montre un comportement différent. La transition secondaire à basse température (pic de E" vers -100°C) augmente d'intensité et le changement du module élastique est plutôt due à la hausse initiale du module à froid (module à -140°C).

Ensuite, des observations par MCI nous ont permis de montrer l'effet sur le polymère des déformations de retrait d'origine chimique et d'identifier clairement une couche oxydée. Dans cette couche un gradient de déformations, ainsi que de propriétés, a été remarqué entre la zone surfacique, qui se trouve en contact direct avec l'environnement oxydant, et le coeur du polymère, qui n'est pas atteint par les phénomènes de réaction/diffusion de l'oxygène.

Par l'intermédiaire des essais d'UMI, les deux polymères (la résine époxy TACTIX et la résine polyimide MVK-14) ont été comparés, en visant à mettre en évidence les dissimilitudes dans le comportement mécanique liées aux natures différentes des deux matériaux, bien que vieillis à des températures différentes. La résine TACTIX s'est révélée plus sensible que la résine polyimide à la thermo oxydation, présentant à même durée de vieillissement des variations du module élastique d'indentation (EIT) plus intenses et des couches oxydées plus épaisses.

L'exploitation d'essais de micro indentation nous a conduit à définir un paramètre phénoménologique de vieillissement γ, obtenu à partir de la valeur locale du module EIT; il rend compte de l'état de vieillissement local du polymère en fonction des conditions de vieillissement, de la position dans la couche oxydée et de la durée d'oxydation. Une loi d'évolution de ce paramètre a été proposée, nécessitant quatre coefficients, qui permet de reproduire numériquement les profils de γ se développant pendant un vieillissement à 150°C sous air atmosphérique (jusqu'à 400 heures) et sous 2 bars d'oxygène (jusqu'à 72 heures). D'après une analyse approfondie de l'évolution sous air atmosphérique et sous pression d'oxygène de la valeur surfacique de γ (γ_{max}), ainsi que des paramètres de sa loi d'évolution, on

montre qu'une équivalence temps/pression peut être établie : un temps de vieillissement sous pression λ-fois plus faible que sous air atmosphérique conduit à un même niveau d'oxydation, avec λ égal environ à 7 pour 2 bars d'O_2 à 150°C.

Ensuite, une loi de comportement mécanique du polymère a été développée et identifiée à l'aide d'une démarche numérique/expérimentale basée sur l'analyse de deux essais locaux : l'Ultra-Micro Indentation et le suivi des empreintes dans le temps par Microscopie Confocale Interférométrique. Localement le comportement du polymère a été décrit à l'aide d'une loi non-linéaire viscoélastique adoucissante, dont les paramètres ont été identifiés et validés en prenant en compte différents chemins de chargement pour les essais d'indentation. La même démarche nous a, ensuite, permis de caractériser l'évolution des paramètres de la loi de comportement (propriétés élastiques et paramètres du comportement adoucissant et viscoélastique) au cours du vieillissement thermo oxydant. L'évolution des paramètres de la loi de comportement a été tracée en fonction du coefficient γ, ce qui permet de reconstruire les gradients de propriétés dans la couche oxydée de n'importe quel échantillon oxydé, simplement en connaissant le profil d'EIT associé (nécessaire, toutefois, pour la définition de γ).

La thermo oxydation conduit, donc, à un matériau plus rigide (en accord avec le résultat de la DMA), moins adoucissant et avec un spectre de relaxation qui se redistribue de manière à privilégier les phénomènes de relaxation dans les temps courts.

IV. Composite à l'échelle microscopique

L'étude bibliographique a montré que des endommagements matriciels peuvent s'amorcer sur la surface de composites à matrice organique pendant la thermo oxydation sans qu'aucune charge extérieure soit appliquée : retraits matriciels, décohésions des interfaces fibre/matrice, fissuration matricielle, etc. Ces phénomènes sont associés à la modification des propriétés mécaniques de la matrice polymère, à sa fragilisation et au développement de déformations chimiques de retrait.

Dans le chapitre précédent, l'évolution des propriétés mécaniques de la matrice pendant la thermo oxydation a été largement étudiée par l'intermédiaire d'essais locaux d'UMI et de MCI. Par ailleurs, une loi de comportement a été développée et ses paramètres identifiés en fonction du taux local d'oxydation, représenté par un nouveau paramètre phénoménologique de vieillissement γ.

Disposer d'une loi constitutive, rendant compte du comportement local de la matrice quel que soit l'état du matériau (vierge ou oxydé), ouvre les portes d'une étude plus détaillée du champ de déformations et de contraintes se développant au cours de la thermo oxydation sur la surface des composites unidirectionnels (UD) jusqu'à l'amorçage de décohésions aux interfaces fibre/matrice.

La démarche adoptée est de construire un modèle Eléments Finis d'un échantillon composite UD, à l'échelle microscopique, avec une représentation réaliste de la microstructure. Dans ce modèle on affecte à la matrice la loi de comportement du polymère obtenue au chapitre précédent, avec sa dépendance au paramètre γ. Le "chargement mécanique" induit par les déformations anélastiques d'origine thermique et chimique, qui se développent au cours du vieillissement, est identifié par analyse inverse des mesures par MCI des retraits matriciels pour différentes durées d'oxydation. Enfin, ce modèle permettra de calculer les champs de contraintes locales associés à la thermo oxydation et de proposer des scénarios réalistes d'amorçage des décohésions fibre/matrice. La capacité d'accélérer les phénomènes, associés à la thermo oxydation, démontrée au chapitre précédent pour les évolutions de comportement mécanique de la résine, sera testée sur le composite.

1. Echantillon et méthode expérimentale

L'étude expérimentale a été conduite uniquement sur le composite carbone/époxy HTS/TACTIX. Les échantillons (Fig. 105a) - de dimensions 15mm x 15mm x 10mm - ont été réalisés par découpe d'une plaque unidirectionnelle épaisse (50 plis). Une des surfaces orthogonales à la direction des fibres a été polie à l'aide du même protocole que pour la résine pure (voir paragraphe II.4 Tab. 4). La Fig. 105 illustre le résultat du polissage et détaille la

technique de mesure, basée sur l'observation par MCI d'un endroit précis de la surface polie. La position de cet endroit a été repérée par rapport à un coin de la surface, étant donné que l'appareil de MCI permet d'imposer des déplacements automatiques selon les axes *x* et *y* de façon très reproductible (Fig. 105b). En l'occurrence, le long de chaque axe, un déplacement de 2mm a été retenu, afin de pouvoir raisonnablement négliger les effets de bord, et par conséquent simplifier l'étude. La Fig. 105c montre l'image par MCI de la surface d'un échantillon vierge. Les couleurs correspondent aux déplacements verticaux : les parties les plus élevées sont indiquées en rouge et les plus profondes en bleu.

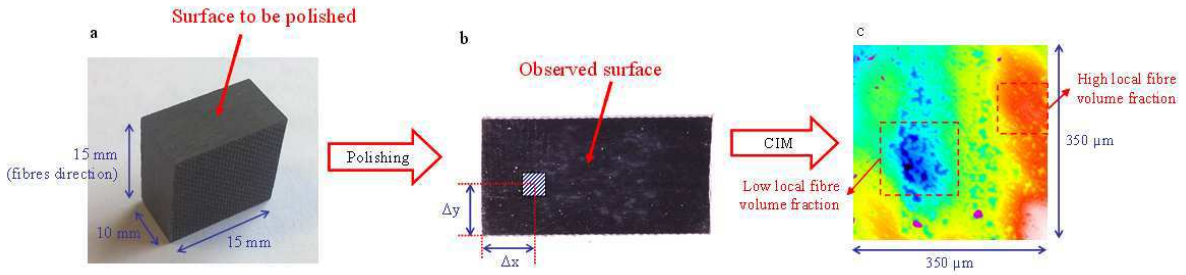

Fig. 105: a. Echantillon composite HTS/TACTIX. b. Surface observée après le polissage. c. Image par MCI de la surface étudiée.

Pour distinguer plus facilement les fibres de la matrice, dans la suite, on ne montrera qu'une partie de l'image obtenue par MCI, de dimensions 100µm x 100µm, comme montré en Fig. 106. En revanche, toutes les mesures seront relatives à la totalité de la surface originale, de dimensions 350µm x 350µm, de façon à avoir la plus large gamme possible de données expérimentales pour la mise en place d'une étude statistique.

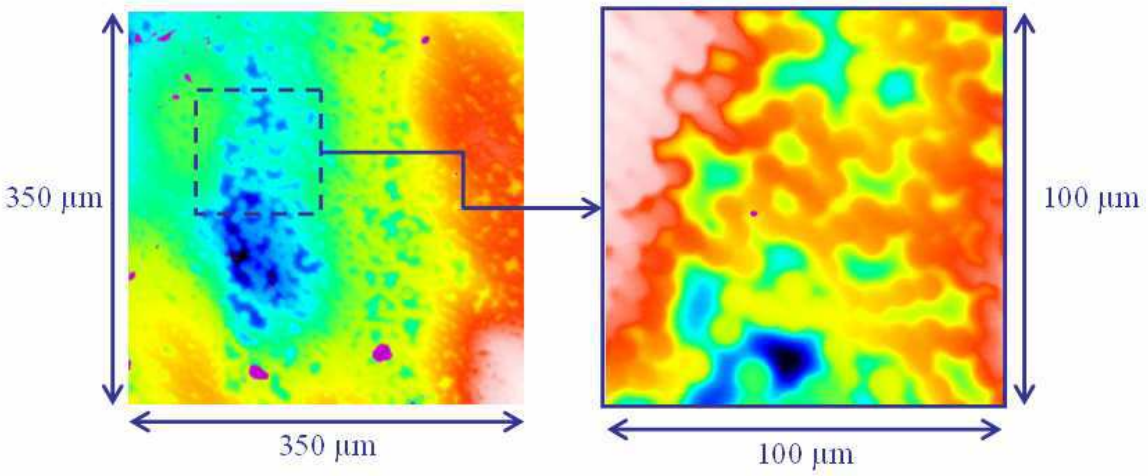

Fig. 106: Partie de l'image de MCI dont on montrera dans la suite l'évolution suite à la thermo oxydation.

Les fibres de carbone sont facilement distinguables de la matrice. La surface observée étant orthogonale à leur direction, les têtes des fibres sont parfaitement circulaires avec un diamètre de 7µm, valeur caractéristique pour ce type de fibres. Entre une fibre et l'autre, la matrice présente un retrait, qui a été schématisé en Fig. 107. On définit la distance entre fibres comme la distance entre les axes de symétrie et la Fig. 107 montre que le long de la direction *x* le retrait de la matrice évolue jusqu'à sa valeur maximale localisée vers le centre.

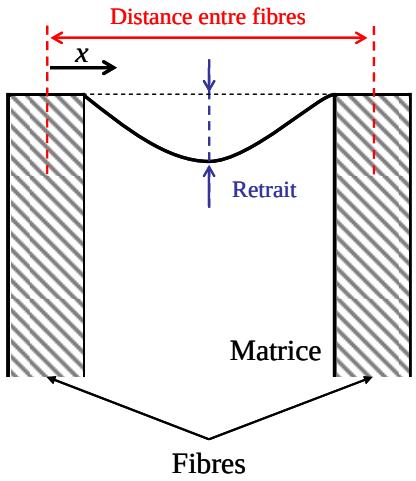

Fig. 107: Schématisation du retrait matriciel entre deux fibres.

Enfin, une dernière remarque concerne l'apparition, au cours du vieillissement, de points non mesurés. Comme anticipé dans le paragraphe II.6, Vu et al. [51] ont associé ces points non mesurés, qui apparaissent le long des interfaces fibre/matrice, à l'endommagement par décohésion.

2. Etude expérimentale du retrait matriciel

2.1. Echantillon vierge

Le composite UD vierge présente, en surface, de légers retraits matriciels [51], qui est dû d'une part à la présence de déformations résiduelles d'origine thermique, se manifestant à cause du refroidissement de l'échantillon de la température de cuisson à l'ambiante, et d'autre part au développement de déformations permanentes engendrées par le polissage. Concernant ce dernier point, une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier l'influence du polissage sur les mesures de retraits matriciels. Notamment, trois paramètres ont été pris en compte : la force d'appui sur le porte-échantillons, la durée de chaque étape du polissage et les lubrifiants. L'influence de la force d'appui et du temps de polissage sur le retrait matriciel s'est révélée négligeable, alors que l'utilisation de lubrifiant à base d'alcool a conduit à l'apparition

d'endommagements superficiels et à l'augmentation progressive du retrait. On a, par conséquent, choisi d'appliquer le même protocole mis en place pour le polissage de la résine pure, qui assure une surface du composite propre et n'affecte ni l'intégrité de la matrice ni l'intensité du retrait matriciel.

La surface d'un échantillon vierge a été mesurée expérimentalement par MCI et le résultat est présenté en Fig. 108. On observe que:

- La disposition des fibres dans le composite n'est pas uniforme puisque on observe des zones plus au moins riches en matrice. Par exemple, les quatre zones identifiées (A, B, C et D) ont des fractions volumiques locales de fibres (V_f) qui varient entre 0.64 - valeur proche de la fraction volumique nominale de la plaque - et 0.34 (toutes les valeurs sont recueillies dans le Tab. 5).
- Dans toutes ces zones un couple de fibres à une distance d'environ 20µm peut être trouvé.
- Autour de chaque couple, les fibres voisines peuvent se distribuer de façon aléatoire, présentant des configurations plus ou moins serrées ou dispersées.

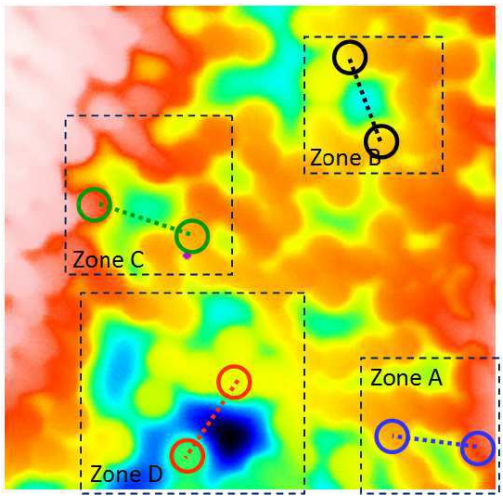

Fig. 108: Image par MCI de la surface d'un échantillon UD vierge.

	Zone A	*Zone B*	*Zone C*	*Zone D*	*Valeur nominale de la plaque*
V_f [-]	0.64	0.50	0.34	0.36	0.66

Tab. 9: Fractions volumiques locales de fibres des zones A, B, C et D et valeur nominale de la plaque

La Fig. 109 montre que le profil de retrait matriciel associé à chaque couple de fibres identifié en Fig. 108 est différent : la zone A (zone riche en fibres) a un retrait matriciel plus faible que celui de la zone D (riche en matrice).

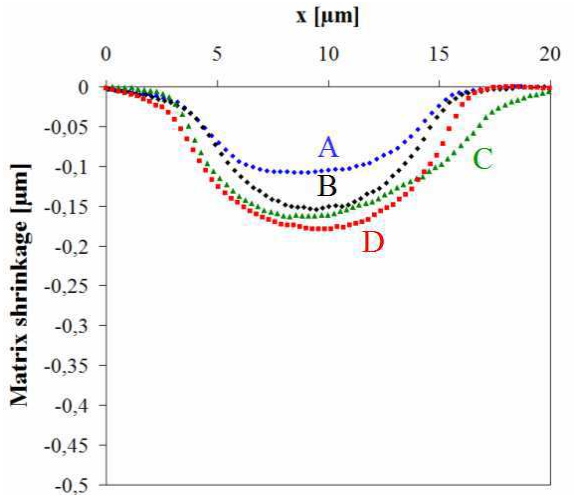

Fig. 109: Retrait matriciel pour une distance entre fibres d'environ 20µm. Echantillon UD vierge.

Par ailleurs, la valeur maximale du retrait peut être corrélée à la V_f associée (voir Fig. 110), démontrant que, pour une distance entre fibres donnée, le retrait matriciel est fonction de la distribution locale des fibres : pour un V_f égal 0.34 le retrait matriciel maximal est d'environ 80% supérieur à celui mesuré pour un V_f d'environ 0.64.

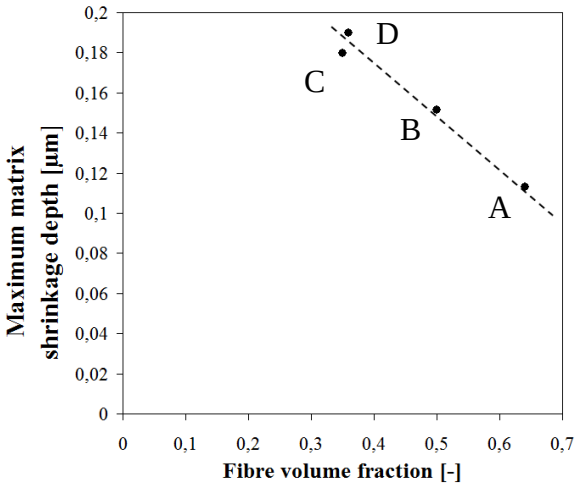

Fig. 110: Retrait matriciel maximal en fonction de la fraction volumique de fibres, pour une distance entre fibres d'environ 20µm. Echantillon UD vierge.

En Fig. 111 les valeurs des retraits matriciels maximaux ont été tracées en fonction de la distance entre fibres: le retrait matriciel augmente avec la distance entre fibres et les mesures présentent une importante dispersion. Pour comprendre l'origine de cette dispersion, en Fig. 111 les retraits matriciels maximaux associés aux quatre profils A, B, C et D ont été localisés. On remarque que les quatre points rouges s'inscrivent bien dans le nuage expérimental et que

l'écart entre les valeurs extrêmes définit la largeur de la bande de dispersion. Cette remarque nous permet d'associer la dispersion des mesures à celle des configurations locales de fibres.

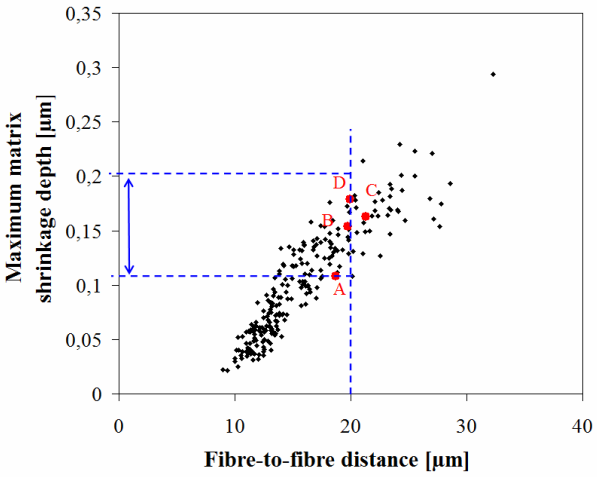

Fig. 111: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres.

L'étude expérimentale permet, donc, de conclure que le retrait matriciel change localement à cause d'un effet "structure" : les fibres étant plus rigides que la matrice, leur distribution dans le composite affecte les déformations mécaniques locales, conduisant à des retraits différents selon la distance entre fibres **et** la fraction volumique locale (V_f). Ces deux paramètres sont liés à la distribution aléatoire des fibres dans le composite, qui ne peut être étudiée que statistiquement. Par exemple, la Fig. 112 montre la probabilité que deux fibres soient à une distance donnée.

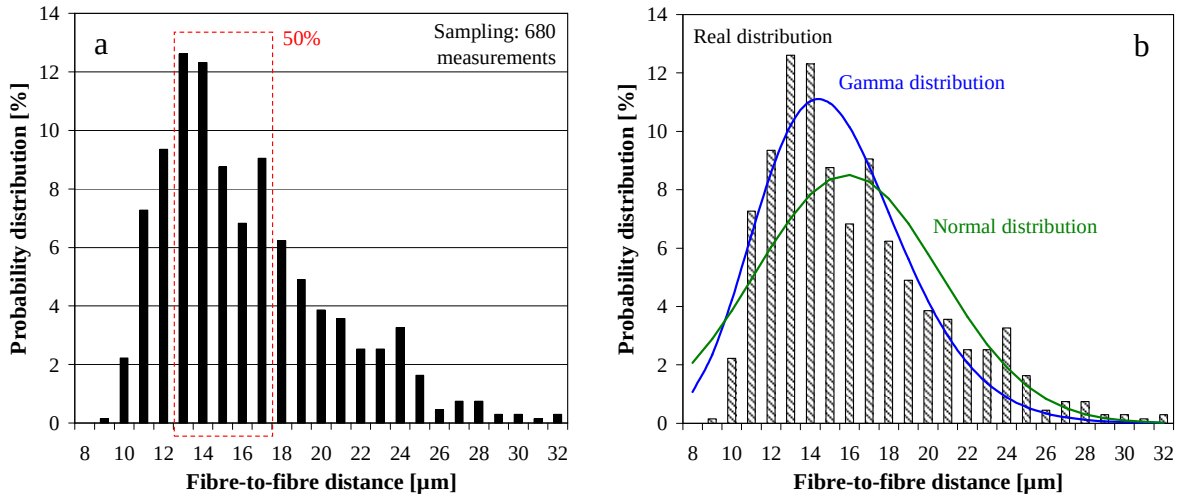

Fig. 112: a. Probabilité de trouver sur la surface d'un échantillon UD deux fibres à une certaine distance entre 8µm et 32µm. b. Comparaison avec une loi Normale (courbe verte) et une loi Gamma (courbe bleue).

On observe que :

- 50% des mesures de distances entre fibres (environ 680) se situent entre 13µm et 17µm (Fig. 112a);
- une distribution Normale, avec μ = 16 (moyenne) et σ = 4.7 (écart type), ne décrit pas correctement la distribution réelle (Fig. 112b);
- alors qu'une distribution Gamma, avec k = 17.3 et θ = 1.13, suit raisonnablement bien l'allure réelle (Fig. 112b).

La même distribution peut être aussi exprimée en terme de probabilité cumulée (Fig. 113). Avec le terme "cumulée" on indique la probabilité que deux fibres soient à une distance plus faible qu'une valeur prédéterminée : par exemple, pour le matériau HTS/TACTIX les fibres sont à une distance inférieure à 12µm dans 20% des cas, inférieure à 15µm dans 50% des cas et inférieure à 19µm dans 80% des cas. Egalement, on peut définir la valeur "cumulée complémentaire" qui rend compte de la probabilité que deux fibres soient à une distance supérieure à celle prédéterminée.

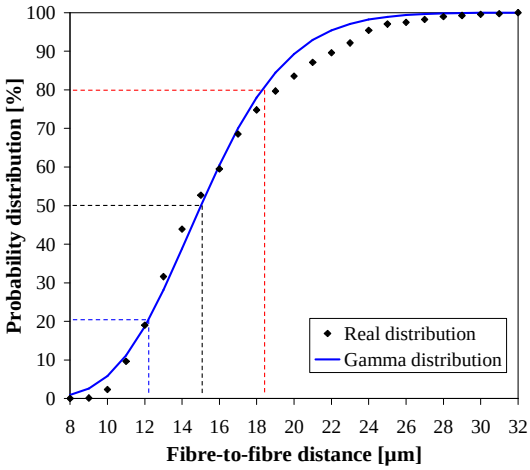

Fig. 113: Probabilité cumulée d'avoir une distance entre fibres inférieure à une valeur prédéterminée

De plus, en Fig. 111 on a observé que les valeurs de retrait, pour une distance entre fibres donnée, présentent une dispersion liée à leur configuration locale. Dans la Fig. 114a la largeur de la dispersion, définie par les valeurs extrêmes des mesures, est représentée pour les distances entre fibres de 12µm, 15µm et 19µm, correspondant respectivement aux 20%, 50% et 80% de probabilité cumulée. Sur la Fig. 114b sont reportés, pour ces mêmes valeurs, les retraits "moyens" s^* qui seront utilisés, dans la suite, pour caractériser le champ de retraits sur la surface du composite UD.

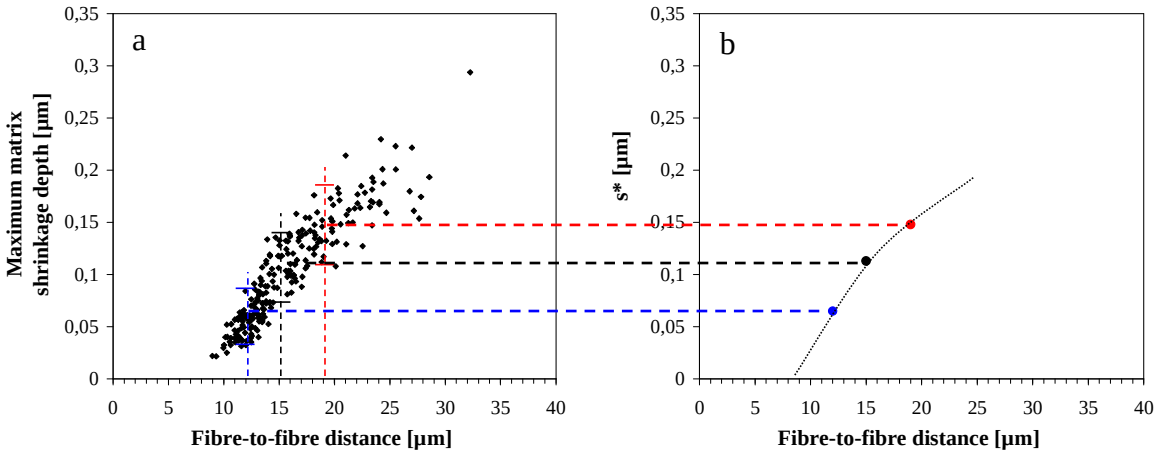

Fig. 114: a. Courbe "retrait matriciel maximal vs distance entre fibres" pour l'état vierge. b. Retraits "moyens" en fonction de la distance entre fibres.

2.2.Echantillon oxydé sous pression d'oxygène

Conformément à Vu et al. [51], le retrait matriciel augmente au cours de la thermo oxydation, jusqu'à l'apparition sur la surface d'endommagements, localisés aux interfaces fibre/matrice. Une étude approfondie de l'évolution du retrait matriciel a, donc, été effectuée par MCI. L'échantillon, dont on a précédemment étudié l'état initial, a été oxydé dans une enceinte à 150°C sous 2 bars d'oxygène. Les premières mesures de la surface ont été effectuées après 24 heures de vieillissement, puis toutes les deux heures de vieillissement supplémentaires jusqu'à 42 heures, car à ce point l'échantillon était déjà suffisamment endommagé.

La Fig. 115 présente l'évolution du retrait matriciel observé expérimentalement à l'état vierge et pour trois durées de vieillissement. Toutes les images ont la même échelle (le déplacement vertical est entre 0 et 1µm). À l'état initial le retrait matriciel est faible et l'image est de couleur rose/rouge/jaune. Après un jour de vieillissement on voit apparaître sur la surface des zones de couleur bleu ciel, témoignant une augmentation du retrait matriciel. Cette évolution progresse pendant l'oxydation, comme révélé par la présence des zones de couleur bleue foncée après 42 heures de vieillissement.

A partir de 38 heures de vieillissement on aperçoit sur la surface des points non mesurés (en violet), localisés aux interfaces des fibres qui appartiennent aux zones riches en matrice (où le V_f est faible) et qui sont les plus éloignées. Ces points ont déjà été associés par Vu et al. [51] aux décohésions fibre/matrice observées par Microscopie Electronique à Balayage.

L'image réalisée après 42 heures de vieillissement montre que les décohésions, qui ne concernaient initialement que les zones avec faibles V_f, se multiplient et se propagent sur la surface en affectant aussi d'autres endroits présentant des V_f plus élevées.

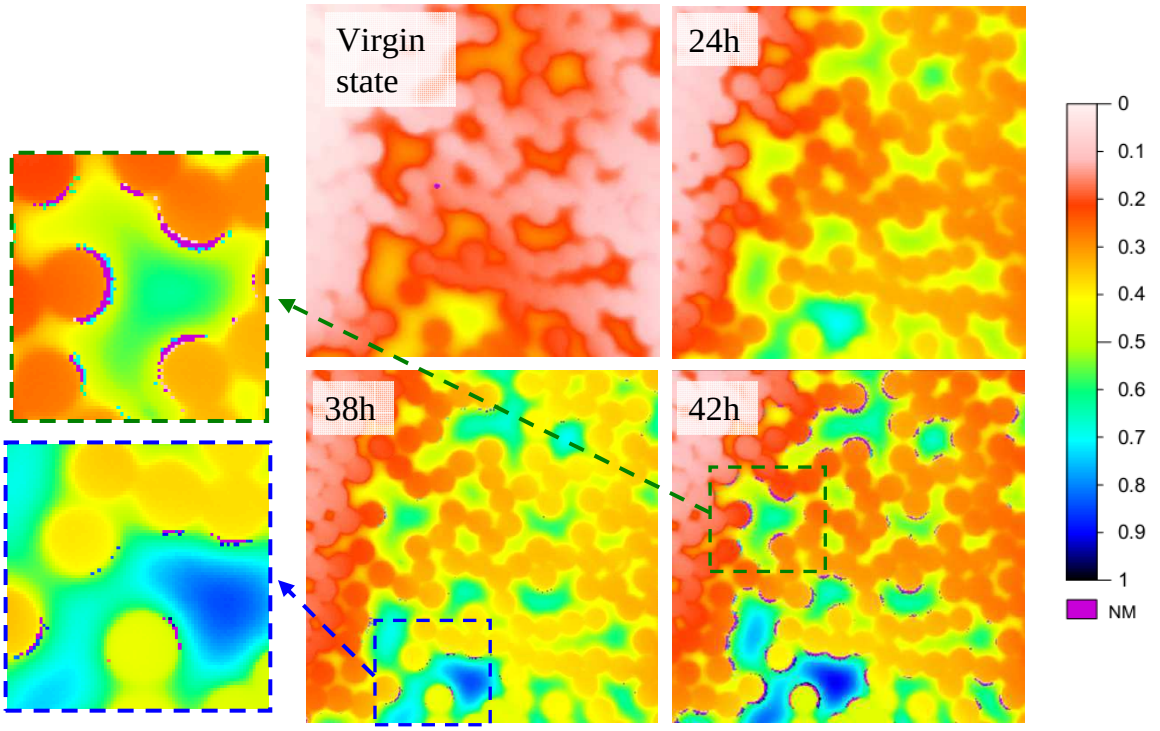

Fig. 115: Evolution du retrait matriciel pendant un vieillissement isotherme à 150°C sous 2b d' O_2

Une reconstruction 3D de la surface de l'échantillon UD est fournie en Fig. 116. Cette fois l'état initial est placé vis-à-vis d'un état très oxydé, en l'occurrence 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C : on observe clairement l'augmentation du retrait matriciel, qui passe d'environ 150nm à environ 1,5µm, et la présence de décohésions le long du périmètre des fibres.

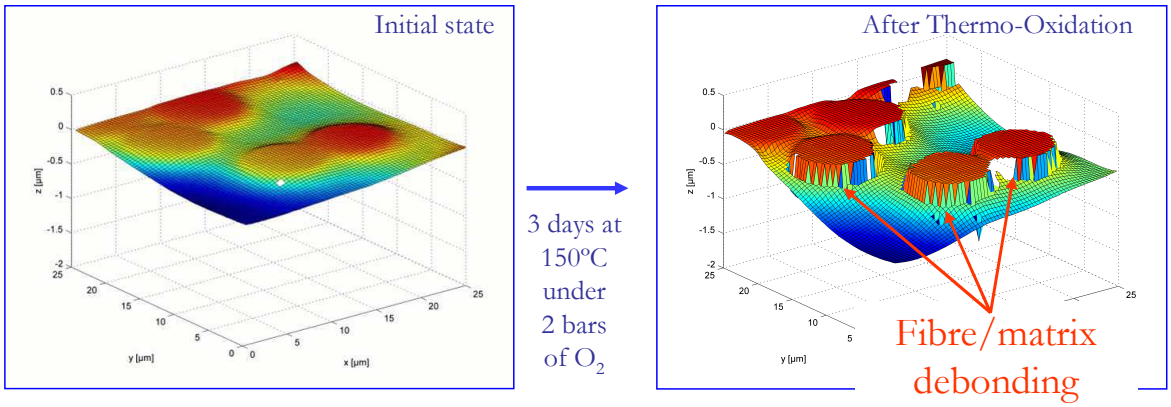

Fig. 116: Reconstruction 3D de la surface d'un échantillon UD vierge et après oxydation, 3 jours à 150°C sous 2b d' O_2

L'évolution, au cours de la thermo oxydation, du retrait matriciel des quatre profils A, B, C et D précédemment choisis (distance entre fibres d'environ 20µm) est présentée en Fig. 117. Le

retrait matriciel augmente proportionnellement : après 30 heures de vieillissement tous les retraits sont presque doublés et après 42 heures ils sont plus élevés de 250% par rapport aux valeurs initiales correspondantes. Les profils C et D présentent, après 42 heures de vieillissement, des zones avec des points non mesurés, contrairement aux profils A et B. Cela suggère, encore une fois, que la décohésion n'est pas corrélée uniquement à la distance entre fibres, mais aussi à leur configuration locale.

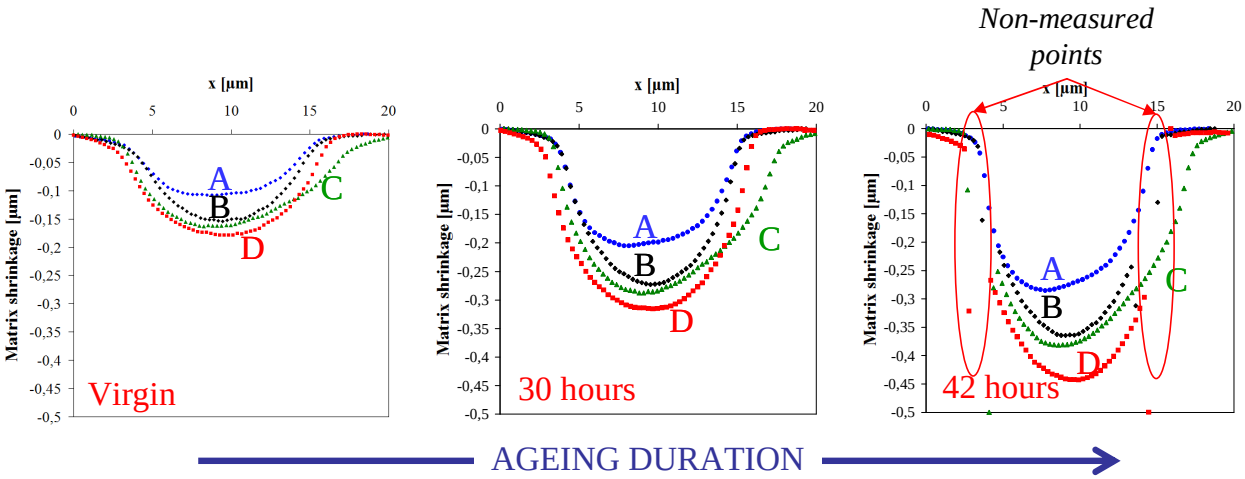

Fig. 117: Evolution des profils A, B, C et D au cours du vieillissement thermo oxydant (à 150°C sous 2b d'O_2)

Un autre résultat intéressant est présenté en Fig. 118, où le retrait matriciel maximal est tracé en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation. Les mesures montrent d'une part que le retrait matriciel augmente avec la distance entre fibres et la durée de vieillissement, et d'autre part que la dispersion des mesures augmente beaucoup avec le niveau d'oxydation. Par exemple, les points de couleur bleue, représentant l'état le plus oxydé de cette étude, sont les plus dispersés, notamment à partir d'une distance entre fibres d'environ 20µm. En effet, lorsqu'une décohésion fibre/matrice s'amorce de nouvelles surfaces directement exposées à l'environnement sont disponibles, devenant immédiatement des parcours privilégiés pour la diffusion de l'oxygène dans le composite [6,7,31,111,112], accélérant ainsi le vieillissement du matériau. Par conséquent, l'augmentation des retraits matriciels en ces zones endommagées sera plus rapide comparativement à celles où il n'y a pas encore d'endommagements. Parallèlement l'amorçage de la décohésion cause une relaxation locale des déformations, due au changement des conditions limites entre la matrice et la fibre [17], affectant aussi la valeur de retrait matriciel mesurée. Pour une durée d'oxydation donnée et une distance entre fibres considérée, la configuration locale peut conduire, ou non, à des ruptures de l'interface

fibre/matrice. L'augmentation brutale des retraits lorsque la décohésion apparaît explique la plus grande variabilité des mesures après l'apparition de ces endommagements (Fig. 118).

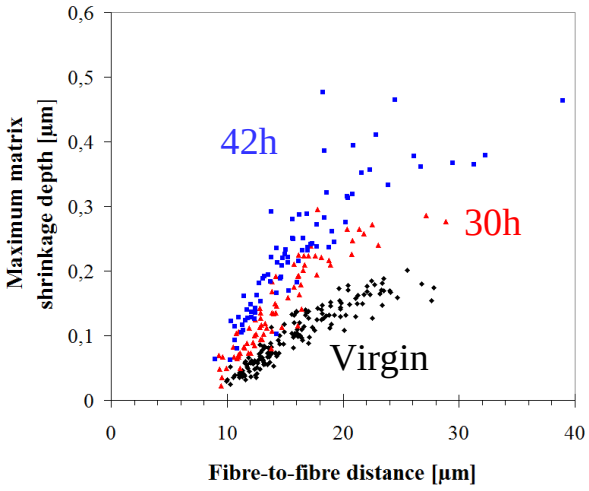

Fig. 118: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation, à 150°C sous 2b d'O_2

Les observations expérimentales conduisent, de nouveau, à la conclusion que le retrait matriciel change localement à cause d'un effet "structure" et, en plus, qu'il dépend du niveau d'oxydation de la surface. De façon identique à ce qui a été fait dans le paragraphe précédent, l'évolution du champ de retraits matriciels pendant l'oxydation peut être représentée à l'aide du paramètre s* correspondant (Fig. 119). Il apparaît que deux régimes sont identifiables :

- un régime "pré décohésion", où l'évolution de *s** suit une allure régulière (courbes en pointillés de la Fig. 119);
- un régime "post décohésion", associé à une augmentation plus rapide du retrait matriciel moyen.

Dans la Fig. 120, la durée d'oxydation a été remplacée par la valeur maximale de la variable phénoménologique de vieillissement γ^{max} (déterminée au chapitre précédent), puisque c'est cette valeur qui caractérise le niveau d'oxydation de la surface où apparaissent les décohésions. Avec cette représentation, on identifie très nettement les deux régimes, pré- et post-décohésion. Dans le régime pré décohésion le retrait matriciel augmente linéairement avec γ^{max}, jusqu'à une valeur critique ($\gamma^{max}{}_c$). Au-delà de cette valeur critique, le retrait matriciel *s** a une évolution beaucoup plus rapide, qui caractérise le régime post décohésion.

La valeur critique du paramètre phénoménologique $\gamma^{max}{}_c$ ne varie pas beaucoup avec la distance entre fibres, ce qui indique que l'on passe brutalement de 20% à 80% de la surface

endommagée. On identifie, donc, un $\gamma^{max}{}_c$ d'environ 0.56, représentant un seuil entre l'état sain et endommagé.

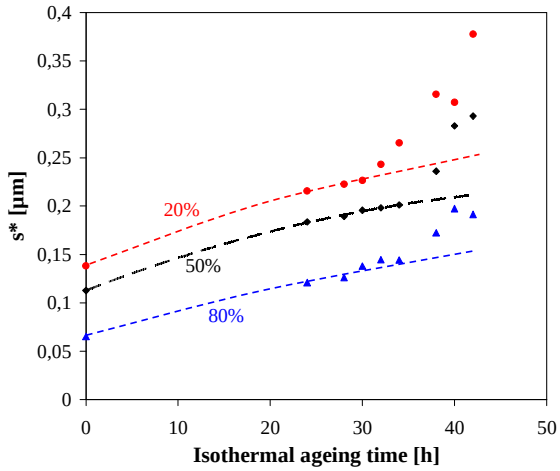

Fig. 119: Evolution du retrait matriciel moyen pour trois distances entre fibres données: 12µm (en bleu), 15µm (en noir) et 19µm (en rouge). Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues.

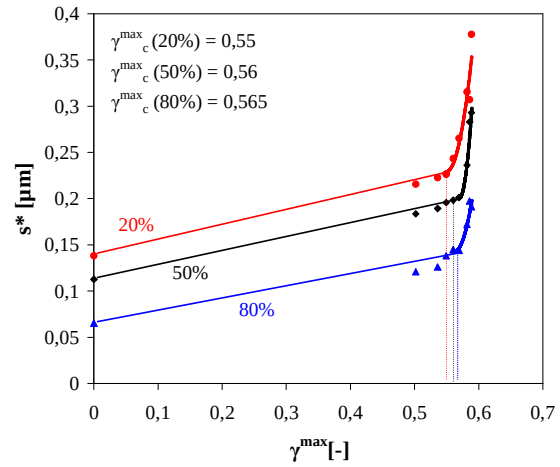

Fig. 120: Corrélation entre γ^{max} et les retraits matriciels moyens de trois distances entre fibres données: 12µm (en bleu), 15µm (en noir) et 19µm (en rouge). Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues.

En conclusion, le vieillissement à 150°C sous 2 bars d'oxygène a mis en évidence que le retrait matriciel augmente en fonction du degré d'oxydation (γ) et qu'à partir de 38 heures de vieillissement des décohésions aux interfaces fibre/matrice apparaissent sur la surface de l'échantillon, initialement localisées dans les parties riches en matrice.

A l'aide d'une étude statistique, on a montré que l'évolution du retrait matriciel moyen suit deux régimes différents, pré- et post- décohésion. Le passage d'un régime à l'autre est caractérisé par une valeur critique de γ^{max}.

3. Modélisation numérique d'un composite UD soumis à un vieillissement thermo oxydant

Pour la modélisation numérique des composites unidirectionnels soumis à un "chargement" thermo oxydant, les conclusions de l'étude expérimentale conduisent à la nécessité de prendre en compte la disposition réelle des fibres et de leurs interactions. Une image représentative de la surface de l'échantillon UD, obtenue par MCI, a été utilisée comme référence (Fig. 121a); les fibres ont été dessinées en calquant l'image (Fig. 121b). La surface ainsi obtenue est trouée en correspondance avec les fibres (Fig. 121c), puis extrudée sur une profondeur de 500µm (Fig. 121d). La géométrie finale, tridimensionnelle, a été maillée avec 262.000 éléments de type C3D8R, qui sont des éléments linéaires à intégration réduite.

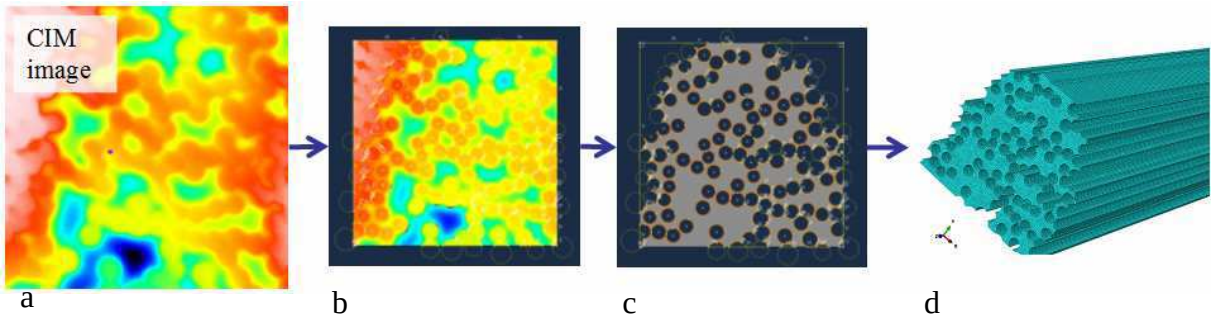

Fig. 121: Processus pour la réalisation du modèle géométrique du composite UD.

La modélisation du comportement mécanique des différents éléments du composite est effectuée comme suit :

- les fibres sont supposées parfaitement rigides et donc remplacées par des encastrements. On suppose également que le coefficient de dilatation thermique de la fibre de carbone est nul, puisqu'il est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui de la matrice [52,113-116].
- On suppose que le comportement mécanique de la matrice est le même que celui de la résine pure à l'échelle locale, dont une loi constitutive a été développée dans le chapitre III.
- D'autre part, aucune interphase fibre/matrice n'est introduite. Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux [17,32-50] visant à caractériser la zone localisée à proximité des fibres où une interphase semble se développer, probablement due à un processus de réticulation du polymère différent de par la présence des fibres de carbone. Des relations empiriques [34-36], un modèle cinétique [37] et un modèle thermodynamique basé sur le calcul de l'énergie libre de Gibbs [38] sont aujourd'hui

disponibles pour la modélisation du gradient de propriétés de l'interphase. Par contre, ces modèles sont issus de considérations purement théoriques et les essais mécaniques démontrant leur validité (typiquement des essais de spectroscopie) sont très difficiles à mettre en place [39-46], la couche intéressée par ces phénomènes étant de l'ordre de 100-200 nm [39,40]. L'objectif de notre étude étant de reproduire globalement le champ de retraits matriciels, liés principalement au comportement mécanique de la matrice, la fibre et l'interphase sont modélisées conjointement, conformément à la méthode proposée par [17].

D'après Vu et al. [51], les retraits matriciels observables sur la surface du composite UD sont essentiellement dus à la formation, dans la matrice, de déformations anélastiques irréversibles :

- la déformation anélastique initiale ($\mathbf{E}^{In}$), produisant le retrait matriciel observé sur la surface d'un composite vierge, qui prend en compte simultanément la déformation de la matrice par dilatation thermique ($\mathbf{E}^{T}$) et celle engendrée par le polissage de la surface;
- la déformation anélastique chimique ($\mathbf{E}^{Ch}(\gamma)$), se développant durant l'oxydation à cause du départ des produits volatils et des molécules d'eau.

Ces déformations anélastiques entraînent une variation de volume de la matrice et, par conséquent, doivent être introduites dans la partie sphérique du potentiel thermodynamique de la matrice polymère - présenté dans le paragraphe III.4.4.2 - selon la forme suivante:

$$\rho\psi = 3/2\ K_\infty^{\gamma^*}(\mathrm{tr}\mathbf{E} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{In} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{Ch}(\gamma))(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + G_\infty^{\gamma^*}(\mathbf{E}^d : \mathbf{E}^d) + \\ + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j^{\gamma^*}(z^{tr\,\boldsymbol{E}j} - z_\infty^{tr\,\boldsymbol{E}j})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\gamma^*}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{E}dj} - \mathbf{Z}_\infty^{\boldsymbol{E}dj})^2 \qquad \text{Eq. 58}$$

Les propriétés mécaniques locales de la matrice ayant été identifiées précédemment, les seules inconnues dans l'Eq. 58 sont les déformations anélastiques - $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{In}$ et $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{Ch}(\gamma)$ - qui, dans la suite, seront obtenues par minimisation des écarts entre les champs de retrait matriciel mesurés par MCI sur la surface de l'échantillon et ceux obtenus par simulation numérique.

3.1. Identification du champ de déformations anélastiques initiales

A l'état vierge, les propriétés mécaniques de la matrice sont homogènes et uniformes. Les déformations anélastiques d'origine chimique ne se sont pas encore développées et l'Eq. 58 présente une forme simplifiée:

$$\rho\psi = 3/2\ K_\infty^{\ *}(\mathrm{tr}\mathbf{E} + \mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{In}})(\mathrm{tr}\mathbf{E}) + G_\infty^{\ *}(\mathbf{E}^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}}) + \\ + 3/2 \sum_{j=1}^{n} K_j^{\ *}(z^{tr\,\boldsymbol{Ej}} - z_\infty^{\ tr\,\boldsymbol{Ej}})^2 + \sum_{j=1}^{m} G_j^{\ *}(\mathbf{Z}^{\boldsymbol{Edj}} - \mathbf{Z}_\infty^{\ \boldsymbol{Edj}})^2 \qquad \text{Eq. 59}$$

où, en introduisant une valeur de déformation anélastique scalaire (ε^{In}), la tr$\mathbf{E}^{\mathrm{In}}$ peut être exprimée de la façon suivante :

$$\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{In}} = 3 * \varepsilon^{In} \qquad \text{Eq. 60}$$

La nature de la déformation ε^{In} n'est pas claire [51]: on suppose qu'elle est principalement due au refroidissement du matériau de sa température de cuisson à l'ambiante, mais le polissage peut aussi introduire des déformations irréversibles. L'objectif de cette partie est donc d'obtenir une estimation de la déformation anélastique initiale qui servira de référence pour évaluer la déformation anélastique chimique, induite par la thermo oxydation.

On se retrouve, de nouveau, à résoudre un problème d'optimisation, dans lequel la variable ε^{In} doit être identifiée en minimisant l'écart entre les champs de déplacements mesurés par MCI (Fig. 122a) et numériques (Fig. 122b). Pour cela, le même protocole d'optimisation mis en place pour l'identification des paramètres de la loi de comportement de la résine a été utilisé. L'écart entre les valeurs numériques et expérimentales a été évalué en 15 points, choisis dans différentes zones plus au moins riches en fibres.

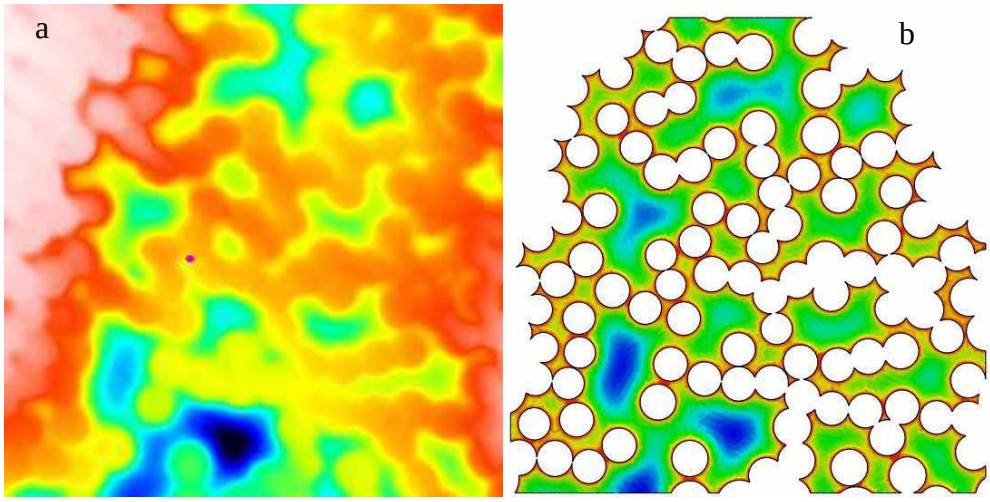

Fig. 122: Champs de déplacement expérimental (a) et numérique (b)

Pour se rapprocher des conditions réelles, la simulation se compose de deux phases (Fig. 123): une phase instantanée de refroidissement, où un saut de température (T de cuisson moins T

ambiante) est imposé[1], et une phase de relaxation de longue durée, où la variation de température ΔT (et donc la déformation ε^{In}) est maintenue constante. La durée de cette dernière phase correspond à la valeur de temps à laquelle l'observation expérimentale est faite, soit 420.000 secondes.

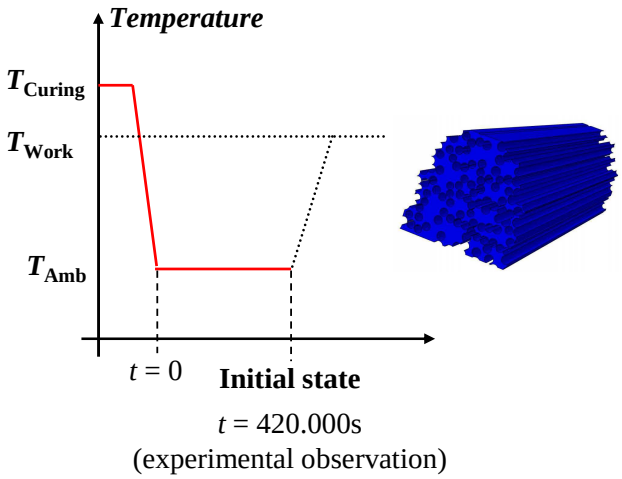

Fig. 123: Phases de la simulation pour l'étude du retrait matriciel initial.

A l'aide de cette démarche, la valeur identifiée est $\varepsilon^{In} = -10^{-2}$. En Fig. 124a, les quatre profils de retraits (A, B, C et D), correspondant à une distance entre fibres de 20µm, mesurés expérimentalement ont été comparés aux profils numériques. Tandis que, en Fig. 124b les retraits matriciels maximaux estimés ont été comparés aux mesures pour différentes distances entre fibres (jusqu'à 30µm). Il est intéressant de noter que pour une seule valeur de ε^{In} tout le champ de retraits est correctement reproduit.

Ce dernier résultat confirme d'une part que la zone modélisée a une extension suffisante pour être représentative du comportement du composite, et d'autre part que la dispersion des points expérimentaux n'est pas due à la technique de mesure, mais encore une fois à l'effet de la disposition aléatoire des fibres dans le matériau.

Bien qu'il ne soit pas possible de séparer les composantes "thermique" et "polissage" de la déformation anélastique globale ε^{In}, si on prend la valeur de ΔT = - 190°C ($T_{cuisson}$ - T_{amb}) on obtient une valeur du coefficient de dilatation thermique de la matrice $\alpha_T \approx 53 \times 10^{-6}$ °C^{-1}, valeur typique pour des polymères de cette famille. Cela laisse penser que la cause prédominante du retrait matriciel est la variation de température et que le polissage a plutôt un effet du deuxième ordre.

[1] La déformation anélastique ε^{In} est proportionnelle à la variation de température et le facteur de proportionnalité est le coefficient de dilatation thermique de la matrice (α_T), soit $\varepsilon^{In} = \alpha_T \Delta T$.

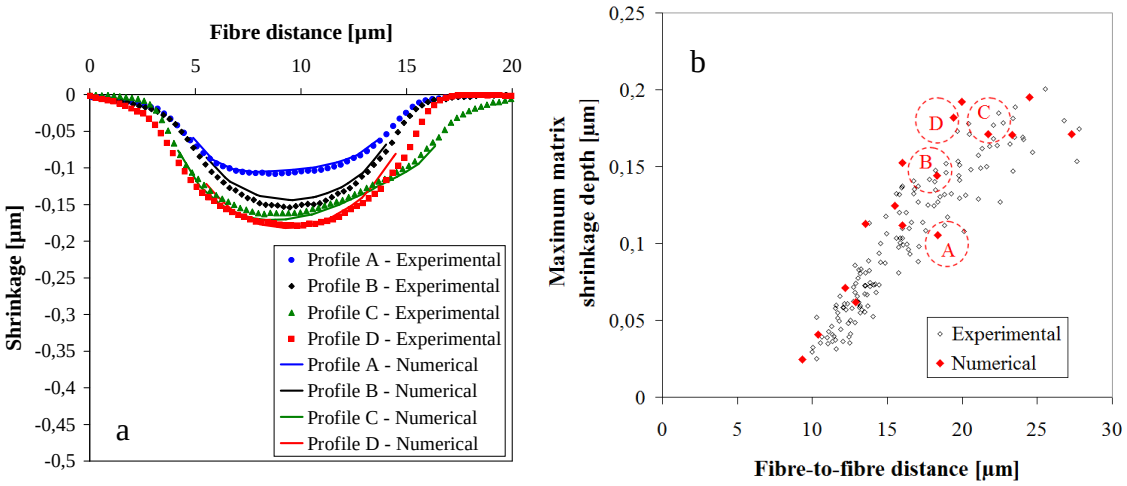

Fig. 124: a. Profils numériques et expérimentaux pour un distance entre fibre de 20µm. b. Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres.

Le caractère visqueux du comportement mécanique de la matrice se manifeste dans la relaxation des contraintes et dans l'évolution des retraits au cours du temps de simulation. En Fig. 125 est tracée l'évolution des profils B et D en fonction du temps de simulation à partir de l'instant t = 0 jusqu'à 420.000s. Le retrait matriciel maximal diminue d'environ 10% dans les premières 420.000 secondes de simulation et on constate qu'au delà de cette durée il n'évolue quasiment plus.

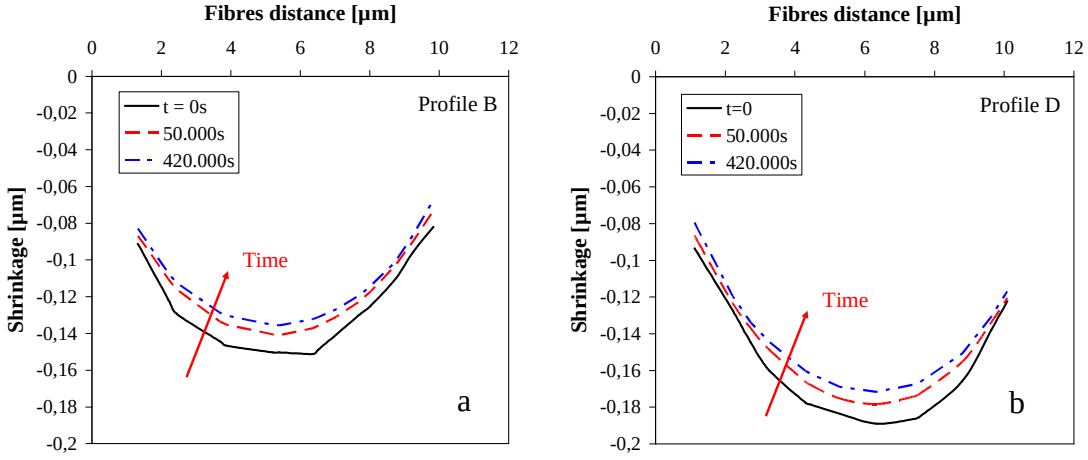

Fig. 125: Evolution des retraits matriciels numériques des profils B (a) et D (b) en fonction du temps de simulation.

Le modèle numérique permet d'obtenir les champs de contraintes de Von Mises juste après le refroidissement du composite (Fig. 126a) et après 420.000 secondes (Fig. 126b), temps nécessaire pour atteindre un état stabilisé. D'après cette figure, on constate que :

- La relaxation des contraintes est très importante, puisqu'on passe d'une valeur maximale initiale d'environ 130MPa (Fig. 126a) à une valeur relaxée très faible, d'environ 0.05MPa (Fig. 126b). Ces valeurs sont bien sûr indicatives, puisque dans le modèle numérique les fibres n'ont pas été modélisées, mais plutôt remplacées par des encastrements, ce qui empêche de calculer aux interfaces fibre/matrice des valeurs fiables : en effet, les valeurs aux interfaces dépendent du raffinement du maillage - à cause de la singularité de bord libre - et augmentent avec celui-ci.
- Juste après le refroidissement (Fig. 126a) les endroits où les contraintes sont les plus élevées sont les zones riches en matrice et, notamment, là où les distances entre fibres sont les plus grandes.

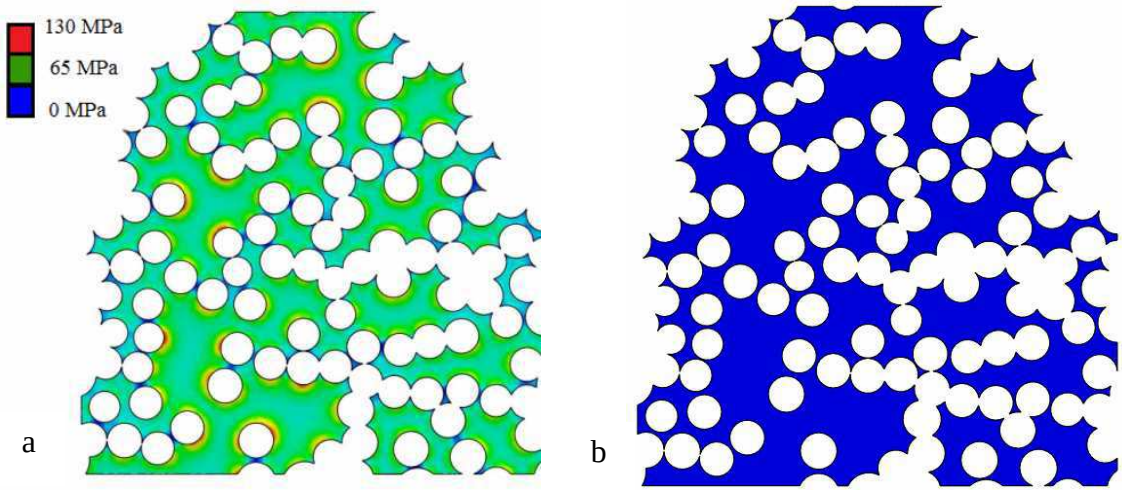

Fig. 126: a. Champ de contraintes de Von Mises juste après le refroidissement du composite. b. Champ de contrainte après 420.000 secondes de relaxation.

En conclusion, une valeur unique de déformation anélastique – constante dans tout le composite – permet de reproduire correctement le champ de déplacement initial observé expérimentalement. En prenant en compte la distribution réelle des fibres, les formes exactes des quatre profils choisis à titre d'exemple peuvent être obtenues numériquement et, parallèlement, la dispersion de la courbe "retrait matriciel vs distance entre fibres" a été retrouvée. Les contraintes les plus élevées s'obtiennent juste après la phase de refroidissement du matériau, pour ensuite se relaxer dans le temps à cause du comportement visqueux de la matrice. Ces contraintes se localisent là où le composite est le plus riche en matrice et où les distances entre fibres sont les plus élevées. Parallèlement, les retraits matriciels diminuent légèrement, démontrant l'importance de prendre en compte une phase de relaxation dans la simulation numérique, avant de comparer les profils numériques aux mesures par MCI.

3.2. Evolution de la déformation anélastique chimique au cours du vieillissement thermo oxydant

Suite à l'oxydation, les propriétés mécaniques de la matrice évoluent. Parallèlement, des déformations anélastiques d'origine chimique se développent. D'après le paragraphe précédent, la déformation ε^{In} a été fixée à la valeur de -10^{-2} et il ne reste plus qu'à identifier la $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)$ pour les différents états oxydés (voir Eq. 58).

En introduisant une valeur de déformation anélastique scalaire ($\varepsilon^{Ch}(\gamma)$), la $\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma)$ peut se réécrire de cette façon :

$$\mathrm{tr}\mathbf{E}^{\mathrm{Ch}}(\gamma) = 3 * \varepsilon^{Ch}(\gamma) \qquad \text{Eq. 61}$$

De plus, on suppose que $\varepsilon^{Ch}(\gamma)$ et γ présentent le même gradient en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement (z) et, par conséquent, pour des conditions de vieillissement données, on peut écrire :

$$\varepsilon^{Ch}(\gamma) = \varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t) \cdot \gamma(t, z) \qquad \text{Eq. 62}$$

où $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ est un coefficient de proportionnalité représentant la déformation anélastique en surface, dépendant seulement de la durée de vieillissement, pour une température et une pression partielle d'O_2 données.

La structure de la simulation numérique est montrée en Fig. 127. A chaque état oxydé de l'étude expérimentale est associé un calcul numérique composé de deux phases : une phase instantanée de refroidissement de la température de vieillissement à l'ambiante et une phase de relaxation d'une durée de 600 secondes, où la déformation ε^{In} est maintenue constante. La durée de la phase de relaxation correspond, encore une fois, au temps nécessaire pour effectuer l'observation expérimentale après le refroidissement de l'échantillon.

Les propriétés mécaniques de la matrice, ainsi que leur gradient dans la couche oxydée, sont introduites dans le modèle numérique par l'intermédiaire d'un script PYTHON, en fonction de γ, paramètre indicateur du vieillissement. Ce script évalue - au fur et à mesure de l'oxydation - la valeur appropriée de γ à donner à chaque noeud du maillage, en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement oxydant et des conditions de vieillissement considérées. Ensuite, la loi constitutive du polymère, ainsi que les déformations anélastiques chimiques (Eqs. 61 et 62), sont fournies à ABAQUS en fonction de la valeur locale de γ. A l'aide de cette

démarche, la simulation permet de reproduire les gradients de propriétés et de déformations qui se développent dans la profondeur de l'échantillon à partir de la surface exposée à l'environnement. En Fig. 127, par exemple, la géométrie de la matrice modélisée après oxydation présente un gradient de couleurs, où le bleu correspond à la condition $\gamma = 0$ et aux autres couleurs correspondent des valeurs supérieures de γ.

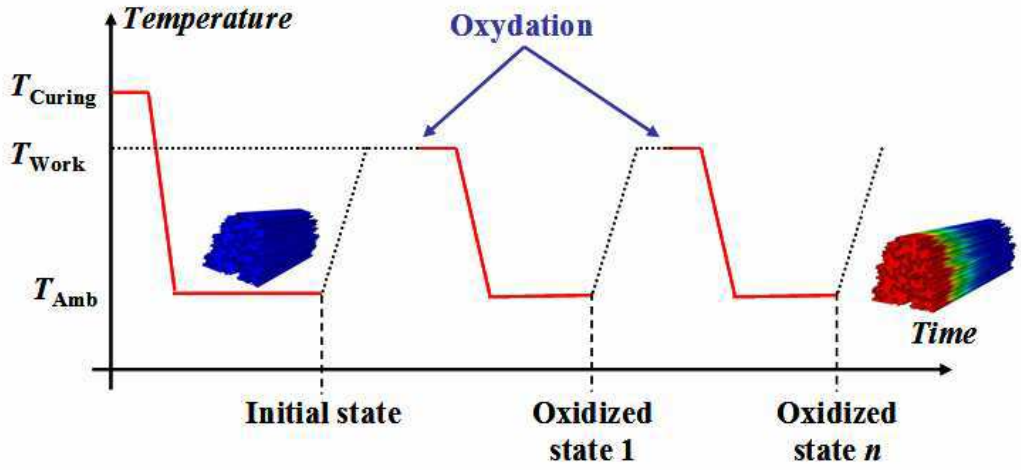

Fig. 127: Structure de la simulation pour prendre en compte l'oxydation

Comme pour l'évaluation de ε^{In} présentée dans le paragraphe précédent, la déformation $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ peut être évaluée à l'aide d'un algorithme d'optimisation.

Sur la Fig. 128 les profils de retrait obtenus pour la configuration D sont comparés aux mesures pour deux différentes durées de vieillissement sous 2 bars d'oxygène à 150°C : après 30 heures avec $\varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t) = -0.6 \cdot 10^{-2}$ et 42 heures avec $\varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t) = -1.1 \cdot 10^{-2}$.

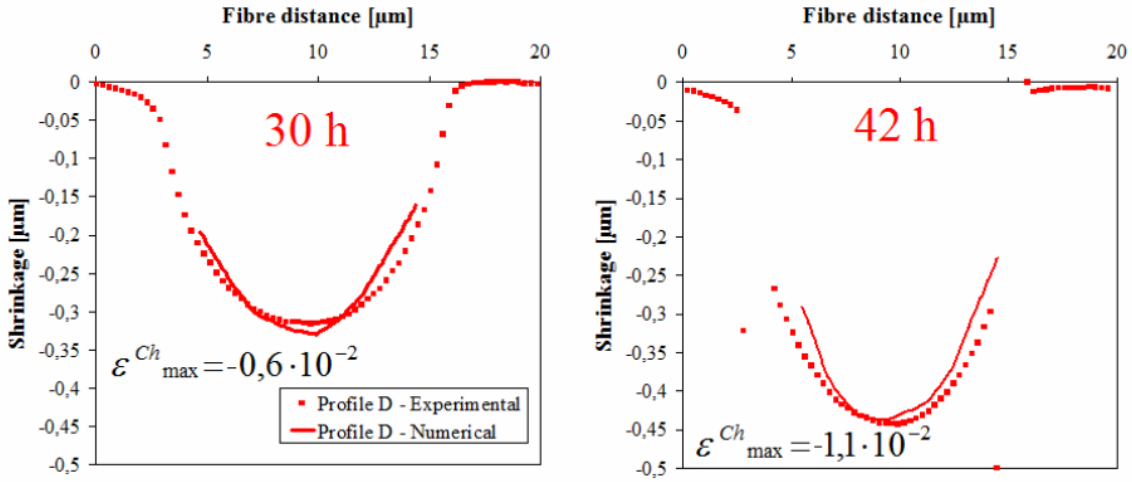

Fig. 128: Comparaison du profil D expérimental avec celui numérique après 30 heures et 42 heures de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C, et valeurs identifiées de déformation anélastique chimique maximale.

Par ailleurs, à l'aide de ces mêmes valeurs de $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$, on reproduit correctement les champs complets de retraits : en Fig. 129 le retrait matriciel maximal numérique a été comparé aux mesures en fonction des distances entre fibres (jusqu'à 40µm) pour deux durées d'oxydation (30 heures en Fig. 129a et 42 heures en Fig. 129b), montrant qu'on retrouve bien numériquement (symboles pleins) les valeurs expérimentales (symboles creux) et leur dispersion.

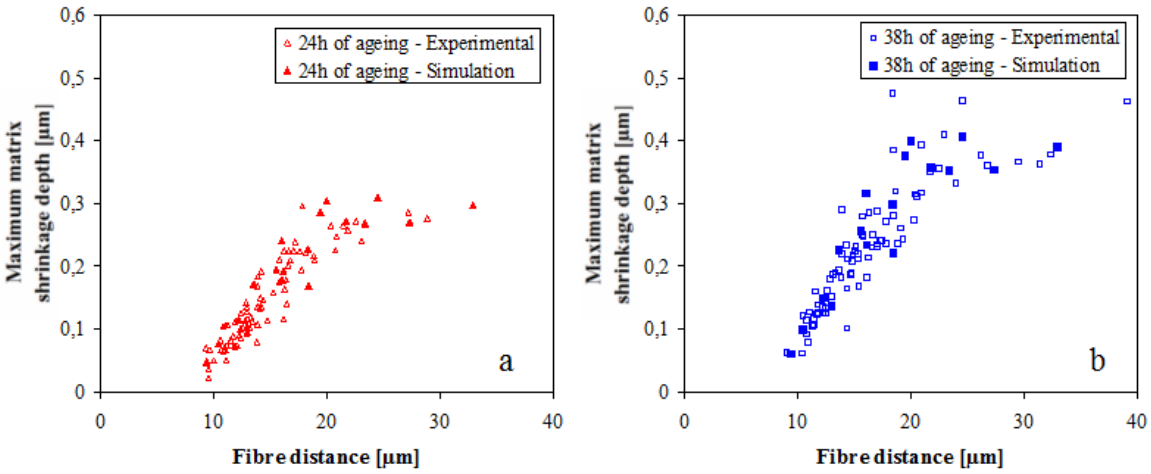

Fig. 129: Comparaison numérique/expérimental du retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres après 24 heures (a) et 38 heures (b) de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C.

Les évolutions des déformations anélastiques chimique et totale (définie comme la somme de la déformation anélastique initiale et de la déformation chimique en surface (Eq. 63)), sont présentées en fonction de γ^{max} dans la Fig. 130.

$$\varepsilon^{\max}(t) = \varepsilon^{In} + \varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t) \qquad \text{Eq. 63}$$

On remarque que le "poids" de la déformation initiale est important et que les deux régimes observés précédemment sont toujours distinguables : pré décohésion (pour $\gamma^{max} < 0.56$) et post décohésion (pour $\gamma^{max} > 0.56$). On rappelle que cette valeur correspond à la valeur critique conduisant à l'amorçage des décohésions sur 50% de la surface observée. On identifie aussi la valeur critique de la déformation totale correspondante $\varepsilon^{max}{}_{c} = -0.017$, qui ne dépend ni des configurations locales des fibres ni des distances entre fibres, mais représente une valeur seuil au-delà de laquelle la moitié de la surface est endommagée.

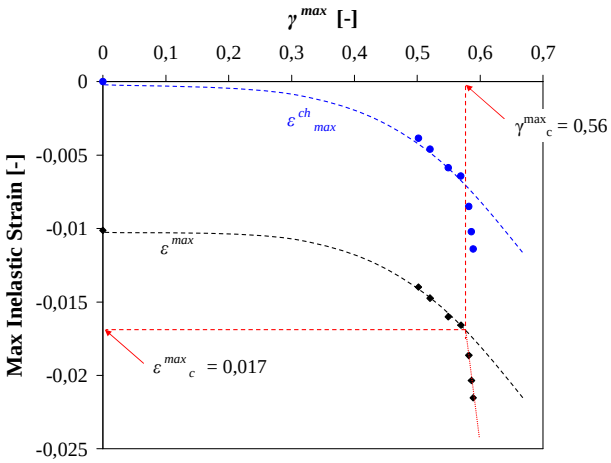

Fig. 130: Evolution de la déformation anélastique chimique (en bleu) et totale (en noir) pendant le vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C.

Il faut, cependant, noter que les déformations anélastiques "post-décohésion" ont été obtenues à l'aide d'un modèle numérique qui ne prend pas en compte les décohésions fibre/matrice. Suite à l'amorçage de ces endommagements, la condition d'encastrement entre la fibre et la matrice n'est plus réaliste dans les endroits endommagés et, par conséquent, ceci conduit à surestimer la valeur de déformation anélastique totale identifiée. Cet aspect sera plus largement analysé dans le paragraphe suivant.

En conclusion, il s'avère qu'une seule valeur de ε^{Ch}_{max}, pour un temps de vieillissement donné, permet de reproduire correctement la totalité du champ de retraits mesuré par MCI. Cela permet de conclure que le champ de retraits résulte uniquement de l'effet "structure" associé à la présence des fibres, qui n'interagissent nullement avec les phénomènes d'oxydation. Cette dernière remarque autoriserait l'emploi de modèles simplifiés qui ne rendraient compte que de cet effet structure sur la profondeur des retraits (voir Annexe A1)

3.3. Calcul des contraintes associées aux déformations chimiques et décohésions aux interfaces fibre/matrice

Le modèle numérique donne accès à la distribution des contraintes associées aux déformations chimiques, ainsi qu'à leur évolution dans le temps. La contrainte moyenne de Von Mises évaluée juste après le refroidissement augmente pendant l'oxydation et, par rapport à l'état initial, est d'environ 115% plus élevée après 38h de vieillissement à 150°C sous 2b d'O_2 et d'environ 207% après 42h.

Afin d'interpréter les phénomènes d'endommagement ayant lieu à cette échelle (décohésion fibre/matrice), une étude est conduite sur le champ de contraintes à différents temps de

vieillissement. Pour cette étude, encore une fois, les cartographies issues des simulations numériques seront comparées aux observations expérimentales. En particulier, la superposition du champ numérique des contraintes de Von Mises et des champs de retraits mesurés par MCI, pour une configuration ayant atteint l'amorçage de l'endommagement à certains endroits (et à certaines interfaces), permettra d'identifier un seuil de contrainte, qu'on pourra qualifier de contrainte critique. Cependant, cette valeur est purement indicative car l'estimation à l'interface fibre/matrice dépend de la densité du maillage.

Pour commencer, on considère l'échantillon vieilli 38 heures sous 2 bars d'O_2 à 150°C, ayant une valeur de γ^{max} proche de 0.56 (valeur critique) et présentant quelques sites endommagés (interface fibre/matrice) notamment là où la fraction volumique de fibres est faible. Pour le niveau d'oxydation considéré, le champ de retraits observé par MCI est montré en Fig. 131a. Dans cette image, la zone A est la partie la plus riche en matrice de la surface observée expérimentalement et celle où la plupart des points non-mesurés (qui dans la Fig. 131a sont en violet) se situent. La Fig. 131b illustre le champ de contraintes correspondant tout de suite après la phase de refroidissement, qui est la phase la plus critique avant la relaxation viscoélastique des contraintes. On note que, dans la zone A, les contraintes sont en moyenne élevées, notamment pour les distances entre fibres les plus grandes.

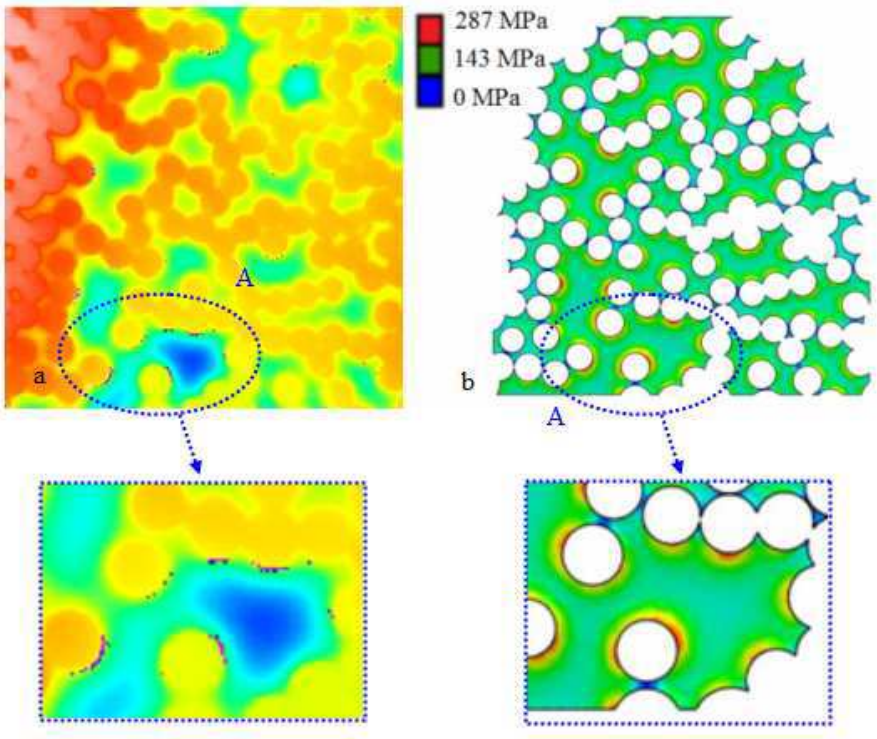

Fig. 131: a. Image par MCI après 38 heures de vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C, les points non mesurés correspondent aux décohésions. b. Champ de contraintes correspondant juste après le refroidissement du composite.

Les Fig. 132a, b et c ont été obtenues en appliquant trois seuils (σ^{VM}_s) différents - 150MPa, 200MPa et 250MPa - au champ de contraintes de Von Mises montré en Fig. 131b et, notamment, les endroits où les contraintes dépassent le seuil sont signalés en rouge.

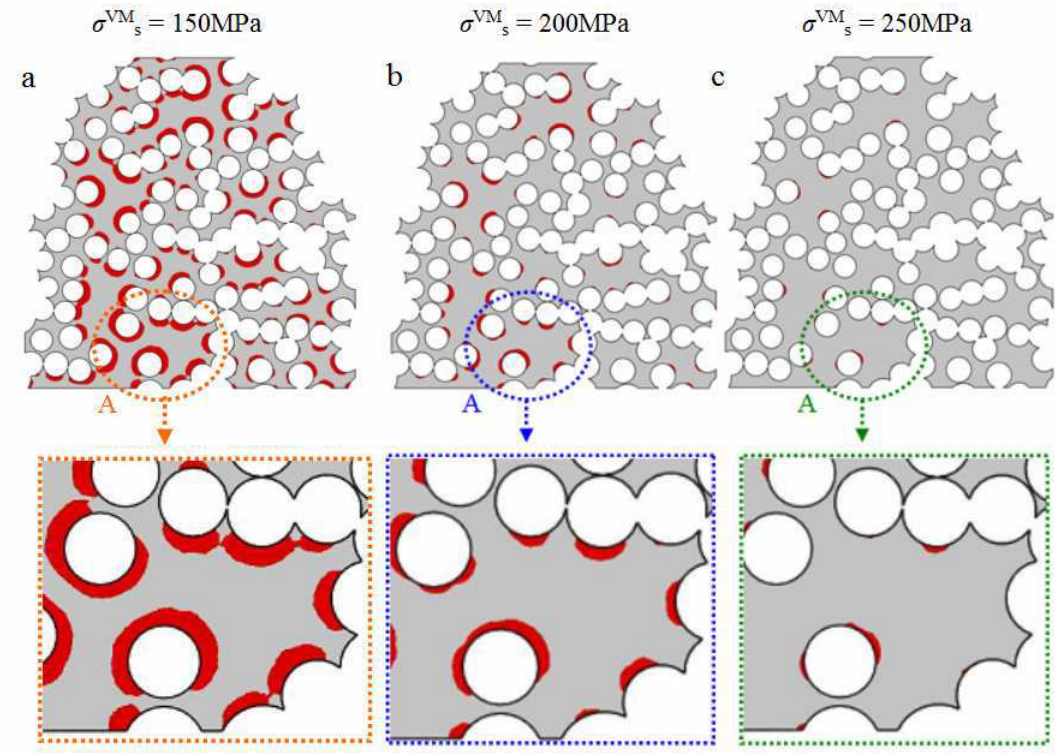

Fig. 132: Endroits où le champ de contraintes de Von Mises, correspondant à l'échantillon vieilli 38 heures sous 2b d'O_2 à 150°C, dépasse les seuils de 150MPa (a), 200MPa (b) et 250MPa (c).

On note que l'extension de zones rouges dépend de la valeur du seuil. En comparant, donc, la densité des zones rouges à celle des points non-mesurés en surface de l'échantillon (Fig. 131a), on identifie un seuil de 240MPa.

On considère, maintenant, l'échantillon le plus oxydé de cette étude, c'est-à-dire celui vieilli 42 heures sous 2b d'O_2 à 150°C. Cet échantillon a une valeur de γ^{max} légèrement supérieure à 0.56 et présente des décohésions fibre/matrice sur presque la totalité de la surface observée par MCI (Fig. 133a). En appliquant le seuil précédemment identifié (σ^{VM}_s = 240MPa) au champ de contraintes de Von Mises correspondant, les zones "critiques" prévues par le modèle numérique (en rouge dans la Fig. 133b) sont presque les mêmes que celles où expérimentalement on observe des endommagements (Fig. 133a). Ce résultat est très intéressant puisque il témoigne d'un effet *structure* dans la localisation des décohésions fibre/matrice.

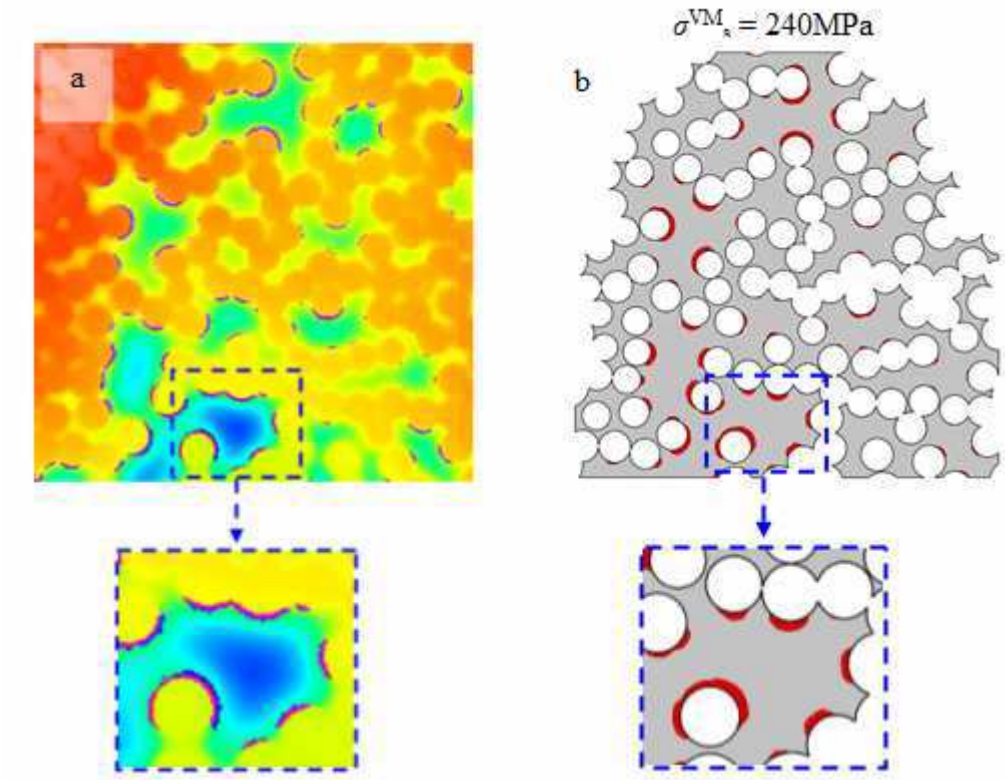

Fig. 133: a. Image obtenue par MCI de la surface de l'échantillon oxydé 42 heures sous 2 bars d'O_2 à 150°C. b. Endroits où le champ de contraintes de Von Mises correspondant dépasse le seuil de 240MPa

Or, deux questions se posent : la variation brutale de la déformation anélastique totale ε^{max} lorsque γ atteint la valeur critique γ^{max}_c = 0.56 (Fig. 130) peut-elle s'expliquer par le développement des décohésions fibre/matrice ? Et pour répondre à cette question, jusqu'à quelle profondeur la décohésion se développe dans l'échantillon à partir de la surface exposée à l'environnement (valeur non mesurable expérimentalement) ?

Pour clarifier ces aspects, le modèle numérique a été modifié : les décohésions fibre/matrice ont été modélisées en enlevant la condition limite d'encastrement où les interfaces fibre/matrice sont endommagées (Fig. 134). Ensuite, plusieurs calculs ont été lancés en faisant varier la profondeur de décohésion entre 0µm (pas de décohésion) et 7µm.

Afin d'identifier la profondeur de décohésion, on fait l'hypothèse que la valeur de la déformation anélastique est celle correspondant à γ^{max} = 0.56, soit $\varepsilon^{\max}(t) = -1.7 \cdot 10^{-2}$.

Le résultat, en terme d'évolution du profil D, est montré en Fig. 135. On constate que le retrait matriciel maximal numérique est fonction de la profondeur de décohésion car il passe de 384nm, pour le modèle sans endommagement, à 470nm, avec une profondeur de 7µm. Pour une profondeur de décohésion de 5µm, le retrait matriciel maximal du profil D est seulement 2% plus faible que la valeur mesurée expérimentalement (442nm) et la forme réelle du profil

est bien reproduite numériquement. De plus, ce résultat reste valable pour le champ complet de retraits mesuré par MCI.

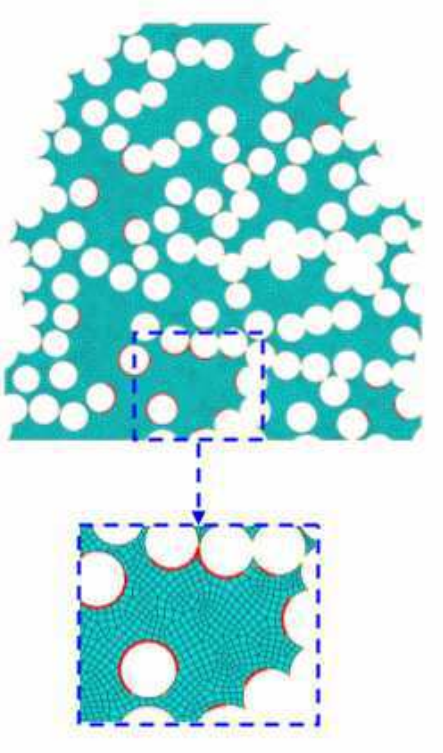

Fig. 134: Modélisation des décohésions fibre/matrice observées expérimentalement sur la surface de l'échantillon vieilli 42 heures sous 2 bars d'O_2 à 150°C.

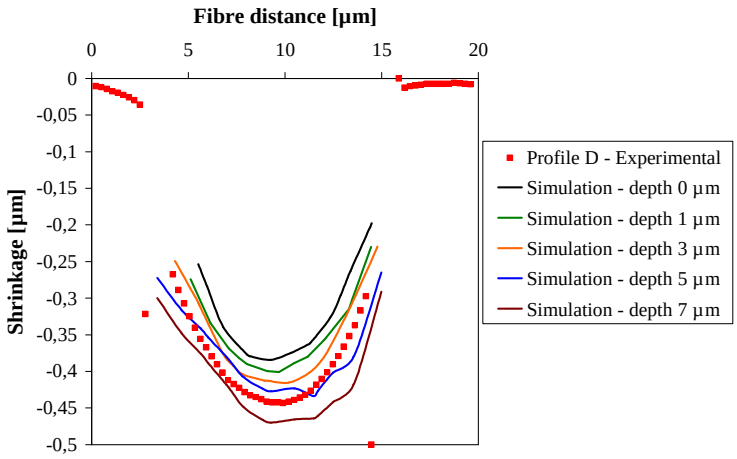

Fig. 135: Changement de forme du profil D en fonction de la profondeur de décohésion vis-à-vis au profil mesuré après 42 heures de vieillissement. Vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C.

Le modèle avec décohésions permet aussi de remarquer que les contraintes de Von Mises se relaxent localement là où apparaissent les décohésions fibre/matrice. Ceci entraîne une

redistribution des contraintes dans le voisinage de la décohésion qui conduit à des nouveaux sites "critiques", où soit la décohésion peut progresser soit des nouvelles décohésions peuvent apparaître.

3.4. Cas du vieillissement sous air atmosphérique

Afin d'accéder à des niveaux d'oxydation avancés, tout en restant dans des gammes de durées acceptables, tous les résultats numériques et expérimentaux ont été obtenus, jusqu'à maintenant, en conduisant le vieillissement sous 2 bars d'oxygène. Cette approche nous a permis d'identifier une valeur critique du coefficient phénoménologique de vieillissement γ, associé à une augmentation rapide des retraits matriciels et à une rupture brutale des interfaces fibre/matrice.

En conditions de service, le matériau est utilisé à la même température de vieillissement (150°C pour le composite HTS/TACTIX), mais sous des pressions partielles d'oxygène plus faibles, notamment sous air atmosphérique où le pourcentage en volume d'oxygène est d'environ 20%. A ce stade, il convient, donc, de s'interroger sur l'effet que la pression partielle d'oxygène peut avoir sur les mécanismes d'endommagement et sur l'amorçage des décohésions. D'après le paragraphe III.3.2.5, sur la surface d'un échantillon oxydé sous air atmosphérique le paramètre phénoménologique γ atteint la valeur de 0.56 (valeur qu'on a montré être critique pour le vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C) au bout d'un temps d'environ 7 fois plus élevé que sous 2 bars d'oxygène.

Cependant, il reste à vérifier si la valeur critique de γ^{max} est indépendante, ou non, de la pression partielle d'oxygène. Dans cette optique, un nouvel essai a été conduit sur un nouvel échantillon de composite UD qui, cette fois, est vieilli sous air atmosphérique à 150°C pendant quatorze jours (au lieu de deux jours sous 2b d'O_2). On appellera cet échantillon "B" et celui oxydé précédemment sous pression d'oxygène sera l'échantillon "A". Une image par MCI de l'état de surface initial de l'échantillon B est présentée en Fig. 136a. Selon le protocole précédent, on ne montrera qu'une portion de la surface de dimensions 100µm x 100µm (Fig. 136b).

Il faut tout d'abord s'assurer que l'état initial est similaire à celui observé précédemment (Fig. 111). En Fig. 137 le retrait matriciel maximal de l'échantillon B a été tracé en fonction de la distance entre fibres et comparé au résultat obtenu pour échantillon A : dans les deux cas, les points expérimentaux ont la même allure et la même dispersion, prouvant que l'état initial des deux échantillons est le même (même plaque et même protocole de polissage).

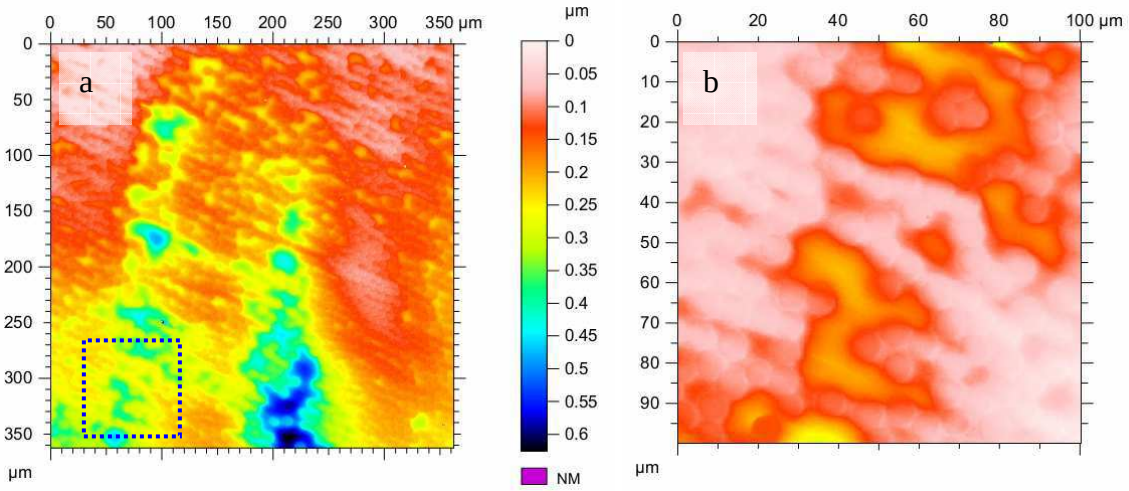

Fig. 136: a. Image par MCI de la surface du nouvel échantillon vierge. b. Portion de la surface dont on montrera dans la suite l'évolution suite à la thermo oxydation sous air atmosphérique.

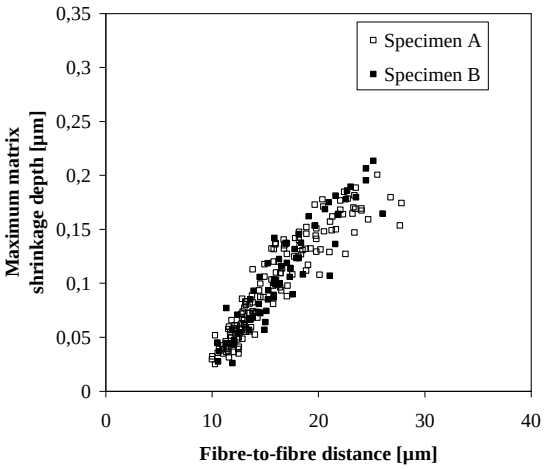

Fig. 137: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres de l'échantillon A vierge (carrés vides) et de l'échantillon B vierge (carrés pleins).

La Fig. 138 présente l'évolution du retrait matriciel en surface pendant l'oxydation. Toutes les images sont à la même échelle, entre 0µm (rouge) et 1.2µm (bleu foncé).

Les mécanismes de dégradation sont les mêmes que sous pression d'oxygène :

- à l'état initial le retrait matriciel est faible et l'image est de couleur rose/rouge;
- après 168 heures de vieillissement (7jours) on voit apparaître sur la surface des zones de couleur jaune, témoignant d'une augmentation du retrait matriciel. Cette évolution progresse pendant l'oxydation. Après 360 heures de vieillissement (15 jours) on aperçoit des zones de couleur bleue foncée;

- on voit apparaître sur la surface des points non mesurés (en violet), qui se localisent aux interfaces des fibres entourant les zones riches en matrice (où les V_f sont plus faibles) et là où les distances entre fibres sont les plus grandes.

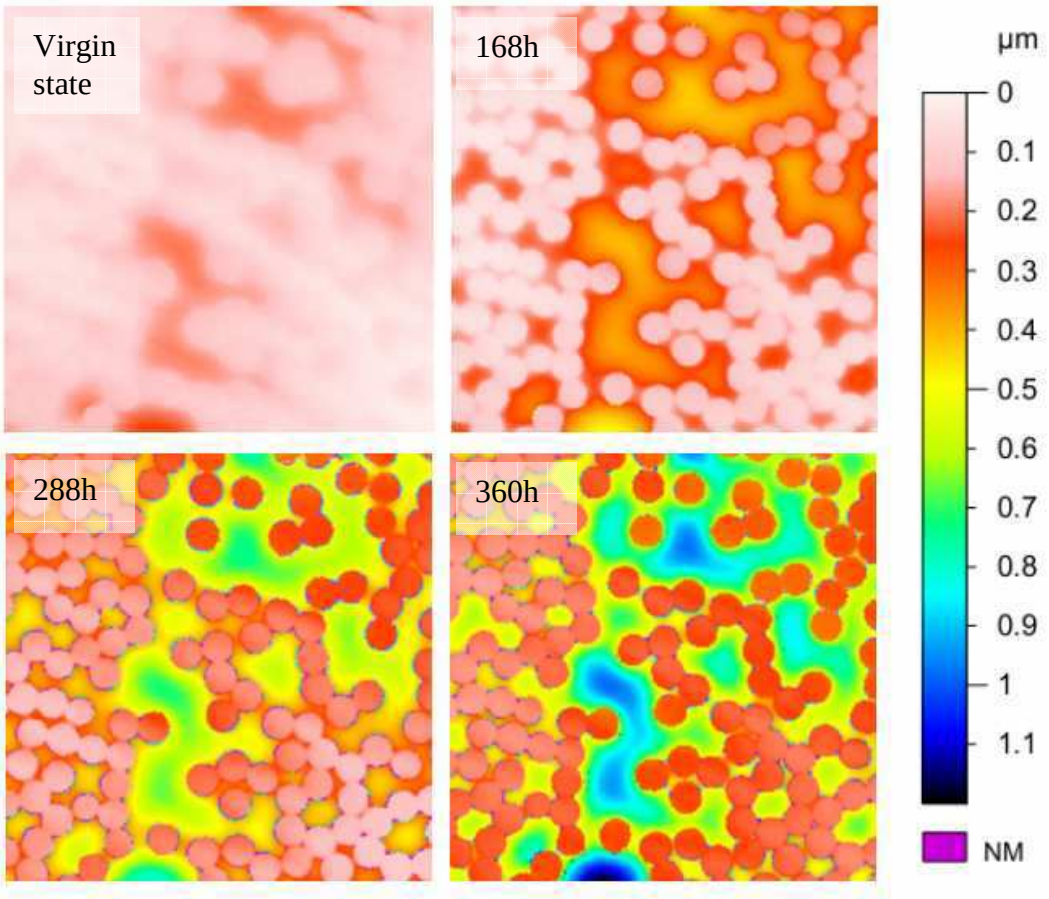

Fig. 138: Evolution du retrait matriciel pendant un vieillissement isotherme à 150°C sous air atmosphérique

Dans la Fig. 139, on illustre le retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation, pour l'échantillon A vieilli sous 2 bars d'oxygène et pour l'échantillon B vieilli sous air atmosphérique à la même température de 150°C. Les retraits matriciels de l'échantillon A après 24 heures (ou 42 heures pour la Fig. 139b) de vieillissement se superposent parfaitement aux retraits mesurés sur la surface de l'échantillon B après 168 heures (7x24) de vieillissement (ou 288 (7x42) heures pour la Fig. 139b). Il semblerait, donc, que pour la résine TACTIX le facteur d'accélération des processus d'oxydation à 150°C $\lambda \approx 7$, trouvé entre 2 bars d'O_2 et l'air atmosphérique, soit valable aussi pour les processus de dégradation du composite UD correspondant.

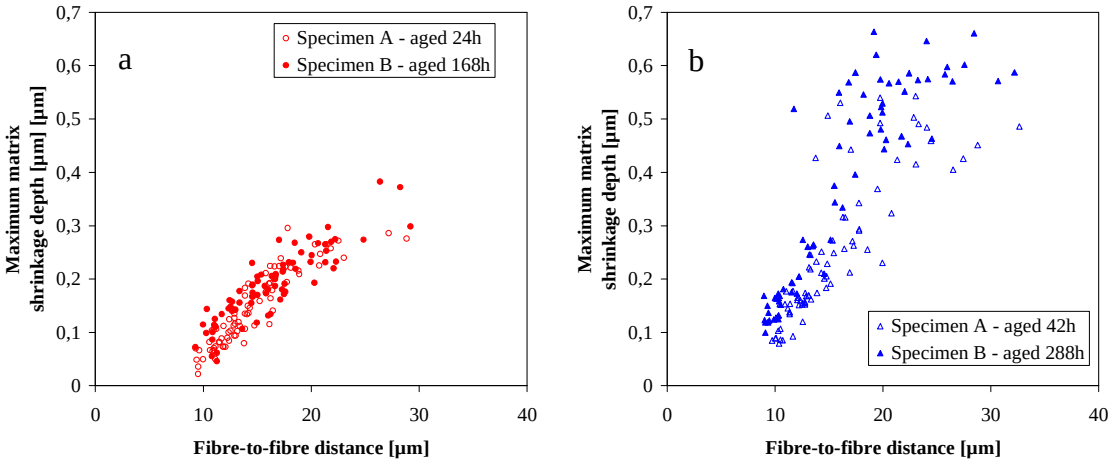

Fig. 139: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres de l'échantillon A (symboles vides), oxydé 24 heures (a) et 42 heures (b) sous pression d'oxygène, et de l'échantillon B (symboles pleines), oxydé 168 heures (a) et 288 heures (b) sous air atmosphérique à 150°C.

Les évolutions de retrait matriciel moyen en fonction du paramètre phénoménologique de vieillissement surfacique (γ^{max}) pour les trois distances de 12µm, 15µm et 19µm - correspondant respectivement à 20%, 50% et 80% de probabilité cumulée complémentaire - sont reportées en Fig. 140.

Les régimes pré- et post- décohésion sont clairement distinguables avec des valeurs critiques de γ^{max} très proches de celles identifiées pour le vieillissement sous pression d'oxygène. En l'occurrence, sous 2 bars d'oxygène on avait identifié un γ^{max}_c d'environ 0.56, soit seulement 3% supérieure à la valeur correspondant sous air atmosphérique (0.54).

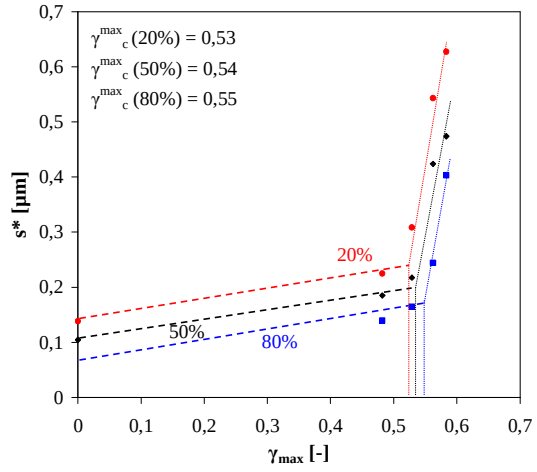

Fig. 140: Vieillissement à 150°C sous air atmosphérique : retraits matriciels moyens en fonction de la distance entre fibres et de γ^{max}. Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues.

De plus, si on trace les valeurs de *s** correspondant à 50% de probabilité cumulée en fonction de γ^{max} pour les deux vieillissements à 150°C considérés (A sous 2b d'O_2 et B sous air atmosphérique), il apparaît que tous les points appartiennent à une même courbe (Fig. 141). La valeur critique de γ^{max} correspondant à l'apparition des décohésions sur 50% de la surface et conduisant à une augmentation brutale de la moyenne des profondeurs maximales des retraits apparaît à ±1.5% près indépendante du type de vieillissement considéré.

On en déduit, donc, que l'évolution du retrait matriciel en surface et l'amorçage de la décohésion dépendent uniquement de la cinétique de vieillissement de la surface du matériau. A l'intérieur de l'échantillon les gradients de propriétés ne se développent pas de la même façon sous air atmosphérique ou sous 2 bars d'oxygène, mais malgré cela, il suffit d'avoir le même taux d'oxydation surfacique (et donc la même valeur de γ en surface) pour que le retrait matriciel et l'extension de la surface "endommagée" soient similaires.

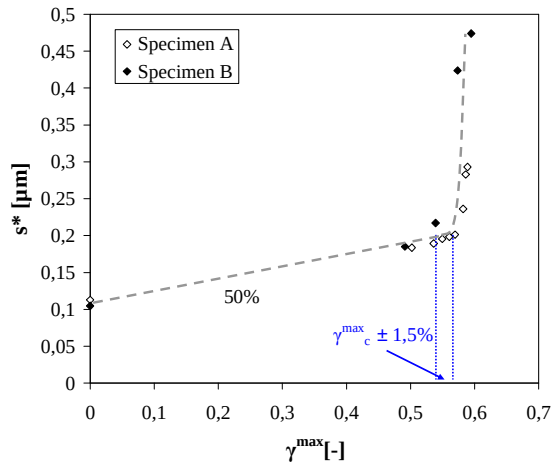

Fig. 141: Air atmosphérique vs pression d'oxygène : retraits matriciels moyens en fonction de γ^{max} pour une distance entre fibres de 15µm (50% de probabilité cumulée complémentaire).

Les observations effectuées dans ce paragraphe nous confortent à posteriori quant à l'efficacité d'une pression "modérée" comme paramètre d'accélération de la thermo oxydation. Dans les deux environnements, le retrait matriciel a eu une évolution similaire avec le taux d'oxydation surfacique et, par ailleurs, les décohésions se sont manifestées pour une valeur critique caractéristique du matériau ($\gamma^{max}{}_c = 0.55 \pm 0.01$).

4. Validation de la démarche sur le polymère

L'analyse inverse du champ de retraits matriciels a conduit à l'identification des déformations anélastiques qui se développent dans la matrice pendant la thermo oxydation. Dans cette

identification, on a fait l'hypothèse que la distribution des déformations chimiques suit linéairement celle du paramètre phénoménologique de vieillissement γ :

$$\varepsilon^{Ch}(\gamma) = \varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t) \cdot \gamma(t,z) \qquad \text{Eq. 64}$$

Dans le paragraphe IV.3.2, les déformations chimiques surfaciques $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ ont été identifiées pour différentes durées d'oxydation à 150°C sous 2 bars d'oxygène. La Fig. 142 montre les allures des déformations chimiques ε^{Ch} en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement pour 24 heures, 30 heures, 36 heures et 42 heures de vieillissement thermo oxydant.

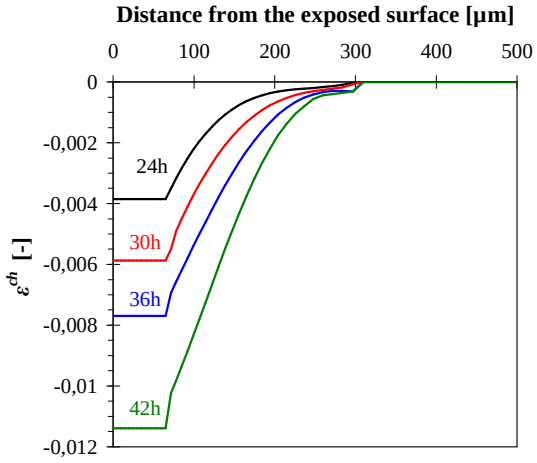

Fig. 142: Déformations chimiques en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement pour 24h (noir), 30h (rouge), 36h (bleu) et 42h (vert) de vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C.

Afin de valider la forme du gradient de déformations chimiques, on a reconsidéré les observations expérimentales du paragraphe III.3.1, montrant que le retrait sur la surface des échantillons de résine pure est associé à l'évolution de l'oxydation dans la couche oxydée.
A titre d'exemple, on propose en Fig. 52 deux images, par MO (Fig. 52a) et par MCI (Fig. 52b), de la surface d'un échantillon de résine TACTIX vieilli 24 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C. Les profils de retrait sont les résultats de la relaxation des déformations anélastiques résiduelles, produisant des déplacements verticaux importants.

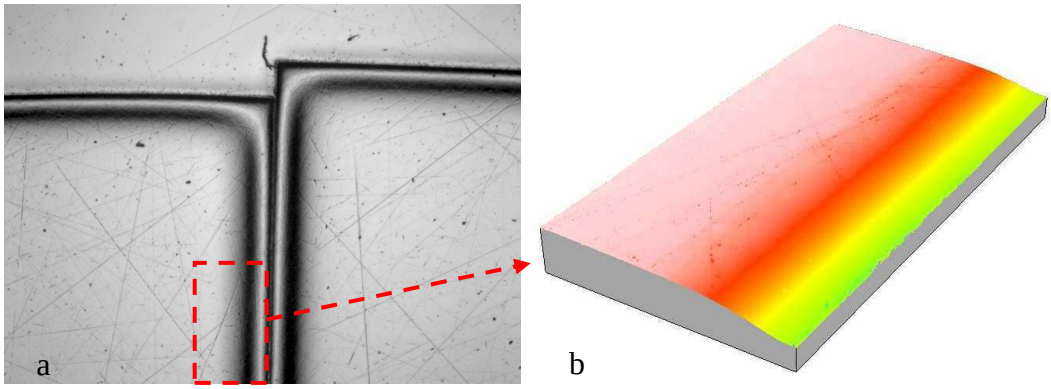

Fig. 143: Image par MO (a) et image par MCI (b) de la surface d'indentation de l'échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2.

Les déformations anélastiques chimiques en Fig. 142 et les propriétés mécaniques du polymère en fonction du taux d'oxydation identifiées dans le chapitre III ont, donc, été introduites dans un modèle numérique de l'échantillon de résine pure, où les déformations se relaxent suite à la découpe de l'échantillon.

Ce modèle a été développé de manière similaire aux modèles des composites UD. Les propriétés mécaniques de la résine et les déformations anélastiques sont liées au paramètre γ et on a retenu de comparer le retrait mesuré sur la surface d'un échantillon oxydé 24 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C. Le gradient de γ, correspondant à cet état oxydé, a été introduit dans la simulation à l'aide d'un script FORTRAN. La Fig. 144 montre la géométrie de l'échantillon (dont les dimensions sont 20mm x 5mm x 0.5mm), les conditions de symétrie imposées, la surface exposée à l'environnement et la surface dont on observera le retrait.

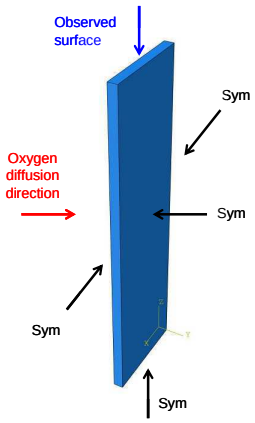

Fig. 144: Modèle numérique pour la simulation du retrait superficiel d'un échantillon de résine pure oxydée.

Le résultat de la simulation est reporté en Fig. 145b en vis-à-vis de la mesure expérimentale par MCI (Fig. 145a). Les deux profils sont qualitativement similaires. Pour avoir une

estimation quantitative les profils des surfaces (numérique et expérimentale) sont tracés en Fig. 145c.

Le retrait numérique suit raisonnablement bien la forme du retrait expérimentale : dans les deux cas le retrait maximal est identique et vaut 1.7µm. A cet état de vieillissement l'épaisseur de la couche oxydée, évaluée à 220µm, conduit à des déplacements verticaux de la surface dans une couche de 400µm, valeurs numérique et expérimentale identiques. Cependant, on constate une légère différence au centre du profil de retrait, où le modèle numérique semble surestimer le déplacement vertical de la surface.

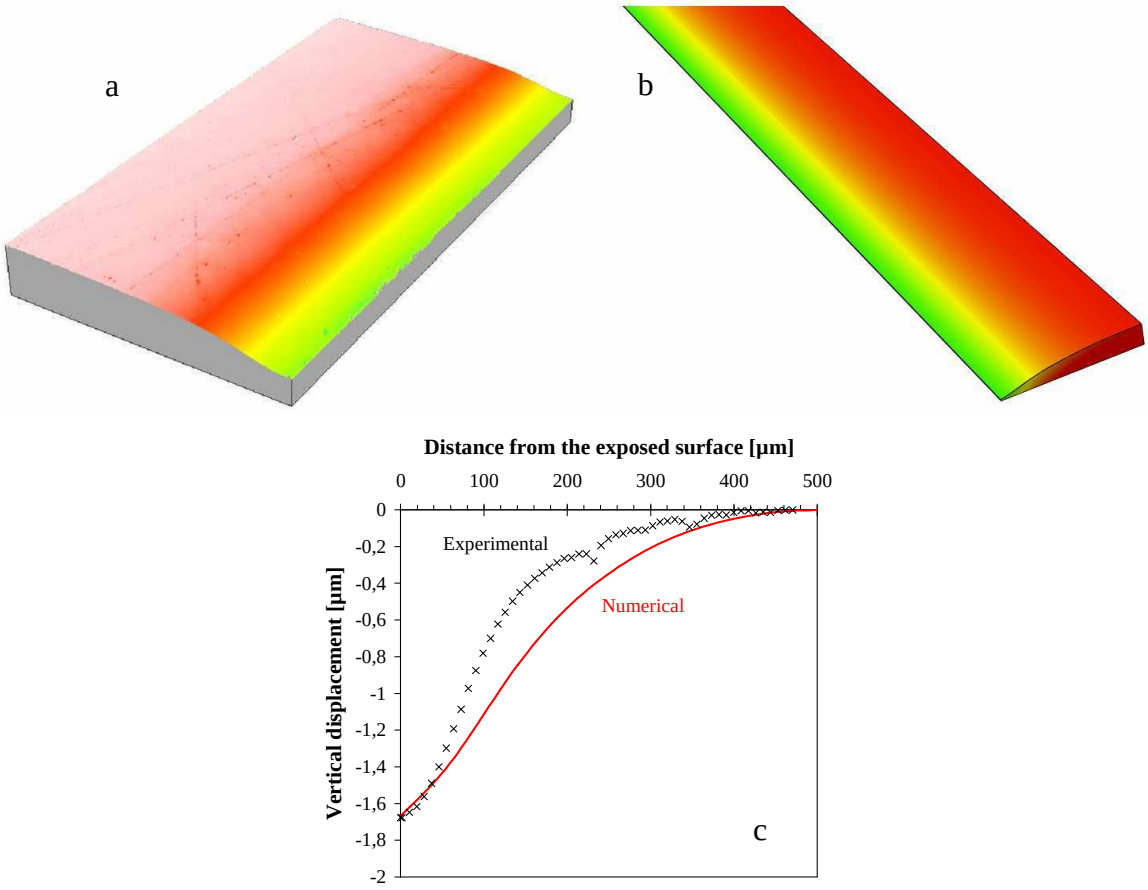

Fig. 145: a. Image par MCI de la surface d'un échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2. b. Résultat de la simulation numérique. c. Comparaison des profils de retraits expérimental et numérique.

Malgré cet écart, l'allure "globale" du retrait est raisonnablement bien reproduite et cette étude nous permet de valider les gradients de propriétés et de déformations anélastiques identifiés dans les paragraphes précédents.

5. Conclusions et perspectives

Le développement de déformations anélastiques pendant la thermo oxydation cause un retrait matriciel sur la surface d'un composite UD, qui peut être observé et mesuré par Microscopie Confocale Interférométrique. Dans ce chapitre, les déformations anélastiques ont été évaluées grâce à l'analyse inverse des retraits matriciels avec un modèle numérique aux Eléments Finis. Dans le modèle numérique la distribution réelle des fibres a été introduite et les propriétés mécaniques locales du polymère, ainsi que leur évolution avec l'oxydation, ont été implémentées. La prise en compte de la distribution réelle des fibres dans l'échantillon s'est révélée fondamentale pour rendre compte de l'effet "structure" affectant le retrait matriciel. De plus, l'étude conduite précédemment sur la résine pure, vierge et oxydée, a fourni une loi de comportement de la matrice, qui nous a permis d'avoir, dans le modèle, comme seules inconnues les déformations anélastiques.

Les déformations ont été décomposées en déformations initiales et déformations chimiques. Les déformations anélastiques initiales, obtenues à partir du champ de retrait de la surface d'un composite UD vierge, ont été trouvées uniformes dans l'échantillon. Elles sont essentiellement dues au refroidissement après le processus de cuisson même si le protocole de polissage de la surface a pu les modifier. En revanche, les déformations anélastiques chimiques se développent suite à la thermo oxydation et présentent un gradient dans la profondeur de l'échantillon qui dépend des conditions d'oxydation. Ce gradient a été exprimé en imposant une dépendance linéaire de ε^{Ch} au paramètre phénoménologique de vieillissement γ, hypothèse validée dans la suite par comparaison du profil de retrait sur la surface des échantillons de résine pure. La seule valeur qu'il fallait identifier était, donc, la déformation chimique surfacique ($\varepsilon^{Ch}_{max}(t)$), qu'on a pu estimer à partir des champs de retrait matriciel observés sur les surfaces de composites UD oxydés. Une étude statistique a conduit à la conclusion que l'évolution du retrait matriciel suit deux régimes différents, pré- et post-décohésion. Le passage d'un régime à l'autre est brutal et caractérisé par une valeur critique de γ^{max}.

L'introduction d'un seuil pour la contrainte de Von Mises (σ^{VM}_s) a signalé les endroits plus susceptibles à l'amorçage d'endommagements, en dévoilant un effet "structure" dans le développement des décohésions : l'amorçage a lieu où les contraintes sont les plus élevées, c'est-à-dire à proximité des zones riches en matrice et là où les distances entre fibres sont les plus grandes. Par contre, la quantification exacte de la contrainte seuil nécessite une modélisation plus propre de la zone d'interface/interphase - par exemple à l'aide d'éléments

cohésifs. Ensuite, le modèle numérique a été modifié de manière à prendre en compte les décohésions fibre/matrice. Cette amélioration a permis d'interpréter, à travers les redistributions de contraintes, les propagations en surface des sites de décohésions.

Parallèlement, le vieillissement sous air atmosphérique a montré que l'évolution du retrait matriciel en surface et l'amorçage de la décohésion dépendent uniquement de la cinétique de vieillissement de la surface du matériau. Avoir le même taux d'oxydation surfacique (et donc la même valeur de γ en surface) est suffisant pour que le retrait matriciel et l'extension de la surface "endommagée" soient similaires, tandis que les formes des gradients d'oxydation, se développant en profondeur des échantillons, ont un effet du deuxième ordre. Cela nous conforte ultérieurement par rapport à l'efficacité d'une pression "modérée" comme paramètre d'accélération de la thermo oxydation.

Conclusions et Perspectives

Dans cette partie, sont résumés les principaux résultats obtenus dans cette étude et les avancées majeures apportées par ce travail, en mettant également en évidence des perspectives.

Effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique des deux polymères étudiés

Dans un premier temps, par l'intermédiaire des essais d'Ultra-Micro Indentation (UMI) et d'Analyse Mécanique Dynamique (DMA), les deux polymères étudiés (la résine époxy TACTIX et la résine polyimide MVK-14) ont été comparés. La résine TACTIX s'est révélée plus sensible que la MVK-14 à la thermo oxydation, présentant pour une même durée de vieillissement des variations du module élastique d'indentation (EIT) plus intenses et des couches oxydées plus épaisses. De plus, pour la résine TACTIX (époxy) on a remarqué que l'augmentation du module élastique de conservation (E') à température ambiante est associée au phénomène d'antiplastification classique pour ce type de polymère. En revanche, la résine MVK-14 nécessite une étude ultérieure.

Introduction d'un nouveau paramètre de vieillissement

Afin de rendre compte de l'état d'oxydation local du polymère en fonction des conditions de vieillissement (température, pression partielle d'O_2 et durée de vieillissement) et de la position dans la couche oxydée, un nouveau paramètre phénoménologique de vieillissement γ a été défini, obtenu à partir de la valeur locale du module élastique d'indentation (EIT).

De plus, une loi d'évolution phénoménologique a été proposée, permettant de reproduire numériquement les profils de γ se développant pendant un vieillissement à 150°C sous air atmosphérique (jusqu'à 400 heures) et sous 2 bars d'oxygène (jusqu'à 72 heures).

Développement et identification d'une loi de comportement local du polymère à l'échelle microscopique prenant en compte les effets de la thermo oxydation

Le comportement local de la résine TACTIX vierge a été initialement caractérisé à l'aide d'une nouvelle méthodologie numérique/expérimentale basée sur l'analyse inverse - avec un modèle numérique aux Eléments Finis - de deux essais locaux : l'Ultra-Micro Indentation et le suivi des empreintes dans le temps par Microscopie Confocale Interférométrique. Le comportement mécanique à l'échelle locale a été raisonnablement bien reproduit à l'aide d'une loi de comportement non-linéaire viscoélastique adoucissante robuste et performante, permettant de reproduire numériquement une grande variété d'essais.

La même démarche numérique/expérimentale nous a, ensuite, permis de caractériser l'évolution des paramètres de la loi de comportement (propriétés élastiques et paramètres du comportement adoucissant et viscoélastique) au cours du vieillissement thermo oxydant et de corréler cette évolution au paramètre phénoménologique de vieillissement γ.
La thermo oxydation conduit, donc, à un matériau plus rigide (en accord avec le résultat de la DMA), moins adoucissant et avec un spectre de relaxation qui se redistribue de manière à privilégier les phénomènes de relaxation dans les temps courts.

Effets de la thermo oxydation sur les retraits matriciels et les décohésions fibre/matrice sur la surface d'un composite UD

La présence dans la matrice polymère de déformations anélastiques, qu'on a décomposé en déformations initiales et déformations chimiques, entraîne un retrait matriciel sur la surface du composite unidirectionnel (UD).
Afin d'évaluer ces déformations, une nouvelle méthodologie numérique/expérimentale a été développée, basée sur l'analyse inverse des retraits matriciels avec un modèle numérique aux Eléments Finis (EF), où la loi de comportement du polymère identifiée dans le chapitre III a été introduite. La prise en compte de la distribution réelle des fibres dans l'échantillon s'est révélée fondamentale pour rendre compte de l'effet "structure" affectant le retrait matriciel.
Les déformations anélastiques initiales, obtenues à partir du champ de retrait d'un composite UD vierge, ont été trouvées uniformes dans l'échantillon. En revanche, les déformations anélastiques chimiques se développent suite à la thermo oxydation et présentent un gradient dans la profondeur de l'échantillon qui dépend des conditions d'oxydation, supposé être fonction linéaire du paramètre γ (hypothèse ensuite validée sur le retrait au bord du polymère observé par MCI). Une étude statistique a conduit à la conclusion que l'évolution du retrait matriciel suit deux régimes différents, pré- et post- décohésion et que le passage d'un régime à l'autre est brutal et caractérisé par une valeur critique de γ^{max}.

> Cependant, la mise en place du modèle aux EF et son exploitation nécessitent des temps assez longs, qui souvent ne sont pas compatibles avec les rythmes demandés par les industriels. C'est pourquoi, dans l'annexe A.1, on propose un autre modèle numérique plus simple, basé sur la méthode de Rayleigh Ritz, qui nécessite encore d'être approfondi.

Le modèle aux EF donne accès à la distribution sur la surface du composite UD des contraintes associées aux déformations anélastiques, ainsi qu'à leur évolution durant l'oxydation.

Le caractère visqueux du comportement mécanique de la matrice se manifeste par une quasi-complète relaxation des contraintes, conduisant à observer les contraintes les plus élevées juste après le refroidissement du matériau. Par conséquent, le moment le plus critique pour l'amorçage d'éventuelles décohésions fibre/matrice est celui auquel l'échantillon est enlevé de l'enceinte de vieillissement et refroidi à la température ambiante.

De plus, la valeur des contraintes moyennes de Von Mises augmente avec la durée de vieillissement, à cause de l'augmentation des déformations chimiques et au changement des propriétés mécaniques de la matrice polymère.

Une analyse des champs de contraintes de Von Mises (σ^{VM}_s), calculés à l'aide du modèle aux Eléments Finis pour les différents états oxydés, a permis de préciser que les endroits les plus susceptibles à l'amorçage de décohésions fibre/matrice se situent à proximité des zones riches en matrice, en parfait accord avec les observations.

Utilisation d'une augmentation de la pression partielle d'oxygène comme paramètre d'accélération

Une analyse approfondie de l'évolution sous air atmosphérique et sous pression d'oxygène de la valeur surfacique de γ (γ_{max}) a permis d'établir une équivalence temps/pression. On a pu constater que le temps de vieillissement sous une pression partielle d'oxygène moyenne est λ-fois plus faible que sous air atmosphérique, avec λ égal environ à 7 pour la résine TACTIX et le composite associé vieillis à 150°C sous 2 bars d'O_2.

Parallèlement, sur les surfaces des composites unidirectionnels, on a observé que l'évolution du retrait matriciel en surface et l'amorçage des décohésions fibre/matrice dépendent uniquement de la cinétique de vieillissement de la surface du matériau. Avoir le même taux d'oxydation surfacique (et donc la même valeur de γ en surface) est suffisant pour que le retrait matriciel et l'extension de la surface "endommagée" soient similaires. Donc, une pression partielle d'oxygène "modérée" peut être efficacement utilisée comme paramètre d'accélération de la thermo oxydation autant pour la caractérisation de l'évolution des propriétés mécaniques de la matrice polymère que pour l'étude de l'amorçage des décohésions fibre/matrice sur la surface d'un composite UD.

Perspectives

Les conclusions de cette thèse indiquent trois directions principales pour les développements futurs.

- Une première perspective intéressante serait de borner les domaines possibles d'accélération et les valeurs des facteurs d'accélération λ associés en fonction des conditions de vieillissement (température et pression partielle d'O_2). Une nouvelle campagne expérimentale sur la résine pure serait donc nécessaire, basée sur les mesures par Ultra-Micro Indentation des profils de γ d'échantillons oxydés à différentes températures (pas trop proches de la température de transition vitreuse de façon à ne pas activer d'autres mécanismes de dégradation) et sous différentes pressions partielles d'oxygène (tout en restant dans la gamme de pressions "modérées"). Le rapprochement de ces informations pour un polymère donné des cinétiques d'oxydation identifiées par nos collègues chimistes devrait sans doute permettre de mieux comprendre et qualifier les essais accélérés proposés.
- Lorsqu'on envisage d'utiliser les composites à haute température, une étude plus approfondie des propriétés thermo mécaniques de la matrice polymère se révèle indispensable. A "chaud" la variation des propriétés mécaniques peut être importante, principalement celle de la partie visqueuse du comportement, d'autant plus que c'est à ces niveaux de température que les phénomènes de dégradation par thermo oxydation ont lieu. La réalisation d'essais d'indentation en température et l'utilisation de la même méthodologie numérique/expérimentale appliquée dans cette thèse permettraient d'expliciter l'évolution des paramètres de la loi constitutive en fonction de la température et du niveau d'oxydation (γ).
- Enfin, une autre perspective de cette thèse concerne les interactions oxydation/fissuration matricielle de composites à matrice polymère. Les endommagements, qui se développent soit pendant la thermo oxydation soit suite à une sollicitation mécanique, fournissent de nouvelles surfaces directement exposées à l'environnement thermo oxydant, qui pourraient auto-accélérer la dégradation du matériau par oxydation. Afin d'étudier plus en détails ces interactions, on a dès à présent mis en place un équipement permettant de réaliser des essais de fatigue sous environnement contrôlé en température et pression partielle de gaz neutre ou oxydant. Les caractéristiques de ce nouvel équipement ainsi que les tout premiers résultats obtenus sur composites stratifiés croisés IM7/TACTIX sont donnés dans l'Annexe A2. La comparaison des cinétiques de fissuration lors de chargements de traction quasi-statique ou de fatigue ondulée d'échantillons vierges ou pré-oxydés montre dès à présent l'intérêt potentiel de ces futures études.

A1. Modèle numérique basé sur la méthode de Rayleigh Ritz

Les mesures par MCI ont montré que la disposition des fibres sur la surface d'un composite n'est pas uniforme et que le retrait matriciel dépend fortement de la configuration locale et de la distance entre fibres. Cependant, la méthode de Rayleigh Ritz ne permet pas de prendre en compte simultanément tous ces aspects, car le modèle du matériau doit être le plus simple possible afin de simplifier la phase de modélisation du champ de déplacements.

Conformément à [74], si on observe plus finement la répartition des fibres à proximité des zones riches en matrice, on s'aperçoit que le retrait matriciel peut être raisonnablement considéré comme bidimensionnel (Fig. 146), permettant de modéliser ces zones avec un champ de déplacements 2D.

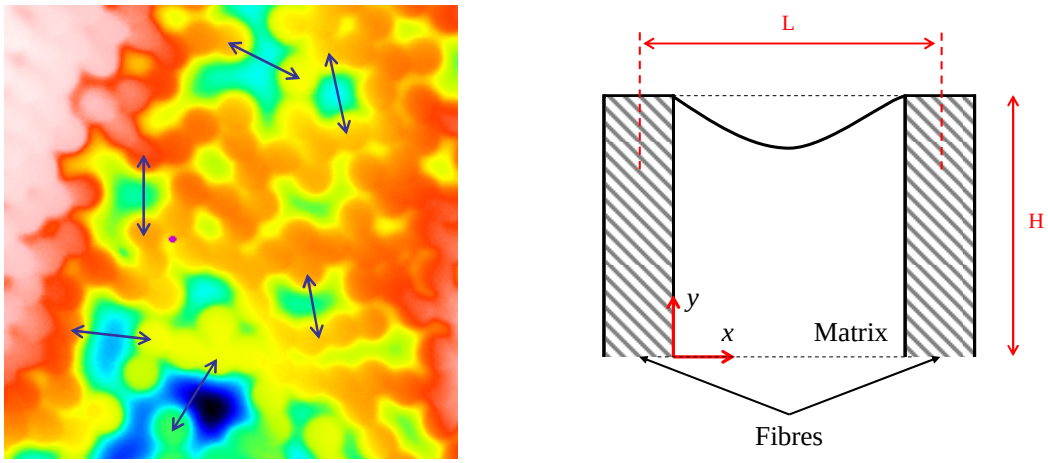

Fig. 146: Configuration schématique adaptée à la simulation du retrait matriciel à proximité de la surface exposée à l'environnement.

Dans la Fig. 146, *L* représente la distance entre fibres et *H* l'épaisseur de la couche dans l'échantillon où le déplacement vertical se développe. En effet, on suppose que le déplacement *hors plan* évolue linéairement avec *y* : sur la surface exposée à l'environnement le déplacement est maximal tandis que à une certaine profondeur - exprimée précisément par le paramètre *H* - est nul. Cette hypothèse est, par ailleurs, confirmée par les simulations numériques aux Eléments Finis, conduites précédemment pour reconstruire numériquement l'évolution du champ de retraits matriciels au cours du vieillissement sous 2 bars d'oxygène à 150°C, qui permettent d'associer à *H* une valeur de 15µm.

1. Généralités sur la méthode de Rayleigh Ritz

Dans la méthode de Rayleigh Ritz, le champ de déplacement (u, v, w) de l'éprouvette est approché à travers une combinaison linéaire de fonctions simples (U_j, V_j, W_j), choisies de façon à respecter uniquement les conditions cinématiques du système étudié :

$$u(x,y,z)=\sum_{j=1}^{m}u_j U_j(x,y,z)$$

$$v(x,y,z)=\sum_{j=1}^{n}v_j V_j(x,y,z)$$

$$w(x,y,z)=\sum_{j=1}^{p}w_j W_j(x,y,z) \qquad \text{Eq. 65}$$

où les quantités u_j, v_j et w_j sont inconnues.

A partir du champ de déplacements, on définit le champ de déformations associé à l'aide de l'expression suivante (valable dans le seul cas de déplacements et de rotations faibles) :

$$\mathbf{E} \equiv \begin{pmatrix} E_{xx} \\ E_{yy} \\ E_{zz} \\ E_{xy} \\ E_{xz} \\ E_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} \\ \dfrac{\partial v}{\partial y} \\ \dfrac{\partial w}{\partial z} \\ \dfrac{1}{2}\left[\dfrac{\partial u}{\partial y}+\dfrac{\partial v}{\partial x}\right] \\ \dfrac{1}{2}\left[\dfrac{\partial u}{\partial z}+\dfrac{\partial w}{\partial x}\right] \\ \dfrac{1}{2}\left[\dfrac{\partial w}{\partial y}+\dfrac{\partial v}{\partial z}\right] \end{pmatrix} \qquad \text{Eq. 66}$$

Or, en supposant que le matériau soit isotrope, homogène, élastique et linéaire, l'énergie totale interne du matériau est donnée par :

$$\Psi=\int_V \frac{1}{2}\mathbf{S}:\left(\mathbf{E}+\mathbf{E}^{In}+\mathbf{E}^{Ch}\right)dV \qquad \text{Eq. 67}$$

ou, également :

$$\Psi=\int_V \frac{1}{2}\left(\mathbf{E}+\mathbf{E}^{In}+\mathbf{E}^{Ch}\right):\mathbf{C}:\left(\mathbf{E}+\mathbf{E}^{In}+\mathbf{E}^{Ch}\right)dV \qquad \text{Eq. 68}$$

où les déformations initiales ($\mathbf{E}^{In}$) et chimiques ($\mathbf{E}^{Ch}$) ont déjà été explicitées dans le potentiel, V est le volume sollicité et $\mathbf{C}$ est le tenseur de raideur d'un matériau élastique linéaire. Etant

donné que la matrice polymère présente un comportement mécanique qui ne peut pas être directement modélisé dans ce scénario, dans la définition de **C** nous n'avons considéré que les modules d'élasticité relaxés (module d'Young relaxé et coefficient de Poisson relaxé), condition qu'on exprime en ajoutant l'exposant "R" au tenseur de raideur : $\mathbf{C}^{R}$.

La méthode consiste, donc, à déterminer les quantités de sorte que l'énergie totale Ψ soit minimale, ce qui impose les $m + n + p$ conditions suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial u_j} = 0 \\ \dfrac{\partial \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial v_j} = 0 \\ \dfrac{\partial \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial w_j} = 0 \end{cases} \qquad \text{Eq. 69}$$

Par ailleurs, le système est dans un état d'équilibre stable lorsque les dérivées secondes de Ψ, par rapport à toutes les quantités u_j, v_j et w_j, sont strictement positives :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial u_j^{\,2}} > 0 \\ \dfrac{\partial^2 \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial v_j^{\,2}} > 0 \\ \dfrac{\partial^2 \Psi\left(u_1 \dots u_m, v_1 \dots v_n, w_1 \dots w_p\right)}{\partial w_j^{\,2}} > 0 \end{cases} \qquad \text{Eq. 70}$$

2. Déformation anélastique initiale dans un composite UD vierge

La première étape pour l'identification de la déformation anélastique initiale est la formulation d'un champ de déplacements. Lorsqu'on définit ce champ, la seule limite - imposée par la méthode de Rayleigh Ritz - à respecter est la compatibilité avec les conditions cinématiques, en l'occurrence la condition d'encastrement de la matrice à l'interface avec la fibre. De plus, par souci de simplification, nous avons fait l'hypothèse que les déplacements u et w sont nuls partout. Les fonctions V_j sont, par contre, supposées quadratiques par rapport à x et linéaire par rapport à y, ce qui donne :

$$\begin{cases} u(x,y,z) = 0 \\ v(x,y,z) = Ax(x-L)\dfrac{y}{H} \\ w(x,y,z) = 0 \end{cases} \qquad \text{Eq. 71}$$

où :

- le système de coordonnées est placé comme montré en Fig. 146;
- la forme quadratique selon x assure que le champ de déplacements soit nul à proximité des fibres (donc pour $x = 0$ et pour $x = L$);
- A est la quantité inconnue à déterminer à l'aide de la méthode de Rayleigh Ritz.

Le champ de déformations a, donc, la forme suivante :

$$\mathbf{E} \equiv \begin{pmatrix} E_{xx} \\ E_{yy} \\ E_{zz} \\ E_{xy} \\ E_{xz} \\ E_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ A\dfrac{x(x-L)}{H} \\ 0 \\ \dfrac{1}{2}A\dfrac{y}{H}(2x-L) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{Eq. 72}$$

Il est intéressant de remarquer qu'à l'aide du champ de déplacements choisi les seules composantes du champ de déformations **E** non-nulles sont E_{yy} et E_{xy}.

Enfin, étant donné que pour l'instant on ne considère que l'état vierge du composite, l'énergie interne se réécrit :

$$\Psi = \int_V \frac{1}{2}\left(\mathbf{E} + \mathbf{E}^{In}\right) : \mathbf{C} : \left(\mathbf{E} + \mathbf{E}^{In}\right) dV \qquad \text{Eq. 73}$$

Conformément à la méthode de Rayleigh Ritz, la quantité inconnue A est calculée en minimisant l'énergie Ψ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial A} = 0 \Rightarrow A = \frac{30H\left(1+\nu^R\right)\varepsilon^{In}}{5H^2\left(2\nu^R - 1\right) + 6L^2\left(\nu^R - 1\right)} \qquad \text{Eq. 74}$$

où ν^R est le coefficient de Poisson relaxé de la matrice et ε^{In} est la déformation anélastique initiale.

La condition d'équilibre stable (Eq. 70) impose que :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial A^2} = \frac{E^R L^3}{180}\left[\left(5H^2 + 6L^2\right) - \nu\left(10H^2 + 6L^2\right)\right]\frac{1}{H\left(1-2\nu^R\right)\left(1+\nu^R\right)} > 0 \qquad \text{Eq. 75}$$

où E^R est le module d'Young relaxé.

L'Eq. 75 est à priori vérifiée pour les valeurs classiques des coefficients de Poisson des polymères :

$$0 < \nu^R < 0.5 \qquad \text{Eq. 76}$$

L'Eq. 74 permet de réécrire le champ de déplacements sous la forme suivante :

$$\begin{cases} u(x,y,z) = 0 \\ v(x,y,z) = \dfrac{30H\left(1+\nu^R\right)\varepsilon^{In}}{5H^2\left(2\nu^R - 1\right) + 6L^2\left(\nu^R - 1\right)} x(x-L)\dfrac{y}{H} \\ w(x,y,z) = 0 \end{cases} \qquad \text{Eq. 77}$$

Finalement, le déplacement "hors plan" v ne dépend que de la déformation ε^{In}, de la distance entre fibres L, de H et du coefficient de Poisson relaxé. Les résultats des calculs numériques, obtenus en prenant en compte trois valeurs différentes de déformation anélastique initiale ($0.5*10^{-2}$, $0.95*10^{-2}$ et $1.5*10^{-2}$), sont montrés en Fig. 147 et comparés aux points expérimentaux correspondants.

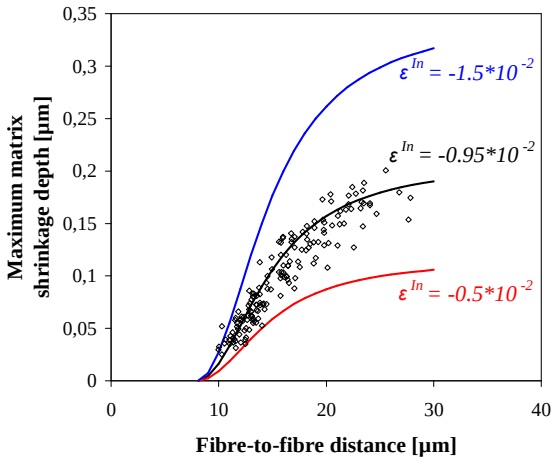

Fig. 147: Comparaison du retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres observé expérimentalement sur la surface d'un composite UD vierge (points) avec celui simulé à l'aide du modèle de Rayleigh Ritz pour trois valeurs différentes de déformation anélastique initiale (signes solides).

Pour ε^{In} = -0.95*10^{-2} la courbe numérique suit raisonnablement bien l'allure des points expérimentaux. Cette valeur est extrêmement proche de celle identifiée pour la déformation anélastique initiale à l'aide du modèle aux EF (-1*10^{-2}), avec un écart de 5%. Par contre, ce modèle ne fournit aucune information concernant la dispersion des points.

3. Déformation anélastique totale en fonction de la durée d'oxydation

L'étude expérimentale des surfaces de composites UD vieillis sous pression d'oxygène a montré que le retrait matriciel augmente pendant la thermo oxydation suite au changement des propriétés mécaniques de la matrice et au développement des déformations anélastiques d'origine chimique. Afin d'avoir une correcte estimation de la déformation anélastique totale en fonction de la durée d'oxydation, dans le modèle de Rayleigh Ritz ces deux aspects doivent être intégrés. L'évolution pendant l'oxydation des propriétés de la matrice a été prise en compte à travers le changement des modules d'élasticité relaxés ($\mathbf{C}^{R}$) et, de plus, la déformation anélastique chimique en surface a été déjà explicitée dans le potentiel Ψ (Eq. 68). On remarque que dans les premières 70µm la couche oxydée présente généralement un gradient d'oxydation uniforme, permettant de considérer le matériau comme homogène autant pour les propriétés mécaniques que pour les déformations anélastiques.

Par conséquent, la quantité *A* peut être réévaluée par dérivation du potentiel Ψ et le résultat est le suivant :

$$A = \frac{30H(1+\nu)\left(\varepsilon^{In} + \varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t)\right)}{5H^2(2\nu-1)+6L^2(\nu-1)} \qquad \text{Eq. 78}$$

où $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ est la déformation anélastique d'origine chimique sur la surface exposée à l'environnement et dépend de la durée d'oxydation (*t*). Le comportement mécanique de la matrice ayant été considéré élastique et homogène, le gradient des déformations dans la couche oxydée ne peut pas être étudié et, par conséquent, on se focalisera uniquement sur la valeur de la déformation à proximité de la surface exposée à l'environnement thermo oxydant.

En introduisant l'Eq. 78 dans l'Eq. 71, on obtient une nouvelle formulation pour le champ de déplacements :

$$\begin{cases} u(x,y,z)=0 \\ v(x,y,z)=\dfrac{30H(1+\nu)\left(\varepsilon^{In}+\varepsilon^{Ch}{}_{\max}(t)\right)}{5H^2(2\nu-1)+6L^2(\nu-1)}x(x-L)\dfrac{y}{H} \\ w(x,y,z)=0 \end{cases} \quad \text{Eq. 79}$$

La déformation ε^{In} ayant été évaluée précédemment, la seule inconnue dans l'Eq. 79 est la déformation $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$, qui peut être estimée par comparaison du retrait matriciel numérique et expérimental. Dans la Fig. 148, les retraits matriciels expérimentaux en fonction de la distance entre fibres - mesurés à l'état initial et après 30 heures et 42 heures de vieillissement à 150°C sous 2 bars d'oxygène - sont placés vis-à-vis aux résultats du modèle de Rayleigh Ritz obtenus pour trois valeurs différentes de $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$:

- pour l'état vierge du composite, ligne noire, la seule composante de la déformation anélastique retenue est la déformation ε^{In}, soit $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t) = 0$;
- le retrait matriciel du composite vieilli 30 heures, ligne rouge, a été reproduit numériquement en considérant une déformation $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ d'environ $0.55*10^{-2}$;
- le retrait matriciel du composite vieilli 42 heures, ligne bleue, a été reproduit avec une déformation $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ d'environ $1*10^{-2}$;

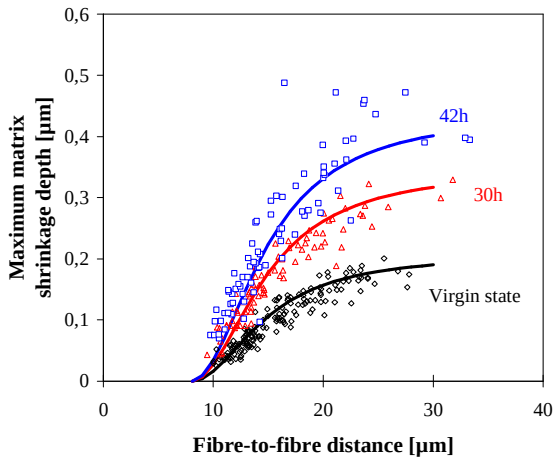

Fig. 148: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation mesuré expérimentalement par MCI (points) vis-à-vis au retrait numérique correspondant obtenu à l'aide du modèle de Rayleigh Ritz (signes solides).

D'après la Fig. 148, les courbes numériques suivent fidèlement les points expérimentaux correspondants. Les déformations anélastiques totales ($\varepsilon^{max}(t)$) - qui sont définies comme la somme de ε^{In} plus $\varepsilon^{Ch}{}_{max}(t)$ - identifiées par la méthode de Rayleigh Ritz sont comparées dans

le Tab. 10 aux valeurs calculées à l'aide du modèle aux EF, en fonction de la durée d'oxydation.

Durée d'oxydation	Rayleigh Ritz - $\varepsilon^{max}_{RR}(t)$	Eléments Finis[2] - $\varepsilon^{max}_{EF}(t)$	Erreur
Vierge	$0.95*10^{-2}$	$1*10^{-2}$	-5 %
30 heures	$1.50*10^{-2}$	$1.60*10^{-2}$	-6 %
42 heures	$1.95*10^{-2}$	$1.89*10^{-2}$	3 %

Tab. 10: Déformations anélastiques totales selon la méthode de Rayleigh Ritz et selon le modèle aux EF

Les valeurs de $\varepsilon^{max}(t)$ proposées par Rayleigh Ritz sont donc très proches des valeurs obtenues par EF. On constate une erreur de l'ordre de ±5%, qui s'explique à cause des nombreuses simplifications qu'on a dû envisager afin de construire le champ de déplacements et de modéliser le comportement mécanique de la matrice.

Le modèle développé en suivant la méthode de Rayleigh Ritz permet, donc, d'avoir une estimation rapide et fiable des déformations anélastiques à proximité de la surface exposée à l'environnement, simplement par comparaison des retraits matriciels numériques et expérimentaux. Cependant, aucune information sur le gradient des déformations ou sur le champ de contraintes n'a été obtenue. Par ailleurs, après 42 heures d'oxydation, la déformation anélastique calculée par Rayleigh Ritz est très proche de celle obtenue par EF en extrapolant la valeur à partir de l'allure du régime "pré décohésion".

La méthode proposée peut être utilisée pour mettre en place des analyses paramétriques et, en améliorant la discrétisation du champ de déplacements, pourrait être élargie à l'étude de l'amorçage des décohésions fibre/matrice.

[2] La valeur de déformation anélastique correspondante à 42 heures de vieillissement a été extrapolée à partir des valeurs de $\varepsilon^{max}(t)$ dans le régime pré décohésion.

A2. Composites stratifiés

En étudiant le comportement mécanique de composites stratifiés croisés, Vu et al. [62] a montré que la fragilisation de la matrice polymère par thermo oxydation semblerait avoir une influence sur l'amorçage et sur la propagation instantanée des fissures matricielles transverses en traction monotone.

En changeant d'échelle par rapport au chapitre III (qui concernait le comportement mécanique et l'oxydation du polymère) et au chapitre IV (dédié à l'étude micromécanique de la thermo oxydation de composites UD - retraits matriciels et décohésions fibre/matrice), cette partie aborde la caractérisation expérimentale des effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de composites stratifiés croisés $[0_m/90_n]_s$. Avec l'objectif d'étudier les interactions entre fissuration par fatigue et oxydation, un moyen expérimental innovant est mis en place au laboratoire.

Préalablement aux essais de fatigue, une étude de la fissuration matricielle d'échantillons $[0_2/90]_s$ vierges ou pré-oxydés en traction monotone est réalisée. Ces essais préliminaires permettent d'évaluer les niveaux de chargement conduisant à l'amorçage des premières fissures matricielles transverses.

Ensuite, les tout premiers essais de fatigue sont réalisés sur des échantillons vierges ou préalablement vieillis, en imposant des valeurs maximales de chargement inférieures aux seuils d'apparition des fissures en traction quasi-statique.

1. Technique expérimentale et moyens utilisés

Un montage expérimental a été spécifiquement développé afin de pouvoir réaliser des essais de fatigue sous température et environnement contrôlés. La machine hydraulique de fatigue INSTRON 1251, dont la capacité de chargement est de 100 kN, est équipée d'une enceinte de vieillissement contrôlée en température et en pression de gaz neutre ou oxydant (Fig. 149), dont les caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Température maximale : 350°C
- Pression maximale : 5 bars
- Environnement : Air, Oxygène, Azote

Tout d'abord, un système pour l'approvisionnement en gaz et un contrôle électronique du chauffage ont été installés autour de la machine. Ensuite, l'enceinte est branchée sur la ligne de charge et le câblage est réalisé in situ.

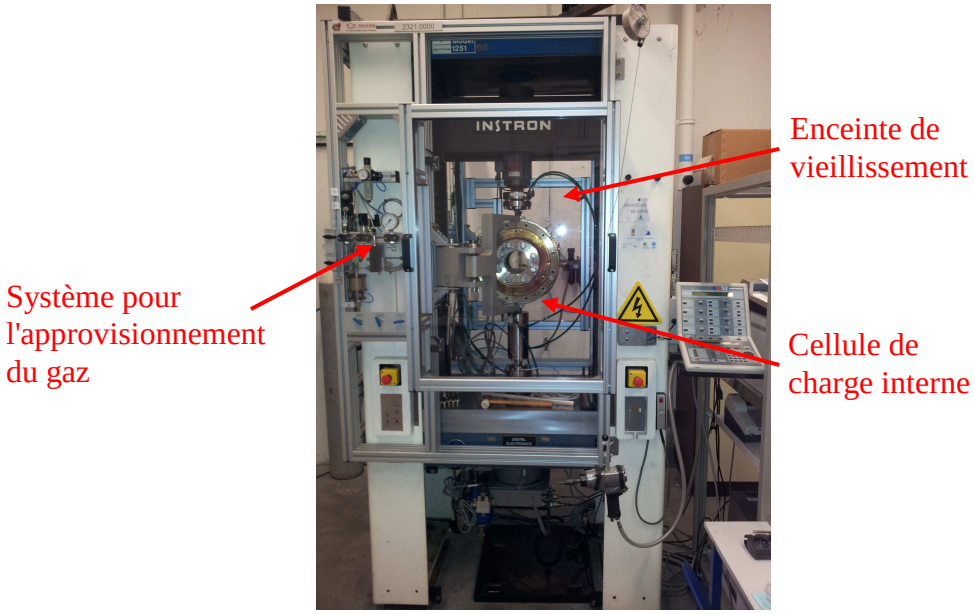

Fig. 149: Machine de fatigue hydraulique INSTRON 1251, équipée de l'enceinte de vieillissement.

Les plaques de composite $[0_2/90]_s$ IM7/TACTIX sont découpées pour obtenir des échantillons de dimensions 200mm x 20mm x 1mm, conformément aux limites imposées par les dimensions internes de l'enceinte. Ensuite, les échantillons sont polis sur une tranche à l'aide du même protocole que celui utilisé pour le polissage de résine seule. 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.

Des essais préliminaires de traction monotone, sur échantillons vierges et oxydés, permettent d'évaluer la charge nécessaire à l'apparition des premières fissures "au premier cycle". Les essais de fatigue sont ensuite conduits avec une charge maximale plus faible, de sorte que la matrice ne se fissure pas immédiatement et que plusieurs cycles de chargement soient nécessaires pour observer l'apparition des premières fissures de fatigue.

Les essais, de traction ou de fatigue, sont interrompus à intervalles réguliers pour le comptage des fissures. Des observations «in situ» de la tranche polie de l'échantillon 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 (Fig. 150). La caméra transfère en direct les images de la tranche de l'éprouvette vers l'écran d'un ordinateur, permettant de compter les fissures transverses et d'en suivre l'évolution en fonction du nombre de cycles de chargement.

Parallèlement, des radiographies aux rayons X sont réalisées afin d'évaluer l'extension en profondeur des fissures.

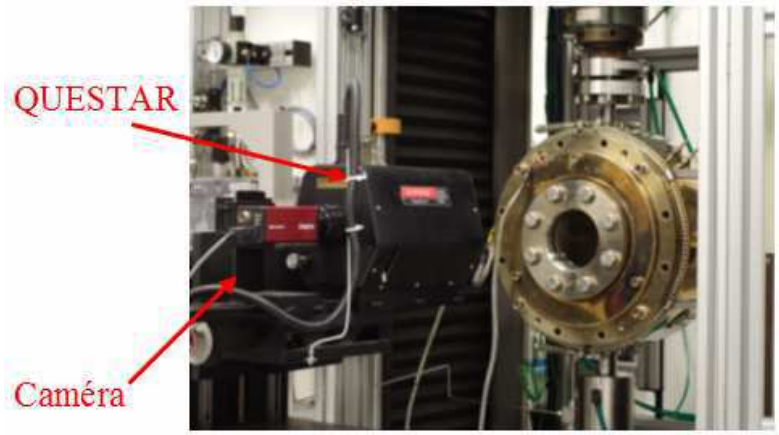

Fig. 150: Caméra et microscope longue distance QUESTAR pour le comptage de fissure sur la tranche de l'échantillon pendant l'essai de fatigue.

2. Fissuration matricielle d'un composite stratifié sous chargement monotone

Le matériau de l'étude est le composite carbone/époxy HTS/TACTIX, dont un échantillon stratifié $[0_2/90]_s$ - de dimensions 200mm x 10mm x ~1mm - est montré en Fig. 151.

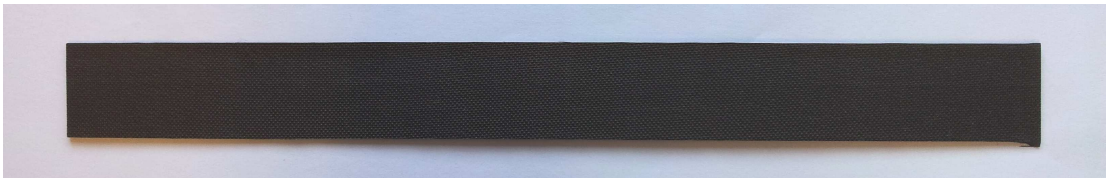

Fig. 151: Composite stratifié HTS/TACTIX $[0_2/90]_s$.

L'échantillon est installé sur la machine de fatigue/traction INSTRON 1251, de sorte à que la tranche polie soit observable par l'intermédiaire d'une caméra équipée du microscope longue distance QUESTAR.

Pendant l'essai de traction, l'échantillon est chargé progressivement en imposant le déplacement du vérin hydraulique avec une vitesse de 0.5mm/min. Tous les 0.25mm le déplacement a été bloqué et, à chaque interruption, le nombre de fissures a été évalué sur une longueur utile de la tranche (L_0) d'environ 7cm, sans démontage de l'échantillon (Fig. 152).

A cause du comportement visqueux du matériau, la charge appliquée diminue légèrement pendant le comptage des fissures, cependant nous avons choisi d'attribuer à chaque palier la charge maximale, soit celle qu'on mesure à l'instant de l'arrêt.

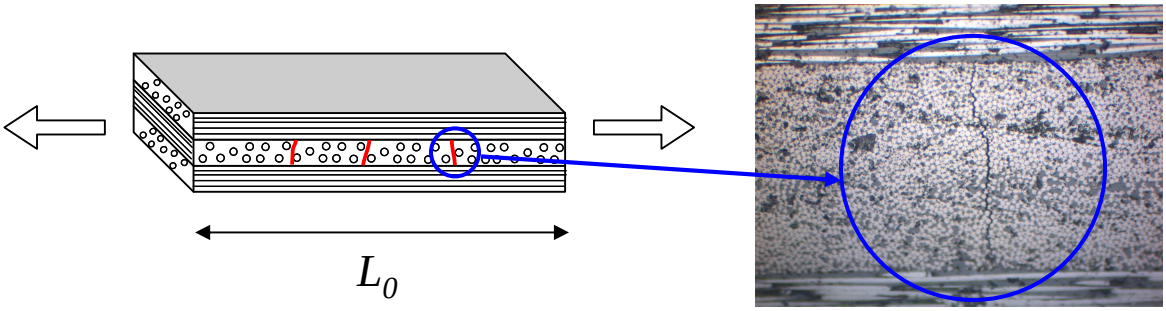

Fig. 152: Schématisation de l'essai de traction, de l'échantillon stratifié $[0_2/90]_s$ et image par microscopie optique d'une fissure matricielle transverse.

Deux états différents du composite ont été retenus : l'état vierge et un état pré-oxydé, 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C. De plus, afin d'assurer la fiabilité des résultats, l'étude a été conduite sur cinq échantillons, trois vierges et deux pré-oxydés.

La Fig. 153 présente l'évolution de la densité de fissures en fonction de la charge appliquée pour les échantillons vierges (losanges noirs) et pré-oxydés (cercles rouges). On observe un très net décalage entre les deux allures, sortant de la dispersion classique de l'essai. Les échantillons pré-oxydés ont, pour un même niveau de charge appliquée, une densité de fissures plus élevée par rapport aux échantillons vierges, par exemple à 10kN environ 3 fois plus. La charge à laquelle les premières fissures s'amorcent sera appelée dans la suite "charge critique de l'essai monotone" (F_{cr}^{mon}). En l'occurrence, à partir de la Fig. 153 on s'aperçoit que la F_{cr}^{mon} du composite vierge vaut environ 9kN, tandis que celle du composite pré-oxydé environ 3.5kN. Conformément à [62], il apparaît que - suite à l'oxydation - les fissures matricielles se développent pour des niveaux de chargement plus faibles, témoignant d'un état fragilisé de la matrice, et qu'en augmentent la charge appliquée les deux allures semblent se rapprocher.

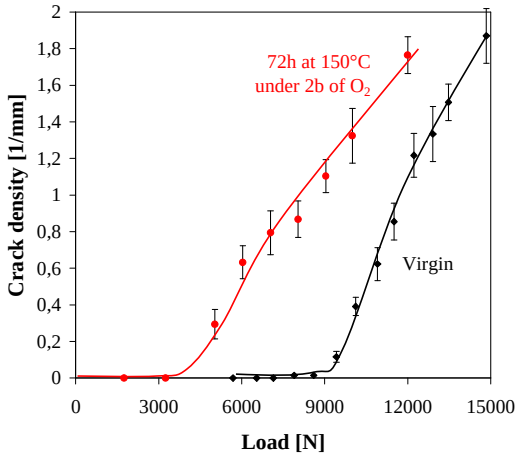

Fig. 153: Essais de traction : densité de fissures en fonction de la charge appliquée pour les échantillons vierges (losanges noirs) et pré-oxydés 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène (cercles rouges).

Concernant la cinétique et les mécanismes de fissuration matricielle, il est intéressant de reprendre et analyser les conclusions principales de Vu et al. [62], qui sont les suivantes :

- changer la durée d'oxydation n'affecte ni l'évolution de la densité de fissures en fonction de la charge appliquée ni la charge critique de l'essai monotone, puisque l'amorçage des fissures matricielles a lieu à proximité des surfaces de l'échantillon, où l'exposition à l'environnement oxydant entraîne une fragilisation rapide de la matrice.
- les décohésions fibre/matrice ne semblent pas avoir une influence sur l'amorçage des fissures matricielles transverses. En effet, on observe deux mécanismes d'endommagements assez indépendants : les retraits matriciels et, ensuite, les décohésions fibre/matrice se localisent principalement dans les zones riches en matrice, tandis que les fissures matricielles transverses s'amorcent dans les zones riches en fibres.

3. Fissuration du composite stratifié en fatigue

Les conditions expérimentales relatives aux essais de fatigue - matériau, dimensions de l'échantillon, technique d'observation des fissures matricielles in situ - sont identiques à celles décrites pour les essais de traction monotone.

L'essai de fatigue est caractérisé par un chargement cyclique de traction, de forme "triangulaire", comme montré en Fig. 154. Le rapport de charge (F_{min}/F_{max}) a été choisi égal à 0.1 et la fréquence imposée à 1Hz. La charge maximale a été choisie inférieure aux charges critiques obtenues en traction monotone et égale à 3kN, valeur légèrement plus faible que la F_{cr}^{mon} du composite oxydé.

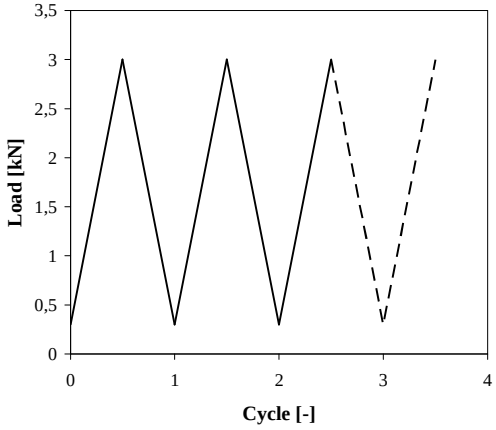

Fig. 154: Cycles de chargement "triangulaires"

L'essai a été interrompu à intervalles réguliers pour le comptage in situ des fissures à l'aide de la caméra et du microscope longue distance QUESTAR. Cette fois, notamment pour les états plus endommagés, des radiographies aux rayons X des échantillons ont été également réalisées, permettant de vérifier la fiabilité du comptage in situ et d'évaluer l'extension en profondeur des fissures.

Pour améliorer la qualité des images aux rayons X, avant chaque observation, du Iodure de Zinc a été déposé sur les deux tranches des échantillons.

Aux rayons X les fissures matricielles apparaissent comme des traits noirs horizontaux qu'on arrive à distinguer très clairement sur l'écran de l'ordinateur, avec un grossissement suffisant. Afin de faciliter le lecteur dans l'identification des ces fissures, un post traitement a été effectué pour remplacer les traits noirs - qui sont très difficilement observables après l'impression de l'image - avec des lignes rouges, ayant la même extension dans la largeur de l'échantillon (Fig. 155). Sur cette même figure, il faut noter que :

- la tranche polie de l'échantillon, soit celle dont la fissuration est suivie in situ avec la caméra, est toujours à droite;
- tout en haut et tout en bas de l'échantillon on observe des zones plus foncées, qui correspondent aux parties où l'échantillon a été bloqué dans les mors;
- l'image est aussi un peu plus foncée à proximité des deux tranches de l'échantillon plutôt qu'au centre à cause du traitement avec le Iodure de Zinc.

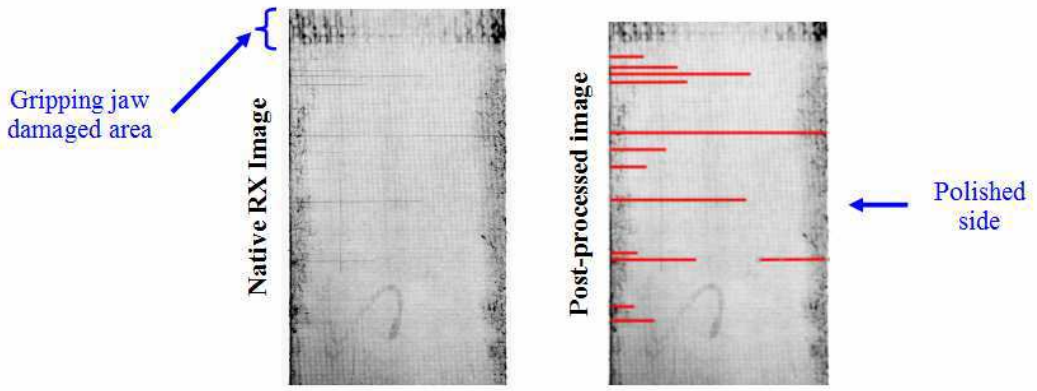

Fig. 155: Exemple d'image par rayons X et post-traitement mettant en évidence les fissures matricielles

Afin d'assurer la fiabilité des résultats, les essais de fatigue à température ambiante ont été conduits sur quatre échantillons, deux vierges et deux pré-oxydés 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C.

La Fig. 156 montre les courbes "densité des fissures vs nombre de cycles" obtenues pour les échantillons vierges (ligne noire) et pré-oxydés (ligne rouge). Encore une fois, on remarque un très net décalage entre les deux allures, sortant de la dispersion normale de l'essai, qui par ailleurs est très faible (~5%). Concernant l'évolution de la fissuration matricielle, on constate que :

- la durée de la phase initiale jusqu'à l'apparition des premières fissures dépend de l'état du matériau. Sur les tranches des échantillons vierges les premières fissures matricielles transverses sont apparues après 1'000 cycles, tandis que pour les échantillons pré-oxydés le nombre de cycles nécessaire est inférieur d'un ordre de grandeur (environ 100 cycles);
- quel que soit l'état du matériau, vierge ou pré-oxydé, la phase de multiplication des fissures a une extension de deux décades : entre 1'000 et 100'000 cycles pour l'état vierge et entre 100 et 10'000 cycles pour l'état pré-oxydé;
- la densité de fissures augmente, dans les deux cas, avec une vitesse par décade d'environ 0.16mm^{-1};
- enfin, une fois attente la troisième phase, celle où le nombre de fissures ne varie plus, les densités de fissures des échantillons vierges et pré-oxydés sont similaires et égaux à 0.32 ±0.04mm^{-1}.

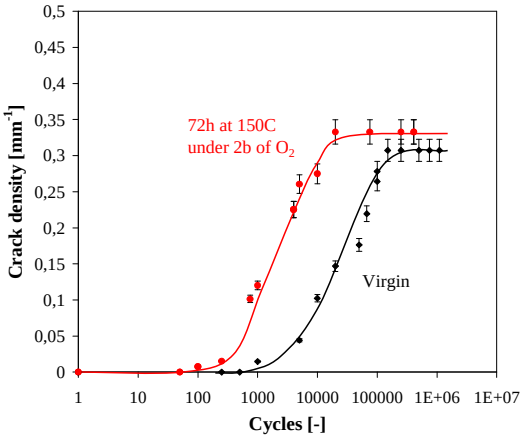

Fig. 156: Densité de fissures en fonction du nombre de cycles et du niveau d'oxydation

En faisant un parallèle entre la diminution - due à la pré-oxydation - de la charge critique de l'essai monotone (Fig. 153) et la réduction du nombre de cycles nécessaires à l'amorçage par fatigue mécanique des premières fissures matricielles (Fig. 156), il apparaît que la

fragilisation des surfaces exposées à l'environnement thermo oxydant facilite l'amorçage de la fissuration matricielle autant en traction monotone qu'en fatigue.

Cependant, la technique d'observation in situ ne fournit aucune information sur la taille des fissures, qui peuvent être superficielles ou bien traverser complément l'échantillon. De plus, pendant la troisième phase, bien que la densité de fissures ne varie plus, la charge mécanique de fatigue pourrait faire propager les fissures dans la largeur de l'échantillon. Par conséquent, deux nouveaux échantillons (vierge et pré-oxydé) ont été préparés et l'évolution des fissures transverses a été suivie en prenant une image aux rayons X à chaque arrêt de la machine.

La Fig. 157 montre l'évolution de l'endommagement matriciel de l'échantillon vierge en fonction du nombre de cycles. Après 20.000 cycles, l'échantillon vierge présente principalement des fissures matricielles courtes, qui sont apparues en surface autant du coté poli que de l'autre; on observe seulement 5 fissures qui traversent complètement l'échantillon. Entre 20.000 et 100.000 cycles, on voit apparaître d'autres fissures dans des nouveaux sites, justifiant l'augmentation de la densité de fissures observée en Fig. 156. En passant de 100.000 à 500.000 cycles, en revanche, le nombre de fissures matricielles n'augmente plus mais elles se propagent dans la largeur de l'échantillon. Enfin, après 500.000 cycles on compte environ 30 fissures matricielles, dont 10 traversant l'échantillon de part en part.

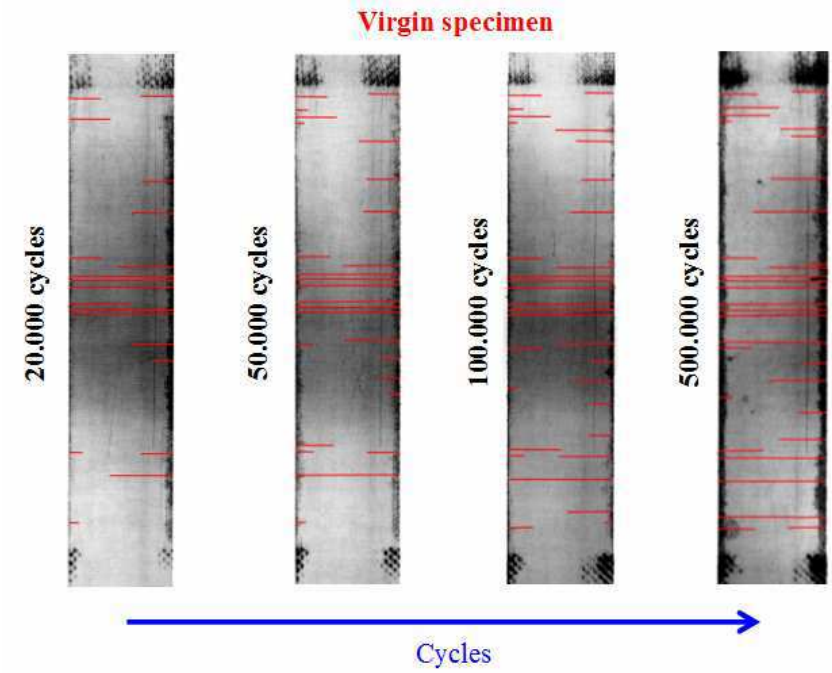

Fig. 157: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon vierge en fonction du nombre de cycles.

Par contre, l'évolution de la fissuration matricielle dans l'échantillon pré-oxydé 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C, montré en Fig. 158, est plus rapide. Après seulement 1.000 cycles, on observe sur la surface des fissures matricielles dont environ 5 traversant l'échantillon, principalement localisées dans la partie centrale. Ensuite, entre 1.000 et 20.000 cycles, en accord avec le comportement observé en Fig. 156, la densité de fissures augmente et les fissures présentes se propagent dans la largeur de l'échantillon. Enfin, entre 20.000 et 100.000 cycles la densité de fissures n'évolue plus. Cependant, les fissures déjà amorcées se propagent et après 100.000 cycles on observe environ 25 fissures "traversantes".

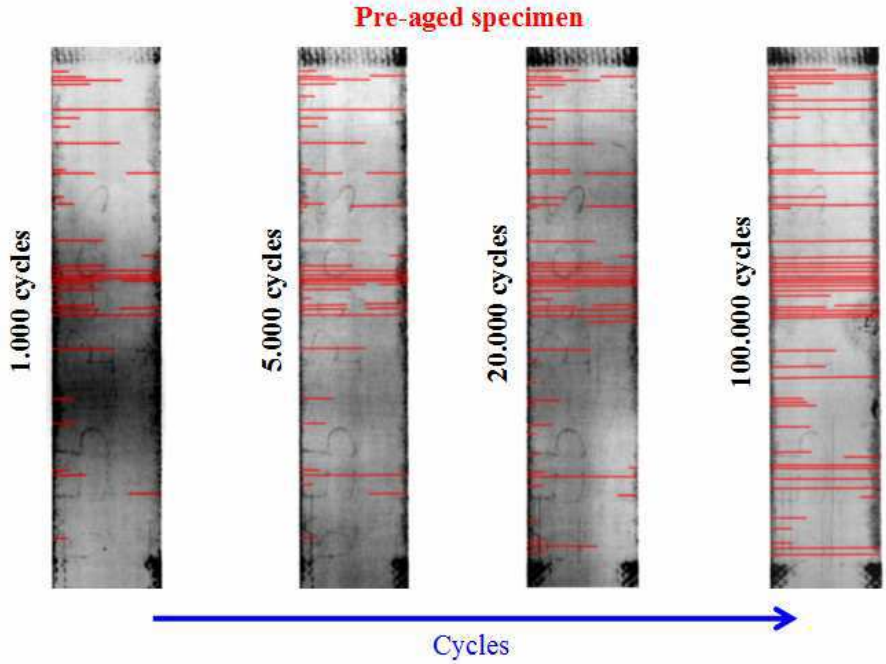

Fig. 158: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon pré-oxydé, 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène, en fonction du nombre de cycles.

Une comparaison, pour un même nombre de cycles (20.000 et 100.000), des échantillons vierge et pré-oxydé est proposée en Fig. 159. L'échantillon vierge est moins endommagé que le pré-oxydé, les fissures sont principalement courtes et les fissures "traversantes" se localisent surtout au centre de l'échantillon. Par contre, l'échantillon pré-oxydé présente des fissures matricielles uniformément reparties entre courtes et "traversantes" distribuées le long de toute la longueur observée, bien que encore une fois une concentration supérieure d'endommagements est trouvée dans la partie centrale.

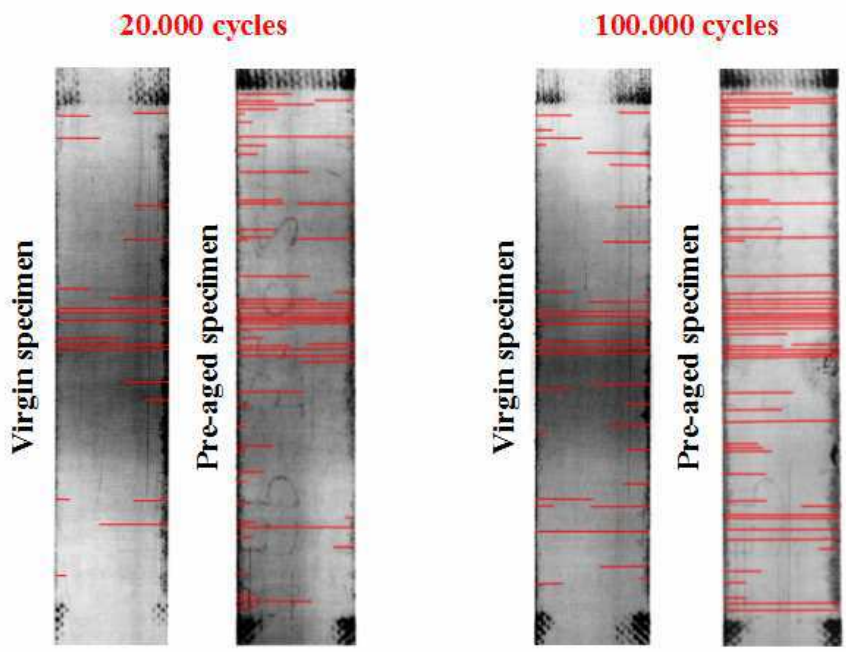

Fig. 159: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon vierge et pré-oxydé, 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène, après 20.000 et 100.000 cycles de chargement.

D'après la Fig. 156, le comptage in situ des fissures matricielles après 100.000 cycles conduit à la conclusion que la densité de fissures observée sur les tranches polies d'échantillons vierges et pré-oxydés est la même, environ $0.32mm^{-1}$. En considérant après 100.000 cycles de chargement, pour les deux échantillons en Fig. 159, uniquement les fissures qui seraient "visibles" du coté des tranches polies (celles de droite en Fig. 159), on compte : 22 fissures (dont 7 traversant l'échantillon) pour le composite vierge et 27 fissures (dont 25 traversant l'échantillon) pour l'autre, correspondant à des densités d'environ $0.31mm^{-1}$ et $0.38mm^{-1}$, respectivement. Or, bien que la comparaison en Fig. 159 révèle un état d'endommagement plus diffus et uniforme dans l'échantillon lorsqu'on pré-oxyde le composite, on s'aperçoit que le résultat de la Fig. 156 est quand même confirmé par les images aux rayons X, qui ont été obtenues, d'ailleurs, sur d'autres échantillons.

Enfin, on remarque que dans l'échantillon pré-oxydé les fissures traversant le pli 90° sont plus nombreuses que dans l'autre cas. Cependant, étant donné que dans cette étude nous avons effectué seulement deux essais aux rayons X, cette observation doit être validée avec une campagne expérimentale plus riche, permettant de vérifier la reproductibilité de ces résultats.

4. Conclusions

En conclusion, une nouvelle technique expérimentale basée sur l'utilisation d'essais de traction et de fatigue a été mise en place et présentée dans ce chapitre. Cela nous a permis de

caractériser expérimentalement les effets de la thermo oxydation sur la fissuration matricielle de composites stratifiés à température ambiante, en fournissant des informations intéressantes sur l'amorçage et la propagation des fissures matricielles transverses.

La fragilisation suite à l'oxydation des surfaces directement exposées à l'environnement a un effet sur l'amorçage des fissures transverses, se développant au cours d'un essai de traction ou de fatigue. La charge critique de l'essai monotone pour un composite stratifié $[0_2/90]_s$ HTS/TACTIX diminue de 9kN pour l'état vierge à 3.5kN pour un état pré-oxydé et, parallèlement, le nombre de cycles de fatigue nécessaire à faire amorcer les premières fissures (avec une charge maximale du cycle de 3kN) est d'un ordre de grandeur plus bas lorsqu'on pré-oxyde le matériau.

Des images aux rayons X ont été prises sur un échantillon vierge et un échantillon pré-oxydé à chaque interruption de la machine de fatigue. Cette étude, d'un coté a confirmé la valeur de la densité de fissures obtenue avec les observations in situ effectuées avec une caméra et le microscope QUESTAR, mais également a montré que les fissures se propagent dans l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à traverser complètement le pli 90° de part en part. De plus, cette propagation continue alors que le nombre de fissures semble saturé.

Etant donné que la machine de traction/fatigue utilisée dans cette étude permet aussi d'effectuer des essais sous température et environnement contrôlés, le protocole expérimental proposé pourra être également appliqué à l'étude des effets de l'interaction mécanique/oxydation sur la cinétique de fissuration matricielle du composite, ce qui est une perspective intéressante de cette thèse.

Références Bibliographiques

1. Buch X, Shanahan MER. *Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive*. Polymer Degradation and Stability (2000) **68**:403-411.

2. Tsotsis T, Keller S, Bardis J, Bish J. *Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites*. Polymer Degradation and Stability (1999) **64**:207-212.

3. Tandon GP, Pochiraju KV, Schoeppner GA. *Modeling of oxidative development in PMR-15 resin*. Polymer Degradation and Stability (2006) **91**:1861-1869.

4. Colin X, Verdu J. *Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites*. Composites Science and Technology (2005) **65**:411-419.

5. Pochiraju KV, Tandon GP. *Modeling Thermo-Oxidative Layer Growth in High-Temperature Resins*. Journal of Engineering Materials and Technology (2006) **128**:107-116.

6. Pochiraju KV, Tandon GP. *Interaction of oxidation and damage in high temperature polymeric matrix composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (2009) **40**:1931-1940.

7. Colin X, Mavel A, Marais C, Verdu J. *Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites*. Journal of Composite Materials (2005) **39**:1371-1389.

8. Tandon GP, Pochiraju KV, Schoeppner GA. *Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing (2008) **498**:150-161.

9. Bowles KJ, Jayne D, Leonhardt TA, Bors D. *Thermal-stability relationships between PMR-15 resin and its composites*. Journal of Advanced Materials (1994) **26**:23-32.

10. Meador MAB, Lowell CE, Cavano PJ, HerreraFierro P. *On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides .1. Effect of thermocycling on weight loss and crack formation*. High Performance Polymers (1996) **8**:363-379.

11. Gueribiz D, Jacquemin F, Rahmani M, Freour S, Loucif K. *Modeling of the mechanical loading effects on the effective diffusive behavior of polymer matrix composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites (2011) **30**:337-346.

12. Youssef G, Freour S, Jacquemin F. *Stress-dependent Moisture Diffusion in Composite Materials*. Journal of Composite Materials (2009) **43**:1621-1637.

13. Colin X, Marais C, Verdu J. *Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites*. Composites Science and Technology (2005) **65**:117-127.

14. Lafarie-Frenot M, Grandidier J, Gigliotti M, 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**:965-974.

15. Verdu S, Verdu J. *A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperatures*. Macromolecules (1997) **30**:2262-2267.

16. Colin X, Marais C, Verdu J. *A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices - Application to an amine crosslinked epoxy*. Polymer Testing (2001) **20**:795-803.

17. Pochiraju KV, Tandon GP, Schoeppner GA. *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. Springer US (2012).

18. Decelle J, Huet N, Bellenger V. *Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks*. Polymer Degradation and Stability (2003) **81**:239-248.

19. Colin X. *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*. In: École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2000).

20. Pochiraju K, Tandon G, Schoeppner G. *Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging*. Mechanics of Time-Dependent Materials (2008) **12**:45-68.

21. Johnson LL, Eby RK, Meador MAB. *Investigation of oxidation profile in PMR-15 polyimide using atomic force microscope (AFM)*. Polymer (2003) **44**:187-197.

22. Olivier L, Ho N, Grandidier J, Lafarie-Frenot M. *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**:489-497.

23. Gillen KT, Clough RL, Quintana CA. *Modulus profiling of polymers*. Polymer Degradation and Stability (1987) **17**:31-47.

24. Clough RL, Gillen KT. *Oxygen diffusion effects in thermally aged elastomers*. Polymer Degradation and Stability (1992) **38**:47-56.

25. Wise J, Gillen KT, Clough RL. *Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles*. Polymer (1997) **38**:1929-1944.

26. Chocinski-Arnault L, Olivier L, Lafarie-Frenot MC. *Effects of thermal oxidation on an epoxy–amine thermoset studied by mechanical spectroscopy*. Materials Science and Engineering: A (2009) **521–522**:287-290

27. Ho N. *Endommagements de composites carbone/époxy induits par la thermo-oxydation de la matrice en présence de contraintes mécaniques*. In: Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers (2006).

28. Rasoldier N, Colin X, Verdu J, et al. *Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (2008) **39**:1522-1529.

29. Schieffer A, Maire JF, Leveque D. *A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites*. Composites Science and Technology (2002) **62**:543-549.

30. Gigliotti M, Olivier L, Dinh Q, Grandidier J, Lafarie-Frenot M. *Local shrinkage and stress induced by thermo-oxidation in composite materials at high temperatures*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids (2011) **59**:696-712.

31. Ahci E, Talreja R. *Characterization of viscoelasticity and damage in high temperature polymer matrix composites*. Composites Science and Technology (2006) **66**:2506-2519.

32. Jayaraman K, Reifsnider KL, Swain RE. *Elastic and thermal effects in the interphase .1. comments on characterization methods*. Journal of Composites Technology & Research (1993) **15**:3-13.

33. Jayaraman K, Reifsnider KL, Swain RE. *Elastic and thermal effects in the interphase .2. comments on modeling studies*. Journal of Composites Technology & Research (1993) **15**:14-22.

34. Anifantis NK. *Micromechanical stress analysis of closely packed fibrous composites*. Composites Science and Technology (2000) **60**:1241-1248.

35. Papanicolaou GC, Michalopoulou MV, Anifantis NK. *Thermal stresses in fibrous composites incorporating hybrid interphase regions*. Composites Science and Technology (2002) **62**:1881-1894.

36. Wacker G, Bledzki AK, Chate A. *Effect of interphase on the transverse Young's modulus of glass/epoxy composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (1998) **29**:619-626.

37. Yang F, Pitchumani R. *A kinetics model for interphase formation in thermosetting matrix composites*. Journal of Applied Polymer Science (2003) **89**:3220-3236.

38. Palmese G. *Origin and Influence of Interphase Material Property Gradients in Thermosetting Composites*, UMI (1991).

39. Ko YS, Forsman WC, Dziemianowicz TS. *Carbon fiber-reinforced composites - effect of fiber surface on polymer properties*. Polymer Engineering and Science (1982) **22**:805-814.

40. Arayasantiparb D, McKnight S, Libera M. *Compositional variation within the epoxy/adherend interphase*. Journal of Adhesion Science and Technology (2001) **15**:1463-1484.

41. Drzal LT. *The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fiber-matrix interfacial shear strength*. Materials Science and Engineering: A (1990) **126**:289-293.

42. Drzal LT. *The role of the fiber-matrix interphase on composite properties*. Vacuum (1990) **41**:1615-1618.

43. Madhukar MS, Drzal LT. *Fiber-matrix adhesion and its effect on composite mechanical-properties .2. longitudinal (0-degrees) and transverse (90-degrees) tensile and flexure behavior of graphite epoxy composites*. Journal of Composite Materials (1991) **25**:958-991.

44. Garton A, Daly JH. *Characterization of the aramid epoxy and carbon epoxy interphases*. Polymer Composites (1985) **6**:195-200.

45. Garton A, Stevenson WTK, Wang S. *Interfacial reactions in carbon epoxy composites*. British Polymer Journal (1987) **19**:459-467.

46. Subramanian S, Lesko JJ, Reifsnider KL, Stinchcomb WW. *Characterization of the fiber-matrix interphase and its influence on mechanical properties of unidirectional composites*. Journal of Composite Materials (1996) **30**:309-332.

47. Fisher FT, Brinson LC. *Viscoelastic interphases in polymer-matrix composites: theoretical models and finite-element analysis*. Composites Science and Technology (2001) **61**:731-748.

48. Liu K, VanLandingham MR, Ovaert TC. *Mechanical characterization of soft viscoelastic gels via indentation and optimization-based inverse finite element analysis*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (2009) **2**:355-363.

49. Tsai HC, Arocho AM, Gause LW. *Prediction of fiber matrix interphase properties and their influence on interface stress, displacement and fracture-toughness of composite-material*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing (1990) **126**:295-304.

50. Tsui CP, Tang CY, Lee TC. *Finite element analysis of polymer composites filled by interphase coated particles*. Journal of Materials Processing Technology (2001) **117**:105-110.

51. Vu DQ, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC. *Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer–matrix composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (2012) **43**:577-586.

52. Jin KK, Oh JH, Ha SK. *Effect of fiber arrangement on residual thermal stress distributions in a unidirectional composite*. Journal of Composite Materials (2007) **41**:591-611.

53. Vu D. *Endommagements Induits par la Thermo Oxydation dans les Composites Carbone/Epoxy Unidirectionnels et Stratifiés*. In: Ecole Nationale Superieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers (2011).

54. Tandon GP, Ragland WR. *Influence of laminate lay-up on oxidation and damage growth: Isothermal aging*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (2011) **42**:1127-1137.

55. Lafarie-Frenot MC. *Damage mechanisms induced by cyclic ply-stresses in carbon–epoxy laminates: Environmental effects*. International Journal of Fatigue (2006) **28**:1202-1216.

56. Lafarie-Frenot M, Ho N. *Influence of free edge intralaminar stresses on damage process in CFRP laminates under thermal cycling conditions*. Composites Science and Technology (2006) **66**:1354-1365.

57. Garrett KW, Bailey JE. *Multiple transverse fracture in 90degrees cross-ply laminates of a glass fiber-reinforced polyester*. Journal of Materials Science (1977) **12**:157-168.

58. Reifsnider K. *Fatigue behavior of composite-materials*. International Journal of Fracture (1980) **16**:563-583.

59. Takeda N, Ogihara S. *In-situ observation and probabilistic prediction of microscopic failure processes in CFRP cross-ply laminates*. Composites Science and Technology (1994) **52**:183-195.

60. Takeda N, Ogihara S. *Initiation and growth of delamination from the tips of transverse cracks in CFRP cross-ply laminates*. Composites Science and Technology (1994) **52**:309-318.

61. Ogihara S, Takeda N, Kobayashi A. *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**:267-275.

62. Vu DQ, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC. *The effect of thermo-oxidation on matrix cracking of cross-ply [0/90]S composite laminates*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (2013) **44**:114-121.

63. Krasnikovs A, Varna J. *Transverse cracks in cross-ply laminates. I. Stress analysis*. Mechanics of Composite Materials (1997) **33**:565-582.

64. Han YM, Hahn HT, Croman RB. *A simplified analysis of transverse ply cracking in cross-ply laminates*. Composites Science and Technology (1988) **31**:165-177.

65. Lee JW, Daniel IM. *Prograssive transverse cracking of crossply composite laminates*. Journal of Composite Materials (1990) **24**:1225-1243.

66. Berthelot JM, Leblond P, ElMahi A, LeCorre JF. *Transverse cracking of cross-ply laminates .1. Analysis*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (1996) **27**:989-1001.

67. Nairn JA. *Fracture mechanics of composites with residual thermal stresses*. Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme (1997) **64**:804-810.

68. Nairn JA, Mendels DA. *On the use of planar shear-lag methods for stress-transfer analysis of multilayered composites*. Mechanics of Materials (2001) **33**:335-362.

69. Ciutacu S, Budrugeac P, Niculae I. *Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy-resin under oxygen-pressure*. Polymer Degradation and Stability (1991) **31**:365-372.

70. Tandon G, Ripberger E, Schoeppner G. *Accelerated aging of PMR-15 resin at elevated pressure and/or temperature*. In: Proceedings of the SAMPE 2005 symposium and exhibition. Seattle, WA (2005).

71. Tsotsis T, Keller S, Lee K, Bardis J, Bish J. *Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature*. Composites Science and Technology (2001) **61**:75-86.

72. Tsotsis TK, Lee SM. *Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: Failure mechanisms.* Composites Science and Technology (1998) **58**:355-368.

73. Astruc A, Bartolomeo P, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. *Accelerated oxidative ageing of polypropylene fibers in aqueous medium under high oxygen pressure as studied by thermal analysis*. Polymer Testing (2004) **23**:919-923.

74. Olivier L. *Prévision du vieillissement thermo-oxydant de composites à matrice organique dédiés à l'aéronautique : Prise en compte des couplages multiphysiques*. In: Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, Poitiers (2008).

75. Programme COMPTINN'. *Rapport activités* (2012).

76. Tvergaard V, Needleman A. *Polymer indentation: Numerical analysis and comparison with a spherical cavity model*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids (2011) **59**:1669-1684.

77. Oliver W, Pharr G. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Materials Research (2004) **19**:3-20.

78. Kermouche G, Loubet J, Bergheau J. *Extraction of stress-strain curves of elastic-viscoplastic solids using conical/pyramidal indentation testing with application to polymers*. Mechanics of Materials (2008) **40**:271-283.

79. Rauchs G, Bardon J, Georges D. *Identification of the material parameters of a viscous hyperelastic constitutive law from spherical indentation tests of rubber and validation by tensile tests*. Mechanics of Materials (2010) **42**:961-973.

80. Rauchs G, Bardon J. *Identification of elasto-viscoplastic material properties from indentation testing using an inverse method*. Surface Effects and Contact Mechanics Ix (2009) 127-138.

81. van Breemen L, Engels T, Pelletier C, Govaert L, den Toonder J. *Numerical simulation of flat-tip micro-indentation of glassy polymers: Influence of loading speed and thermodynamic state*. Philosophical Magazine (2009) **89**:677-696.

82. Govaert LE, Timmermans PHM, Brekelmans WAM. *The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate: Modeling and experimental validation*. Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme (2000) **122**:177-185.

83. Tervoort T, Klompen E, Govaert L. *A multi-mode approach to finite, three-dimensional, nonlinear viscoelastic behavior of polymer glasses*. Journal of Rheology (1996) **40**:779-797.

84. Tervoort TA, Smit RJM, Brekelmans WAM, Govaert LE. *A Constitutive Equation for the Elasto-Viscoplastic Deformation of Glassy Polymers*. Mechanics of Time-Dependent Materials (1997) **1**:269-291.

85. van Melick H, Bressers O, den Toonder J, Govaert L, Meijer H. *A micro-indentation method for probing the craze-initiation stress in glassy polymers*. Polymer (2003) **44**:2481-2491.

86. Dassault Systemes Simulia Corp. *Abaqus Ver. 6.9*. Providence, RI, USA (2009).

87. G'Sell C, Jonas J. *Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*. Journal of Materials Science (1979) **14**:583-591.

88. Huber N, Tsakmakis C. *Finite deformation viscoelasticity laws*. Mechanics of Materials (2000) **32**:1-18.

89. Leonov AI. Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer media. Rheologica Acta (1976) **15**:85-98.

90. Arruda EM, Boyce MC. *Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymerer durinf finite straining*. International Journal of Plasticity (1993) **9**:697-720.

91. Arruda EM, Boyce MC, Jean L. *Elastic-Viscoplastic Deformation of Polymers*. In: Handbook of Materials Behavior Models. Burlington: Academic Press (2001) 398-407.

92. Arruda EM, Boyce MC. *A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic-materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids (1993) **41**:389-412.

93. Boyce MC, Parks DM, Argon AS. *Large inelastic deformation of glassy polymers. part I: rate dependent constitutive model*. Mechanics of Materials (1988) **7**:15-33.

94. Karra S, Rajagopal KR. *Modeling the non-linear viscoelastic response of high temperature polyimides*. Mechanics of Materials (2011) **43**:54-61.

95. Karra S, Rajagopal KR. *Development of three dimensional constitutive theories based on lower dimensional experimental data*. Applications of Mathematics (2009) **54**:147-176.

96. DeSimone A, Marigo J-J, Teresi L. *A damage mechanics approach to stress softening and its application to rubber*. European Journal of Mechanics - A/Solids (2001) **20**:873-892.

97. Simo JC. *On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering (1987) **60**:153-173.

98. Tvergaard V, Needleman A. *An analysis of thickness effects in the Izod test*. International Journal of Solids and Structures (2008) **45**:3951-3966.

99. Lindgreen B, Tvergaard V, Needleman A. *Dynamic neck development in a polymer tube under internal pressure loading*. International Journal of Solids and Structures (2008) **45**:580-592.

100. Glansdorff P, Prigogine I. *Structure, stability and fluctuations*. New York (1971).

101. Mulliken A, Boyce M. *Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates*. International Journal of Solids and Structures (2006) **43**:1331-1356.

102. Bishop R, Mott N. *The theory of indentation and hardness tests*. Proceedings of the Physical Society of London (1945) **57**:147-159.

103. Johnson K. *Correlation of indentation experiments*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids (1970) **18**:115-126.

104. Maugin GA. *The thermodynamics of nonlinear irreversible behaviors – an introduction*. World Scientific (1999).

105. Cunat C. *The DNLR approach and relaxation phenomena. Part I - Historical account and DNLR formalism*. Mechanics of Time-Dependent Materials (2001) **5**:39-65.

106. Sandia National Laboratories. *Dakota Ver. 5.2*.Albuquerque, New Messico (2009).

107. Python Software Foundation. *Python Ver. 2.7.3*. (2012).

108. Diani J, Fayolle B, Gilormini P. *A review on the Mullins effect*. European Polymer Journal (2009) **45**:601-612.

109. Drozdov AD. *Mullins' effect in semicrystalline polymers*. International Journal of Solids and Structures (2009) **46**:3336-3345.

110. Hanson DE, Hawley M, Houlton R, et al. *Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect*. Polymer (2005) **46**:10989-10995.

111. Zhang YF, Xia ZH, Ellyin F. *Nonlinear viscoelastic micromechanical analysis of fibre-reinforced polymer laminates with damage evolution*. International Journal of Solids and Structures (2005) **42**:591-604.

112. Colin X, Verdu J. *Thermal ageing and lifetime prediction for organic matrix composites*. Plastics Rubber and Composites (2003) **32**:349-356.

113. Nawab Y, Jacquemin F, Casari P, et al. *Study of variation of thermal expansion coefficients in carbon/epoxy laminated composite plates*. Composites Part B-Engineering (2013) **50**:144-149.

114. Shokrieh MM, Akbari S, Daneshvar A. *A comparison between the slitting method and the classical lamination theory in determination of macro-residual stresses in laminated composites*. Composite Structures (2013) **96**:708-715.

115. Fiedler B, Hojo M, Ochiai S, Schulte K, Ochi M. *Finite-element modeling of initial matrix failure in CFRP under static transverse tensile load*. Composites Science and Technology (2001) **61**:95-105.

116. Fiedler B, Hojo A, Ochiai S. *The influence of thermal residual stresses on the transverse strength of CFRP using FEM*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing (2002) **33**:1323-1326.

Publications et communications personnelles

Publications:

- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *The Effect of Thermo-oxidation on the Mechanical Behaviour of Polymer Epoxy Materials.* Polymer Testing (2013) **32**:1020-1028.
- Gigliotti M, Pannier Y, Minervino M, Lafarie-Frenot MC, Corigliano P. *The effect of a thermo-oxidative environment on the behaviour of multistable [0/90] unsymmetric composite plates.* Composite Structures (2013) **106**:863-872.
- Gigliotti M, Minervino M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Predicting loss of bifurcation behaviour of 0/90 unsymmetric composite plates subjected to environmental loads.* Composite Structures (2012) **94**:2793-2808.

Conférences (présentation orale):

- Minervino M, Gigliotti M. *On the behaviour of isotropic and orthotropic plates under double bending moment.* In: International Conference on Mechanics of Nano, Micro and Macro Composite Structures (**ICNMMCS**), Torino, Italy, 18-20 June 2012.
- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Identification of the thermo-oxidative affected material properties of polymers for high temperature applications by a coupled experimental/numerical approach.* In: 15th European Conference on Composite Materials (**ECCM 15**), Venice, Italy, 24-28 June 2012.
- Minervino M, Gigliotti M, Chocinski-Arnault L, Lafarie-Frenot MC and Grandidier JC. *Thermo-oxidative affected material properties of organic matrix materials for high temperature applications.* In: 10th International Conference on Durability of Composite Systems (**DURACOSYS 2012**), Brussels, Belgium, 17-19 September 2012.
- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Identification des propriétés de résine - vierges et oxydés - par l'intermédiaire des essais d'Ultra Micro Indentation.* In: **Indentation 2012**, Lyon, France, 29-31 October 2012.
- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Onset of fibre/matrix debonding on the surface of organic matrix composites due to thermo-oxidation.* In: 9th International Conference on Composite Science and Technology (**ICSST/9**), Sorrento, Italy, 24-26 April 2013.
- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Polymer mechanical properties evolution during thermal aging; a coupled numerical/experimental approach.* In: **JNC18**, Nantes, France, 15-17 June 2013.

Conférences (poster):

- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *The employment of 0/90 unsymmetric plates for the characterisation of the thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures.* In: **JNC17,** Poitiers, France, 15-17 June 2011.
- Minervino M, Gigliotti M, Lafarie-Frenot MC, Grandidier JC. *Effets de la thermo oxydation sur les propriétés mécaniques des composites a matrice organique.* In: **Mecamat 2013**, Aussois, France, 21-25 January 2013.

Liste des Figures

Fig. 1: a. Echantillon de résine époxy à l'état vierge. b. Echantillon de résine époxy après 500 heures de vieillissement sous air atmosphérique. 15

Fig. 2: Image par Microscopie Optique de la surface d'un échantillon de résine PMR-15 vieillie pendant 196h sous air atmosphérique à 343°C, montrant la formation d'une couche oxydée suite à la thermo oxydation [8]. .. 16

Fig. 3: Extension en profondeur de la couche oxydée et de la zone active pour la résine PMR-15 en fonction de la durée de vieillissement sous air atmosphérique à 288°C [8]. 16

Fig. 4: Schéma mécanistique développé par Colin et Verdu [16]. 18

Fig. 5: Système d'équations différentielles décrivant l'évolution des concentrations des principales espèces chimiques du schéma mécanistique en fonction du temps [16]. 18

Fig. 6: Courbes gravimétriques d'échantillons d'une résine de type Epoxyde (a) et d'une résine de type Bismaléimide (b) de différentes épaisseurs, respectivement, dans l'air à 200°C et dans l'air à 240°C [19]. 19

Fig. 7: Schéma de trois régions caractéristiques du polymère vieilli : la région oxydé, suivie par la zone active et du matériau non oxydé. [3] 21

Fig. 8: Profils de module élastique d'indentation, en fonction de la durée d'oxydation, obtenus par indentation sur des échantillons de résine PMR-15 oxydés sous air à 315°C (a) [21] et sur des échantillons de résine 977-2 oxydés sous air à 150°C (b) [22]. 22

Fig. 9: Profils de concentration en produits d'oxydation *Q* obtenus par calcul couplé diffuso-chimique (modèle mécanistique [16]) pour 100h, 600h et 1000h sous air atmosphérique dans l'épaisseur d'un échantillon [22]. ... 23

Fig. 10: Corrélation entre le module élastique d'indentation (EIT) et la concentration en produits d'oxydation (Q) validée par rapport aux variables de temps et d'espace [22]. 24

Fig. 11: a. Schéma du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation [27]. b. Module de conservation en fonction de la température et du degré d'oxydation pour la résine 977-2 [28]. 24

Fig. 12: Comparaison entre le modèle visco-élastique et deux essais de fluage multiple sur résine massive 977-2 réalisé à 120°C après vieillissement [29]. 25

Fig. 13: Evolution numérique et expérimentale de la trS et de Sxy en fonction du temps pendant les essais de relaxation à 0.8%, 1.8% et 2.2% de déformation [30]. 25

Fig. 14: Couche oxydée (régions plus claires) et évolution de l'endommagement pour la résine PMR-15 vieillie à 343°C [6]..... 26

Fig. 15: Schéma pour la modélisation des mécanismes de dégradation des composites [6]. 28

Fig. 16: Retrait matriciel mesuré sur la même zone de l'échantillon en fonction de la durée d'oxydation. Le vieillissement a été effectué sous 5 bars d'oxygène à 150°C [51]. 29

Fig. 17: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres pour des échantillons de composite IM7/977-2 vieillis sous 1.7 bars d'oxygène (a) et 5 bars d'oxygène (b) à 150°C [51]..... 30

Fig. 18: Image au MEB de la surface d'un échantillon UD vieilli 1000 heures sous air atmosphérique à 150°C [51]. 30

Fig. 19: Exemples de profils de matrice entre deux fibres obtenus pour un échantillon vieilli à 150°C sous 1.7 bars d'oxygène [51]. 31

Fig. 20: Image au MEB de la surface d'un échantillon stratifié $[0/90]_{4s}$ vieilli 2250 heures sous air atmosphérique [17]. 32

Fig. 21: Image au MEB des deux scénario possibles de propagation de fissures amorcées par vieillissement thermo oxydant : le "fibre bridging" et le délaminage local [54]. 32

Fig. 22 : Représentation schématique des cycles thermiques et de la contrainte transversale correspondante dans les différents plis du stratifié [56]. 33

Fig. 23 : Evolution de la fissuration matricielle dans des stratifiés $[0_3/90_3]_s$ soumis à des cycles thermiques -50°C/150°C sous azote et sous oxygène observée par radiographie X [55]. Les échantillons ont été orientés de manière à présenter les couches externes horizontalement et les couches internes verticalement. 34

Fig. 24 : Images par Microscopie Optique de fissures crées par cyclage thermique sous azote (a) et sous oxygène (b) [55]. 35

Fig. 25: Exemple de fissures transverses [53]. 36

Fig. 26: Densité de fissures en fonction de la charge appliquée pour des composites stratifiés $[0_m/90_n]_s$ vierges ou préalablement oxydés [62]. 36

Fig. 27: a. Epaisseurs de couches oxydées mesurés sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous air atmosphérique à trois températures : 288°C, 316°C et 343°C. b. Pertes de masse mesurées sur des échantillons de résine PMR-15 vieillis sous Air ou sous Argon à 288°C, 316°C ou 343°C [70]. 37

Fig. 28: Retrait matriciel de trois échantillons de résine 977-2 vieillis à 150°C : 1000 heures sous air atmosphérique, 49 heures sous 1.7 bars d'O_2 et 20 heures sous 5 bars d'O_2 [51]. 39

Fig. 29: Profils d'EIT, en fonction de la durée d'oxydation, obtenus par indentation sur des échantillons de résine 977-2 oxydés à 150°C sous 5 bars d'O_2 (a) et sous air (b) [74]. 39

Fig. 30: Spectre du module de perte de la résine 977-2 en fonction de la température et des conditions de vieillissement des échantillons [26]. 39

Fig. 31: Unités constitutives du réseau possibles pour le mélange époxy/amine TACTIX [75]. 45

Fig. 32: Cycle de polymérisation utlisé par EADS IW pour la fabrication des composites HTS/TACTIX [75]. . 46

Fig. 33: Monomères composant la résine polyimide MVK-14 [75]. 47

Fig. 34: Bancs de vieillissement pour les résines COMPTINN de la gamme basse température (a) et moyenne température (b). 48

Fig. 35: Enceinte de vieillissement pour l'étude du comportement chemo-diffuso-mécanique des composites du programme COMPTINN. 49

Fig. 36: Exemple de spectre de DMA. La ligne continue est relative à l'évolution du module de conservation, alors que la ligne pointillée au module de perte. 49

Fig. 37: Appareil d'analyse thermomécanique Q800 TA instrument. 50

Fig. 38: Montage pour la flexion encastrée 51

Fig. 39: Protocole de préparation des échantillons pour essais d'UMI et observations par MCI 52

Fig. 40: Fischerscope® H100C utilisé pour les essai d'ultra-micro indentation. 53

Fig. 41: Courbe « charge vs enfoncement » typique de l'essai d'indentation 53

Fig. 42: Talysurf CCI 6000 55

Fig. 43: Principe de la microscopie confocale interférométrique 55

Fig. 44: Image 3D d'une empreinte sur la surface de la résine TACTIX à l'état initial obtenue à l'aide du Microscope Confocal Interférométrique 56

Fig. 45: Image par MCI de la surface d'un composite UD présentant des décohésions fibre/matrice. 56

Fig. 46: Courbes gravimétriques sous air atmosphérique et sous 2 bars d'oxygène des échantillons de résine TACTIX vieillis à 150°C (a) et des échantillons de résine MVK-14 vieillis à 250°C (b) 60

Fig. 47: Spectres de DMA de la résine TACTIX à l'état initial : module de conservation (a) et module de perte (b) 61

Fig. 48: Spectres des modules de conservation (a) et des modules de perte (b) de la résine TACTIX pour différents niveaux d'oxydation, dès l'état initial jusqu'à 5 jours de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C..... 62

Fig. 49: Spectre de DMA d'un échantillon sec de résine MVK-14 à l'état initial : module de conservation (a) et module de perte (b) 63

Fig. 50: Spectres des modules de conservation (a) et des modules de perte (b) de la résine MVK-14 pour différents niveaux d'oxydation, dès l'état initial jusqu'à 14 jours de vieillissement sous 2b d'O_2 à 250°C 63

Fig. 51: Images par MO des surfaces d'indentation de quatre échantillons de résine TACTIX oxydés 24h (a), 48h (b), 72h (c) et 120h (d) à 150°C sous 2b d'O_2. 65

Fig. 52: Image par MO (a) et image par MCI (b) de la surface d'indentation de l'échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2. 66

Fig. 53: Images par MCI des surfaces d'indentation d'échantillons de résine TACTIX : à l'état initial (a) et pour quatre états oxydés, 24h (b), 48h (c), 72h (d) et 120h (e) à 150°C sous 2b d'O_2..... 66

Fig. 54: Déplacements verticaux en fonction à la distance de la surface exposée à l'environnement mesurés par MCI sur les surfaces d'indentation d'échantillons de résine TACTIX : à l'état initial et pour quatre états oxydés, 24h, 48h, 72h et 120h à 150°C sous 2b d'O_2. 67

Fig. 55: Procédure pour la construction des profils du module EIT..... 68

Fig. 56: Mesures du module EIT pour la résine TACTIX vierge (a) et pour la résine MVK-14 vierge (b)..... 68

Fig. 57: Mesures du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après 48 heures de vieillissement dans environnement neutre à 150°C et 250°C, respectivement. 69

Fig. 58: Profils du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après vieillissement sous air à 150°C et 250°C, respectivement. 69

Fig. 59: Profils du module EIT, pour la résine TACTIX (a) et pour la résine MVK-14 (b), après vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C et 250°C, respectivement..... 70

Fig. 60: Profils d'EIT obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous 2bar d'O_2 à 150°C (de 24h à 120h) superposés aux images par MO des surfaces 71

Fig. 61: (a) Variation du module EIT, pour la résine TACTIX et pour la résine MVK-14, pendant le vieillissement sous 2b d'O_2. (b) Epaisseurs des couches oxydées en fonction de la durée de vieillissement sous 2b d'O_2..... 71

Fig. 62: Comparaison des profils d'EIT obtenus, pour la résine TACTIX, après vieillissement de 24 heures sous 2b d'O_2 (courbe rouge) et 200 heures sous air atmosphérique (courbe bleue). 73

Fig. 63: Profils du paramètre γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous air atmosphérique (a) et 2b d'O_2 (b) à 150°C. 74

Fig. 64: a. Profils de γ en fonction de la distance du bord et de la durée d'oxydation pour la résine TACTIX vieillie sous 2b d'O_2 à 150°C. b. Comparaison des courbes d'indentation correspondant à deux valeurs de γ : 0.1 et 0.5..... 75

Fig. 65: a. Modules EIT, en fonction de la distance du bord, des échantillons de résine TACTIX vieillis 8 jours sous air atmosphérique à 150°C et 1 jour sous 2b d'O_2 à 150°C. b. Comparaison des courbes d'indentation correspondant à deux valeurs d'EIT : 5010MPa et 3710MPa 76

Fig. 66: Valeur à 40µm du coefficient γ en fonction de la durée d'oxydation, pour la résine TACTIX vieillie à 150°C sous air atmosphérique ou sous 2b d'O_2..... 77

Fig. 67: Profils numériques calculés à l'aide de l'expression analytique avec deux paramètres, pour κ = 150µm²/h et τ = 0.016h^{-1}, vis-à-vis aux profils expérimentaux de γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous 2b d'O_2 à 150°C. 79

Fig. 68: Profils numériques calculés à l'aide de l'expression analytique avec deux paramètres, pour κ = 18µm²/h et τ = 0.0022h^{-1}, vis-à-vis aux profils expérimentaux de γ obtenus pour la résine TACTIX vieillie sous air atmosphérique à 150°C. 79

Fig. 69: "Courbe maîtresse" de vieillissement à pression atmosphérique traçant l'évolution de γ_{max} jusqu'à 2500 heures (température de vieillissement fixée à 150°C)..... 80

Fig. 70: Technique expérimentale..... 81

Fig. 71: Démarche numérique/expérimentale pour l'identification de la loi de comportement du polymère à l'aide d'essais locaux 82

Fig. 72: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge : 15 courbes d'indentation sont superposées..... 84

Fig. 73: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge avec différentes vitesses de chargement 84

Fig. 74: Ultra-micro indentation sur la résine TACTIX vierge avec différentes durées de maintien de la charge maximale..... 85

Fig. 75: Cahier de charge pour l'essai d'indentation "progressive" 85

Fig. 76: Comparaison de la courbe d'indentation progressive (courbe rouge) avec celle « monotone » (courbe grise) 86

Fig. 77: Evolution du module EIT pendant un essai d'indentation "progressive" 86

Fig. 78: Image à la MCI de la surface d'un échantillon de résine vierge..... 87

Fig. 79: Images par MCI d'une empreinte sur la surface d'un échantillon vierge (a) 10 minutes, (b) 5 jours et (c) 3 mois après l'essai d'indentation. (d) Evolution d'un profil de l'empreinte au cours du temps. 88

Fig. 80: Recouvrance des empreintes d'indentation 88

Fig. 81: Image à la MCI de la surface d'un échantillon de résine TACTIX après l'essai d'indentation (à gauche) et après 10 minutes de permanence à 150°C sous vide (à droite) 89

Fig. 82: Spectre empirique "double box" proposé par Kovacs [105]. 97

Fig. 83: Paramètres de la série de relaxations 98

Fig. 84: (a) Cartographie du diamant. (b) Géométrie de l'indenteur dans ABAQUS. 99

Fig. 85: Modèle ABAQUS du polymère. 99

Fig. 86: Protocole de communication entre DAKOTA et ABAQUS..... 100

Fig. 87: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai de calibration..... 101

Fig. 88: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai d'indentation sans la phase de fluage..... 102

Fig. 89: Modèle viscoélastique : comparaison numérique/expérimentale de l'essai d'indentation progressive. . 102

Fig. 90: Identification des paramètres de la loi non linéaire viscoélastique adoucissante..... 107

Fig. 91: Validation de la loi constitutive : profils de l'empreinte après 10 minutes et 1 jour de l'essai d'UMI.. 107

Fig. 92: Validation de la loi constitutive : indentation sans la phase de fluage et recouvrance associée. 108

Fig. 93: Validation de la loi constitutive : essais d'indentation avec différentes vitesses de chargement (a) et avec une durées de la phase de maintien de 60s (b) 108

Fig. 94: Validation de la loi constitutive : essai d'indentation progressive. 109

Fig. 95 Courbes d'indentation à différentes distances du bord. Echantillon oxydé 120 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène..... 110

Fig. 96: Courbes d'indentation à 20 µm du bord. Courbe noire : échantillon vierge. Courbes avec symboles : échantillons oxydés à 150°C sous 2 bars d'oxygène pendant 24 heures (cercles), 72 heures (triangles) et 120 heures (carrés)..... 110

Fig. 97: Comparaison des profils de l'empreinte mesurés sur l'échantillon vierge (courbe noire) et à 20 µm du bord d'un échantillon oxydé 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène (courbe rouge). 111

Fig. 98: Comparaison entre la courbe de recouvrance pour l'état vierge de la résine (en noir) et celle obtenue en suivant quatre empreintes sur un échantillon oxydé 72 heures sous 2 bars d'oxygène à 150°C (en rouge) 111

Fig. 99: Modules élastiques vitreux instantanés (K_0 et G_0) en fonction de γ 116

Fig. 100: Evolution du module d'Young en fonction de γ 116

Fig. 101: Evolution des paramètres d'adoucissement en fonction de γ..... 117

Fig. 102: Evolution des paramètres viscoélastiques en fonction de γ 117

Fig. 103: Spectre de relaxation avant et après oxydation..... 118

Fig. 104: Profil numérique (FEM) et expérimental (MCI) d'une empreinte observée 10 minutes après l'essai d'UMI sur la surface d'un échantillon oxydé 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène à une distance de 40µm du bord libre..... 118

Fig. 105: a. Echantillon composite HTS/TACTIX. b. Surface observée après le polissage. c. Image par MCI de la surface étudiée..... 124

Fig. 106: Partie de l'image de MCI dont on montrera dans la suite l'évolution suite à la thermo oxydation. 124

Fig. 107: Schématisation du retrait matriciel entre deux fibres..... 125

Fig. 108: Image par MCI de la surface d'un échantillon UD vierge..... 126

Fig. 109: Retrait matriciel pour une distance entre fibres d'environ 20µm. Echantillon UD vierge. 127

Fig. 110: Retrait matriciel maximal en fonction de la fraction volumique de fibres, pour une distance entre fibres d'environ 20µm. Echantillon UD vierge. 127

Fig. 111: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres. 128

Fig. 112: a. Probabilité de trouver sur la surface d'un échantillon UD deux fibres à une certaine distance entre 8µm et 32µm. b. Comparaison avec une loi Normale (œurbe verte) et une loi Gamma (courbe bleue). 128

Fig. 113: Probabilité cumulée d'avoir une distance entre fibres inférieure à une valeur prédéterminée 129

Fig. 114: a. Courbe "retrait matriciel maximal vs distance entre fibres" pour l'état vierge. b. Retraits "moyens" en fonction de la distance entre fibres. 130

Fig. 115: Evolution du retrait matriciel pendant un vieillissement isotherme à 150°C sous 2b d' O_2 131

Fig. 116: Reconstruction 3D de la surface d'un échantillon UD vierge et après oxydation, 3 jours à 150°C sous 2b d' O_2 131

Fig. 117: Evolution des profils A, B, C et D au cours du vieillissement thermo oxydant (à 150°C sous 2b d' O_2) 132

Fig. 118: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation, à 150°C sous 2b d'O_2 133

Fig. 119: Evolution du retrait matriciel moyen pour trois distances entre fibres données: 12µm (en bleu), 15µm (en noir) et 19µm (en rouge). Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues. 134

Fig. 120: Corrélation entre γ^{max} et les retraits matriciels moyens de trois distances entre fibres données: 12µm (en bleu), 15µm (en noir) et 19µm (en rouge). Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues. 134

Fig. 121: Processus pour la réalisation du modèle géométrique du composite UD. 135

Fig. 122: Champs de déplacement expérimental (a) et numérique (b) 137

Fig. 123: Phases de la simulation pour l'étude du retrait matriciel initial 138

Fig. 124: a. Profils numériques et expérimentaux pour un distance entre fibre de 20µm. b. Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres. 139

Fig. 125: Evolution des retraits matriciels numériques des profils B (a) et D (b) en fonction du temps de simulation. 139

Fig. 126: a. Champ de contraintes de Von Mises juste après le refroidissement du composite. b. Champ de contrainte après 420.000 secondes de relaxation. 140

Fig. 127: Structure de la simulation pour prendre en compte l'oxydation 142

Fig. 128: Comparaison du profil D expérimental avec celui numérique après 30 heures et 42 heures de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C, et valeurs identifiées de déformation anélastique chimique maximale. ... 142

Fig. 129: Comparaison numérique/expérimental du retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres après 24 heures (a) et 38 heures (b) de vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C. 143

Fig. 130: Evolution de la déformation anélastique chimique (en bleu) et totale (en noir) pendant le vieillissement sous 2b d'O_2 à 150°C. 144

Fig. 131: a. Image par MCI après 38 heures de vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C, les points non mesurés correspondent aux décohésions. b. Champ de contraintes correspondant juste après le refroidissement du composite. 145

Fig. 132: Endroits où le champ de contraintes de Von Mises, correspondant à l'échantillon vieilli 38 heures sous 2b d'O_2 à 150°C, dépasse les seuils de 150MPa (a), 200MPa (b) et 250MPa (c) 146

Fig. 133: a. Image obtenue par MCI de la surface de l'échantillon oxydé 42 heures sous 2 bars d'O_2 à 150°C. b. Endroits où le champ de contraintes de Von Mises correspondant dépasse le seuil de 240MPa 147

Fig. 134: Modélisation des décohésions fibre/matrice observées expérimentalement sur la surface de l'échantillon vieilli 42 heures sous 2 bars d'O_2 à 150°C. 148

Fig. 135: Changement de forme du profil D en fonction de la profondeur de décohésion vis-à-vis au profil mesuré après 42 heures de vieillissement. Vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C. 148

Fig. 136: a. Image par MCI de la surface du nouvel échantillon vierge. b. Portion de la surface dont on montrera dans la suite l'évolution suite à la thermo oxydation sous air atmosphérique. 150

Fig. 137: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres de l'échantillon A vierge (carrés vides) et de l'échantillon B vierge (carrés pleins). 150

Fig. 138: Evolution du retrait matriciel pendant un vieillissement isotherme à 150°C sous air atmosphérique . 151

Fig. 139: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres de l'échantillon A (symboles vides), oxydé 24 heures (a) et 42 heures (b) sous pression d'oxygène, et de l'échantillon B (symboles pleines), oxydé 168 heures (a) et 288 heures (b) sous air atmosphérique à 150°C. 152

Fig. 140: Vieillissement à 150°C sous air atmosphérique : retraits matriciels moyens en fonction de la distance entre fibres et de γ^{max}. Les pourcentages indiquent les probabilités d'avoir deux fibres à des distances supérieures à celle retenues. 152

Fig. 141: Air atmosphérique vs pression d'oxygène : retraits matriciels moyens en fonction de γ^{max} pour une distance entre fibres de 15µm (50% de probabilité cumulée complémentaire). 153

Fig. 142: Déformations chimiques en fonction de la distance à la surface exposée à l'environnement pour 24h (noir), 30h (rouge), 36h (bleu) et 42h (vert) de vieillissement sous 2 bars d'O_2 à 150°C. 154

Fig. 143: Image par MO (a) et image par MCI (b) de la surface d'indentation de l'échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2. 155

Fig. 144: Modèle numérique pour la simulation du retrait superficiel d'un échantillon de résine pure oxydée. . 155

Fig. 145: a. Image par MCI de la surface d'un échantillon de résine TACTIX oxydé 24h à 150°C sous 2b d'O_2. b. Résultat de la simulation numérique. c. Comparaison des profils de retraits expérimental et numérique. 156

Fig. 146: Configuration schématique adaptée à la simulation du retrait matriciel à proximité de la surface exposée à l'environnement. 167

Fig. 147: Comparaison du retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres observé expérimentalement sur la surface d'un composite UD vierge (points) avec celui simulé à l'aide du modèle de Rayleigh Ritz pour trois valeurs différentes de déformation anélastique initiale (signes solides). 171

Fig. 148: Retrait matriciel maximal en fonction de la distance entre fibres et de la durée d'oxydation mesuré expérimentalement par MCI (points) vis-à-vis au retrait numérique correspondant obtenu à l'aide du modèle de Rayleigh Ritz (signes solides). 173

Fig. 149: Machine de fatigue hydraulique INSTRON 1251, équipée de l'enceinte de vieillissement. 178

Fig. 150: Caméra et microscope longue distance QUESTAR pour le comptage de fissure sur la tranche de l'échantillon pendant l'essai de fatigue. 179

Fig. 151: Composite stratifié HTS/TACTIX $[0_2/90]_s$. 179

Fig. 152: Schématisation de l'essai de traction, de l'échantillon stratifié $[0_2/90]_s$ et image par microscopie optique d'une fissure matricielle transverse. 180

Fig. 153: Essais de traction : densité de fissures en fonction de la charge appliquée pour les échantillons vierges (losanges noirs) et pré-oxydés 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène (cercles rouges). 180

Fig. 154: Cycles de chargement "triangulaires" 181

Fig. 155: Exemple d'image par rayons X et post-traitement mettant en évidence les fissures matricielles 182

Fig. 156: Densité de fissures en fonction du nombre de cycles et du niveau d'oxydation. 183

Fig. 157: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon vierge en fonction du nombre de cycles. 184

Fig. 158: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon pré-oxydé, 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène, en fonction du nombre de cycles. 185

Fig. 159: Images aux rayons X de la fissuration matricielle dans l'échantillon vierge et pré-oxydé, 72 heures à 150°C sous 2 bars d'oxygène, après 20.000 et 100.000 cycles de chargement. 186

Liste des Tableaux

Tab. 1: Propriétés du composite HTS/TACTIX [75]. 46

Tab. 2: Propriétés du composite T650-35/MVK-14 [75]. 47

Tab. 3: Principales limitations du Q800 TA instrument 50

Tab. 4 : Protocole de polissage 52

Tab. 5: Valeurs des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène 78

Tab. 6: Valeurs des paramètres de la loi évolutive de γ pour un vieillissement sous air atmosphérique ou sous 2 bars d'oxygène 78

Tab. 7: Paramètres de la loi constitutive viscoélastique 101

Tab. 8: Propriétés locales du polymère 107

Tab. 9: Fractions volumiques locales de fibres des zones A, B, C et D et valeur nominale de la plaque 126

Tab. 10: Déformations anélastiques totales selon la méthode de Rayleigh Ritz et selon le modèle aux EF 174

TITRE : *Effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques*

TITLE : *Study of the effects of thermal oxidation on the mechanical behaviour of aeronautical composite materials*

RESUME : L'oxydation conduit à une modification des propriétés mécaniques de la matrice polymère, associée à sa fragilisation, et à la création de déformations résiduelles (retrait) qui induisent l'amorçage et le développement d'endommagements.
Avec l'objectif de prévoir l'amorçage de ces endommagements, il est nécessaire de calculer l'état des contraintes à différentes échelles du matériau vieilli. Il faut donc disposer de modèles de comportement du polymère et du composite dépendant du niveau d'oxydation. Deux types de difficultés se présentent : l'une associée à la nature locale de ce phénomène, difficilement captée par des essais classiques (traction, compression…) et l'autre de par l'aspect visqueux du comportement mécanique, qui doit être identifié sur les temps courts et les temps longs. Ce travail – conduit dans le cadre du programme COMPTINN' – est consacré à l'étude des effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique de deux polymères (une résine Epoxy et une résine Polyimide) et des composites associés (à fibres de carbone), ainsi qu'à la caractérisation de l'amorçage des endommagements induits par la thermo oxydation de la matrice. Cette étude se compose de trois parties : mise en place d'une nouvelle méthodologie numérique/expérimentale pour l'analyse des effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique local du polymère et le développement d'une loi constitutive appropriée ; mise en place d'une nouvelle approche numérique/expérimentale pour le calcul du champ des retraits matriciels sur la surface des composites UD, conduisant, au cours du vieillissement, à l'amorçage des décohésions fibre/matrice ; développement d'une technique expérimentale pour l'étude de l'interaction mécanique/oxydation au cours d'essais de fatigue de composites stratifiés.

ABSTRACT : It has been previously shown that, at medium temperatures, carbon fibres - epoxy matrix composites can be affected by thermo-oxidation that is a coupled phenomenon of oxygen diffusion and chemical reaction taking place in the oxidation sites present in the molecular structure of the organic matrix. Thermo-oxidation can lead to damage the composite surface, without any applied external load.
This work has been conducted within the framework of the COMPTINN' project, aiming to study the effects of thermal oxidation on the mechanical behaviour of two polymers (an epoxy resin and a polyimide resin) and of the corresponding composites (carbon fibre), and to characterize the matrix damages promoted by isothermal ageing. This study is composed of three parts: development of a new numerical/experimental technique for characterizing the effects of thermal oxidation on the local mechanical behaviour of the studied polymers and identification of a constitutive law; development of a new numerical/experimental approach for calculating the matrix shrinkage field on the unidirectional composite surfaces, which leads, during ageing, to the onset of fibre/matrix debonding phenomenon; development of a novel experimental technique for studying the interaction between the mechanical solicitations and the oxidation degradation mechanisms through fatigue tests.

MOTS-CLES : Composite, Carbone-Epoxy, Carbone-Polyimide, Durabilité, Thermo-oxydation, Simulation numérique, Vieillissement accéléré, Endommagements.

KEYWORDS : Composite, Carbon-Epoxy, Carbon-Polyimide, Durability, Thermo-oxidation, Numerical simulation, Accelerated ageing, Damage.