



HAL
open science

Modélisation de l'influence de la pression sur le mécanisme de diffusion oxydation dans une résine thermodurcissable en vue de simuler les tests de vieillissement accéléré = Modelling the pressure effect on diffusion-oxidation process in a thermoset resin for simulating pressure accelerated degradation tests

Jean-Claude Grandidier, Loïc Olivier, Marie-Christine Lafarie-Frénot

► **To cite this version:**

Jean-Claude Grandidier, Loïc Olivier, Marie-Christine Lafarie-Frénot. Modélisation de l'influence de la pression sur le mécanisme de diffusion oxydation dans une résine thermodurcissable en vue de simuler les tests de vieillissement accéléré = Modelling the pressure effect on diffusion-oxidation process in a thermoset resin for simulating pressure accelerated degradation tests. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 10 p. hal-00391580

HAL Id: hal-00391580

<https://hal.science/hal-00391580>

Submitted on 11 Jun 2009

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.

Modélisation de l'influence de la pression sur le mécanisme de diffusion oxydation dans une résine thermodurcissable en vue de simuler les tests de vieillissement accéléré

Modelling the pressure effect on diffusion-oxidation process in a thermoset resin for simulating pressure accelerated degradation tests

J.C. Grandidier¹, L. Olivier², M.C. Lafarie-Frenot¹

1 : Laboratoire de Mécanique et Physique des Matériaux (LMPM)
Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique (ENSM)
1, Avenue Clément Ader_ F-86961 CHASSENEUIL - FUTUROSCOPE
e-mail : grandidier@lmpm.ensma.fr

2 : Division Ingénierie des Matériaux et des Procédés
SNECMA
Rond Point René Ravaut
77550 Moissy Cramayel, France
e-mail : loic.olivier@sneema.fr

Résumé

Depuis plusieurs années, des recherches ont été menées pour comprendre et modéliser la thermo-oxydation des matériaux composites à matrice organique, qui affecte la résine lorsque la température devient élevée 120-190°C (zones « tièdes » des structures et des moteurs aéronautiques). Sur la base de travaux physico-chimiques, des modèles couplant le phénomène d'oxydation - diffusion avec la mécanique ont été construits, qui ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement. Dans ces études, pour accélérer le phénomène d'oxydation, nous avons choisi d'augmenter la pression de l'oxygène gazeux environnant. Toutefois cela pose la question fondamentale de la validité des modèles couplés développés jusqu'alors et plus spécifiquement du couplage des phénomènes physico-chimiques avec la pression mécanique, comme cela nous est montré par l'expérience. Après avoir rappelé les bases du modèle thermodynamique de diffusion-réaction utilisé dans la littérature pour prédire l'oxydation sous pression atmosphérique, le modèle montre ses limites en étant confronté avec les résultats expérimentaux de vieillissement sous 5.10^5 Pa. Cette confrontation a conduit à reconsidérer plus spécifiquement la sorption. Le nouveau modèle créé et la comparaison avec les expériences ont alors permis de retrouver la corrélation entre le module élastique d'indentation et la concentration des produits d'oxydation validée sous pression atmosphérique, et de l'étendre jusqu'à 8.10^5 Pa. Il a aussi été montré que dans ces gammes de pression, la cinétique chimique n'était pas modifiée.

Abstract

For many years, research programs have been run to understand and model thermo-oxidation of polymer matrix composites: this phenomenon modifies the matrix chemical structure when temperature increases (120-190°C, corresponding to future compo site parts of aeronautical structures and engines). On the basis of physico-chemical studies, oxidation-diffusion models have been coupled with mechanics, leading to a better understanding of the induced damage mechanisms. Then, in order to accelerate the oxidation process, the partial oxygen testing pressure was increased in a specific pressurized vessel. However, working outside from the validated range of the models, their predictivity was questioned and investigated, particularly from the mechanical-chemical coupling point of view (first order sensitive parameter, as shown by preliminary experiments). After a brief recall of the thermodynamical diffusion-reaction model used in literature to simulate oxidation at atmospheric pressure, its limits are clearly evidenced thanks to a comparison with 5.10^5 Pa pressurized tests results. The sorption mechanism is shown to be the first order weak point of the model. Then, after a better understanding and a new thermodynamic based modeling of sorption, simulations are performed and compared to 5.10^5 Pa results, showing that the main chemical-mechanical correlation at atmospheric pressure can be extrapolated in these accelerated ageing tests. Moreover, experimental results at 8.10^5 Pa show that our model is robust and predictive even outside the pressure range of the testing campaign. As a collateral result, the chemical kinetic is shown to be unmodified (at first order) by the oxygen pressure.

Mots Clés : couplages oxydation-mécanique, modèles multiphysiques, tests accélérés

Keywords: oxidation-mechanics couplings, multi-physical modeling, accelerated ageing

1. Introduction

Depuis plusieurs années des recherches ont été menées pour comprendre et modéliser la thermo-oxydation des matériaux composites, oxydation qui affecte la résine lorsque la température devient élevée aux environs de 120-190°C (zones « tièdes » des futurs moteurs et structures aéronautiques). Comme dans le cas de l'hydrolyse, la dégradation est la conséquence de la combinaison d'un processus de diffusion à partir des bords libres et d'un processus de réaction chimique [1]. L'action des deux phénomènes de diffusion-réaction est à la source de nombreux couplages avec la mécanique. Malgré ce contexte complexe, des travaux faisant appel à de l'identification inverse ont permis d'établir des modèles de diffusion-réaction prédictifs pour des résines hautes performances utilisées actuellement en aéronautique. Dans une gamme de température de 120°C à 200°C, sous 10⁵Pa d'oxygène gazeux pur, les prédictions sont plus que satisfaisantes. Sur la base de ces travaux physico-chimiques, des modèles couplant le phénomène de réaction-diffusion avec la mécanique ont été construits. Ils ont permis de mieux comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de la microfissuration aux interfaces et dans la résine près des bords libres au contact avec l'environnement. Malheureusement dans ces études, la durée des expériences sous air atmosphérique est un point bloquant majeur. Pour limiter cet inconvénient, un système expérimental spécifique a été construit au laboratoire, permettant d'accélérer le phénomène en élevant la pression de l'oxygène gazeux environnant à des valeurs de 10 bars. Comme attendu expérimentalement la thermo-oxydation est accélérée, mais sa simulation pose la question fondamentale de la validité des modèles couplés développés jusqu'alors pour de faibles pressions, et plus spécifiquement du couplage des phénomènes physico-chimiques avec la pression mécanique. Dans cette communication, nous apportons des éléments théoriques de réponse.

2. Simulation numérique de la thermo-oxydation et hypothèses

Depuis plusieurs années, des recherches ont été menées sur la thermo-oxydation de la résine : il en a résulté l'établissement d'un schéma mécanistique à boucle fermée, déterministe, sophistiqué et prédictif [1-5], résumé sur dans le Tableau 1.

(I)	$POOH + \gamma PH \rightarrow 2P^\bullet + H_2O + vV$	k1	Initiation
(II)	$P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$	k2	Propagation
(III)	$PO_2^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$	k3	Propagation
(IV)	$P^\bullet + P^\bullet \rightarrow inactive\ products_1$	k4	Terminaison
(V)	$P^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow inactive\ products_2$	k5	Terminaison
(VI)	$PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow inactive\ products_3 + O_2$	k6	Terminaison

Tab. 1: Schéma mécanistique développé par Verdu and Colin [23]. P représente la chaîne moléculaire, \bullet indique les radicaux, et V symbolise un volume moyen moléculaire des produits volatils.

En accord avec cette description, un système d'équations différentielles a été construit, permettant d'appréhender l'évolution des concentrations des espèces au cours du temps. La distribution spatiale des concentrations est alors la seule conséquence de la diffusion de l'oxygène au sein du réseau. Les autres espèces sont considérées immobiles car liées au réseau, hormis les produits volatils créés par la réaction, qui ressortent rapidement et dont on néglige généralement le temps de diffusion. La diffusion de l'oxygène est modélisée par une loi de Fick paramétrée par un coefficient de diffusion D_{O_2} , ce qui conduit à un système différentiel présenté dans le Tableau 2.

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

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2[O_2][P^\bullet] + k_3[PH][PO_2^\bullet] - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet]$$

Tab. 2 : Système d'équations différentielles décrivant l'évolution des principales espèces chimiques comme une fonction du temps et de l'espace.

Tous les paramètres ont été identifiés en fonction de la température dans des gammes de pression allant de $2 \cdot 10^4$ à 10^5 Pa de pression partielle d'oxygène. Des variables additionnelles peuvent être calculées à partir des concentrations pour caractériser le niveau d'oxydation au cours du temps. Dans cet article, il a été retenu l'évolution relative de masse définie par la forme suivante [2] :

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

où M_x est la masse molaire de l'espèce X., le paramètre ρ_0 la masse volumique initiale du polymère. Il s'avère que la comparaison des pertes de masses mesurées et simulées sont très satisfaisantes comme on peut le constater sur la Fig. 1.

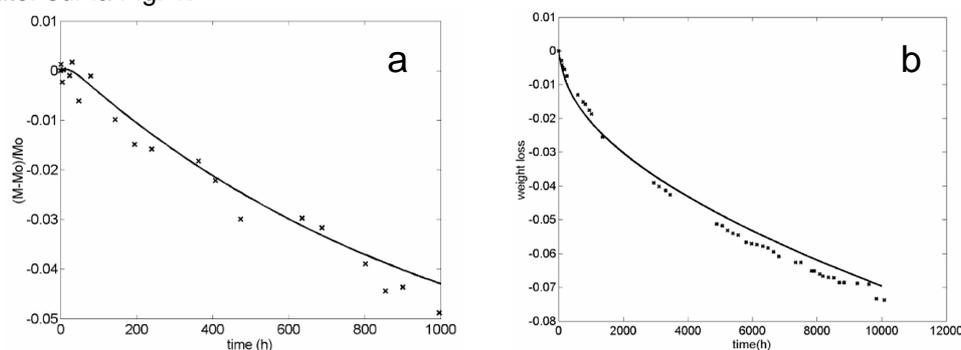


Fig. 1 : Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques pour une oxydation réalisée sous air. a) perte de masse fonction du temps pour un film de résine à 150°C. b) perte de masse fonction du temps pour une résine d'épaisseur d' 1,5 mm d'épaisseur à 180°C. Les traits continus correspondent à la simulation numérique [2].

Ce paramètre est intéressant pour valider le modèle, mais il est possible d'utiliser d'autres indicateurs comme la concentration des produits d'oxydation Q :

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

Cette quantité dépend elle aussi du temps et de l'espace, et peut être tracée à travers la section d'un échantillon oxydé, ce qui permet de quantifier la couche atteinte et le degré d'avancement de la réaction dans cette couche. Un exemple de résultat obtenu par ce modèle est donné Fig. 2 sur laquelle sont tracées les évolutions de la concentration des produits d'oxydation (noté Q) pour différentes durées de vieillissement sous air (100h, 600h et 1000h) [1].

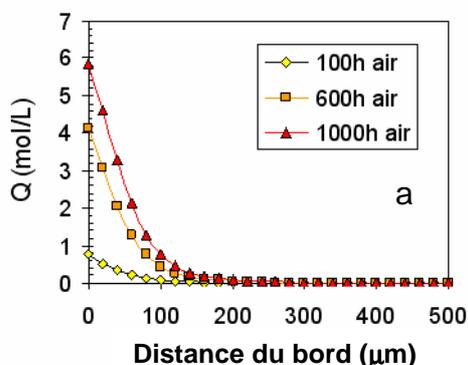


Fig. 2 : Concentration des produits d'oxydation à travers la couche oxydée, pour trois durées de vieillissement à 150°C sous air atmosphérique [1].

Pour compléter le modèle de réaction-diffusion il faut définir la solubilité. Dans cette partie les fondements thermodynamiques du modèle de sorption utilisé dans la littérature (loi de Henry) sont rappelés.

Dans la problématique de diffusion des gaz au sein d'un réseau polymère, la dissolution du gaz est schématisée par un mélange parfait des différents composés chimiques. Alors l'état chimique des espèces y est appréhendé par leurs potentiels chimiques, potentiels qui sont définis à partir de l'énergie libre molaire de Gibbs par la relations suivante :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{P,T} \quad (\text{eq. 3})$$

où N_k est le nombre de moles, P la pression partielle et T la température. A l'extérieur du polymère pour une espèce sous phase gazeuse, en utilisant l'équation classique de Gibbs-Duhem [6] et en supposant le gaz parfait, le potentiel chimique prend la forme suivante :

$$\mu_k = \mu_k^0(P^0, T) + RT \ln \frac{P_k}{P^0} \quad (\text{eq. 4})$$

où μ_k^0 est le potentiel chimique à la pression standard ($P^0 = 1\text{atm}$) et à la température T, R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{kg}^{-1}$).

Cette écriture peut être généralisée en introduisant l'activité a_k de Lewis [6] par exemple (gaz idéal)

$$a_k = \frac{P_k}{P^0} : \mu_k = \mu_k^0(P^0, T) + RT \ln a_k \quad (\text{eq. 5})$$

Pour les solutions dites idéales, l'activité $a_k = x_k$ où x_k correspond à la fraction volumique de l'espèce k. Alors dans ce cadre, le potentiel chimique s'exprime comme suit :

$$\mu_k = \mu_k^0(P^0, T) + RT \ln x_k \quad (\text{eq. 6})$$

Au niveau de l'interface, si l'on suppose que l'espèce dissoute dans le polymère est en équilibre chimique avec l'espèce sous forme gazeuse, cela se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce dissoute et de l'espèce sous forme de gaz.

$$\forall k, \mu_k^{gas} = \mu_k^{liq} \quad (\text{eq. 7})$$

En s'appuyant sur cette égalité fondamentale (eq. 7) et en utilisant les relations ci-dessus, il est possible d'établir la relation entre la fraction volumique de l'espèce au sein du polymère et la pression partielle du gaz dans l'environnement :

$$\frac{P_k}{P^0} = x_k \quad (\text{eq. 8})$$

La fraction molaire étant proportionnelle à la concentration, alors la modélisation de la sorption est linéaire et comme démontré précédemment totalement dépendante de la définition des potentiels chimiques de l'oxygène sous forme gazeuse ou dissoute dans le polymère. Cette approche décrit précisément la loi de sorption de Henry.

3. Thermo-oxydation sous pression

3.1 Expériences de thermo-oxydation sous pression

De manière à accélérer la réaction chimique et accéder à des niveaux d'oxydation élevés dans une échelle de temps accessible en laboratoire, un système expérimental spécifique (dit banc COMEDI) a été construit : il permet l'oxydation sous de fortes pressions [7]. La pression élevée augmente la concentration en gaz dans l'environnement, la dissolution de l'oxygène dans l'échantillon et par voie de conséquence accélère le processus d'oxydation. Cette technique d'accélération a aussi été utilisée dans d'autres circonstances (par exemple [8-10]).

Le banc COMEDI est constitué des trois enceintes pressurisées et chauffantes : dans chacune d'entre elles on peut oxyder trois éprouvettes sur lesquelles un chargement mécanique peut être appliqué. (Fig. 3). La température, la pression, le déplacement et le chargement sont enregistrés en temps réel tout au long de l'essai.

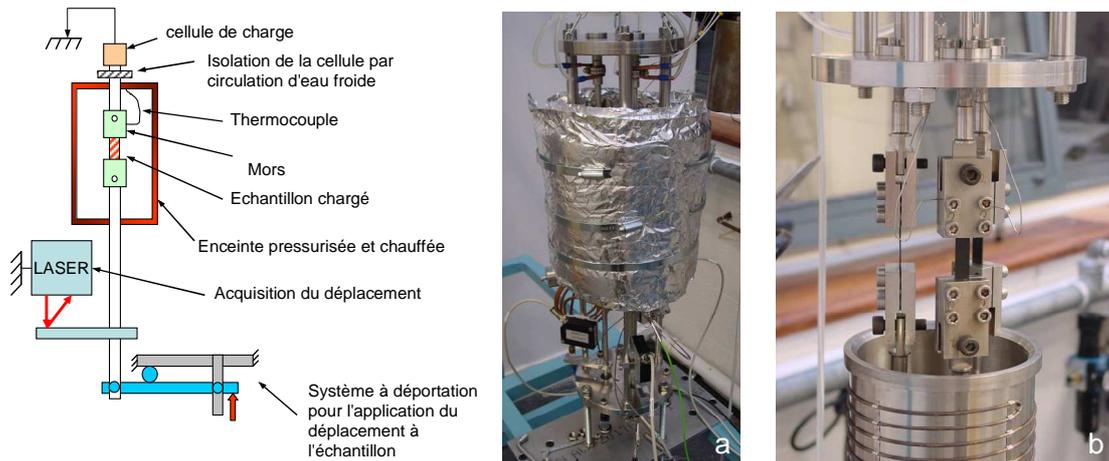


Fig. 3 : Le système de test 'COMEDI'. Représentation schématique des principaux composants du système (gauche) et photos (droite) [7].

Les caractéristiques techniques du système sont : pression maximale de gaz 10^6 Pa, environnement oxydant ou neutre, température jusqu'à 200°C , chargement en déplacement maximal de 20mm, cellules de charge 0-5000N.

Note – Bien que le système permette d'appréhender les couplages avec la mécanique, dans ce papier seuls les résultats d'oxydation sous pression sans chargement de traction sont exploités.

Les échantillons de résine ont été vieillies à 150°C sous une pression de 5.10^5 Pa de gaz neutre ou oxydant pendant des durées de 18h, 48h, 96h, et 430h. La Fig. 4 montre la distribution du module élastique d'indentation à travers la section des échantillons vieillies, comme une fonction de l'espace pour les différents temps de vieillissement et les deux environnements.

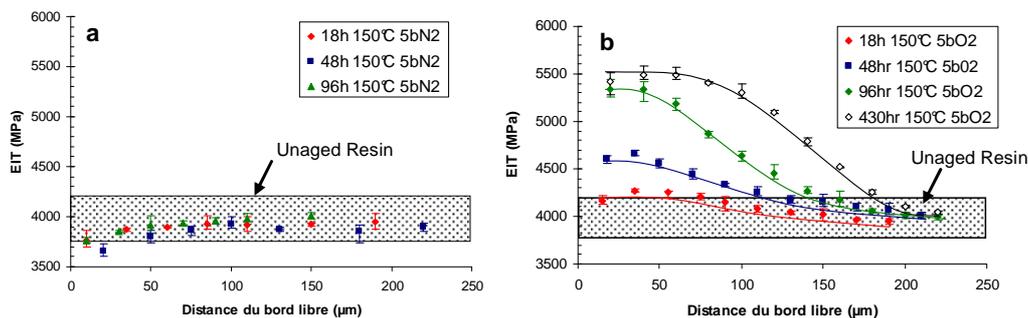


Fig. 4: Distribution spatiale du module élastique d'indentation (EIT) pour différents temps de vieillissement (18h, 48h, 430h) et les deux environnements neutres (a/ azote pur) ou oxydant (b/ oxygène pur) à 150°C , sous 5 atm. de pression. Les zones grisées représentent le module élastique de la résine non vieillie.

Les zones grisées sur la Fig. 4 montrent la variabilité du module élastique d'indentation, obtenue en réalisant 200 mesures sur une éprouvette de résine non vieillie [11]. La valeur moyenne est égale à 4070 MPa. Les points expérimentaux correspondant à chaque échantillon vieilli sont les résultats de la moyenne de cinq mesures réalisées à équidistance du bord et la barre d'erreur relie la valeur maximale et la valeur minimale. Dans le cas d'un environnement neutre (Fig. 4 a/), aucune évolution significative du module n'a été mise en évidence et toutes les mesures sont dans la bande de dispersion de la résine vierge. On peut toutefois noter une légère diminution sur une épaisseur de $50\mu\text{m}$ près du bord, qui reste toutefois incluse dans la dispersion. La pression mécanique n'a donc pas influé au premier ordre sur le module élastique d'indentation à 150°C de la résine époxy 977-2. En revanche sous environnement oxydant (Fig. 4 b/) une augmentation du module élastique d'indentation est observée dans une épaisseur de $200\mu\text{m}$. Cette couche oxydée est comparable à celle mesurée sur des échantillons vieillies sous air atmosphérique. Cependant sous pression quelques différences peuvent être relevées : sur une distance inférieure à $50\mu\text{m}$ du bord libre, une inflexion apparaît sur le profil qui s'aplatit près du bord de l'échantillon. Cet effet a été attribué au comportement non linéaire de la réaction chimique conduisant à une saturation de la vitesse de réaction lorsque la pression d'oxygène augmente [3, 12]. Il est uniquement dû à la mise sous pression. Par ailleurs, au-delà de 96h, l'évolution du module élastique d'indentation en surface ralentit fortement, ce qui met en évidence un phénomène de « saturation », traduisant soit un ralentissement de la réaction chimique, soit une non-linéarité dans la corrélation avec le module élastique, soit une combinaison des deux. A 430h, on voit même la couche oxydée progresser vers le cœur du matériau. Même pour des temps d'oxydation

équivalents sous air atmosphérique, ce dernier phénomène n'avait pas été observé dans les études précédentes. Le modèle numérique de diffusion-réaction avec la solubilité définie dans le paragraphe précédent, est-il capable de reproduire un tel comportement ?

3.2 Simulations de la thermo-oxydation sous pression – évaluation du modèle de diffusion-réaction

Les simulations numériques ont été réalisées de la même manière que celles correspondantes à l'oxydation sous air atmosphérique, la solubilité étant calculée à l'aide de la loi de Henry [1, 5], avec les données suivantes :

$$P = 5.10^5 \text{ Pa}, [O_2]_{Henry} = 8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{eq. 9})$$

Sur la base de ces calculs, le module d'indentation élastique calculé est tracé sur la Fig. 5 en fonction de la concentration des produits d'oxydation calculés.

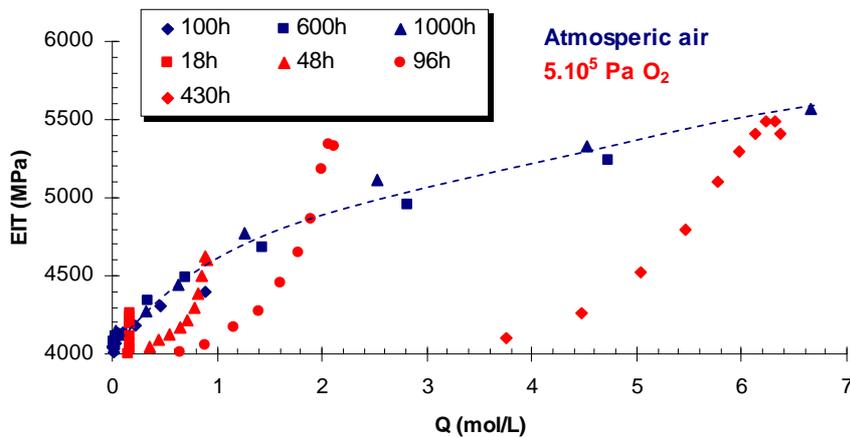


Fig. 5 : Module élastique d'indentation en fonction de la concentration des produits d'oxydation pour des vieillissements sous air et 5.10^5 Pa de pression partielle, à 150° et pour différentes durées.

Contrairement à la corrélation obtenue pour les vieillissements sous air atmosphérique (ligne en pointillée sur la Fig. 7), les points rouges correspondants aux vieillissements sous haute pression ne vérifient plus cette corrélation. La pertinence spatio-temporelle sous pression est perdue et il n'est plus possible d'utiliser une 'courbe maîtresse' comme dans le cas de l'air atmosphérique. Si l'on compare les distributions dans l'épaisseur des modules et des concentrations de produits d'oxydation sous pression, il apparaît clairement que les deux distributions ne sont plus en correspondance pour l'échantillon vieilli sous pression d'oxygène pur.

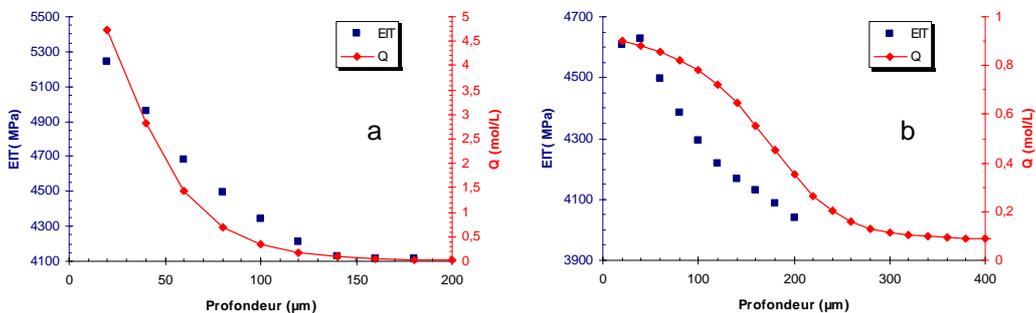


Fig. 6 : Superposition du profil des mesures expérimentales d'EIT avec le profil des concentrations en produits d'oxydation (Q) calculés numériquement à travers la section d'un échantillon de résine 977-2 oxydé à 150°C , pendant 600h sous air (a) et 48h sous 5.10^5 Pa d'oxygène pur (b).

En détaillant plus précisément la Fig. 6, on remarque que sur les échantillons vieillis sous pression d'oxygène, les deux distributions présentent un point d'inflexion ; en revanche, la profondeur prédite par le modèle est bien plus importante que la mesure, ce qui suggère plusieurs interrogations.

La pression mécanique pourrait avoir modifié le module EIT, toutefois les essais sous environnement neutre n'ont pas montré d'effet marquant sur le module d'indentation (Fig. 4/a). Ce qui invalide définitivement cette hypothèse. La perte de la corrélation ne peut donc venir que de la modélisation. Deux hypothèses peuvent être avancées à ce stade : soit la pression modifie la cinétique des réactions chimiques, soit la pression modifie le mécanisme de transport de l'oxygène. Une étude paramétrique a été réalisée afin de discriminer ces hypothèses : il a été montré que le paramètre de premier ordre pilotant la forme du profil et susceptible de rétablir la corrélation observée sous air atmosphérique (Fig. 6/a) était la concentration en oxygène au bord libre, ce qui nous a conduit à remettre en cause la modélisation de ce phénomène.

4. Solubilité non linéaire aux hautes pressions

Les interactions entre l'oxygène dissous et le polymère ne sont pas simples à appréhender, le polymère thermodurcissable n'étant pas à l'équilibre pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, et présentant souvent des comportements en sorption non-linéaires : ainsi son comportement vis-à-vis de l'oxygène ne peut être considéré comme idéal. En conséquence, c'est à ce niveau que nous avons supposé que la modélisation n'était plus adaptée. Dans une première étape, le comportement est linéarisé dans le voisinage des conditions standard, c'est à dire sous pression atmosphérique et à l'équilibre des fractions molaires correspondantes.

Quant à elle, la définition du potentiel chimique de l'oxygène sous forme gazeuse est inchangée :

$$\begin{cases} \mu_{O_2}^{gas} = \mu^0(P^0, T) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}, \text{ unchanged} \\ \mu_{O_2}^{dis} = \mu^0(P^0, T) + \alpha \cdot ([O_2] - [O_2]^0), \text{ linearized} \end{cases} \quad (\text{eq. 10})$$

Un coefficient de proportionnalité α a été introduit ainsi que la concentration d'oxygène dissous aux conditions standard de température et de pression. Ces deux paramètres ont été identifiés à partir de résultats expérimentaux. En suivant le même développement que précédemment et en écrivant la condition d'égalité des potentiels à l'interface gaz solide la relation suivante est obtenue :

$$\alpha \cdot ([O_2] - [O_2]^0) = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad (\text{eq. 11})$$

ou encore :

$$[O_2] = [O_2]^0 + \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad (\text{eq. 12})$$

La concentration dissoute à l'interface gaz-polymère est supposée désormais liée d'une manière non linéaire à la pression d'oxygène dans le gaz. Cette relation constitue une extrapolation aux pressions élevées de la loi utilisée sous air atmosphérique.

L'identification des coefficients est réalisée de manière à ce que la loi de sorption proposée soit proche de la loi de Henry dans la gamme $2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ Pa [5]. Tab. 3.

Pression partielle d'oxygène (Pa)	Concentration d'oxygène dissous (Henry, mol.L ⁻¹)
$2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
10^5	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Tab. 3 : Concentration de l'oxygène dissous pour deux pressions partielles calculées par la loi d'Henry sur la base des données de la littérature.

Sur la base de ces deux points, les paramètres du modèle ont été identifiés (Tab. 4).

$[O_2]^0$ (mol.L ⁻¹)	α (J.mol ⁻¹ .kg ⁻¹ .K ⁻¹)
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,4235 \cdot 10^5$

Tab. 4 : Paramètres de la loi de sorption proposée, à 150°C

Sur la Fig. 7, une comparaison est présentée entre la loi d'Henry et la loi proposée, dans une plage allant de 0 à $5 \cdot 10^5$ Pa. On peut constater que pour des niveaux de pression plus faibles que 10^5 Pa, les deux lois de dissolution sont proches ; en revanche pour des pressions partielles supérieures à 10^5 Pa, les écarts entre les deux lois sont conséquents puisque l'on obtient respectivement $2,88 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (loi proposée) et $8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (loi d'Henry) à $5 \cdot 10^5$ Pa.

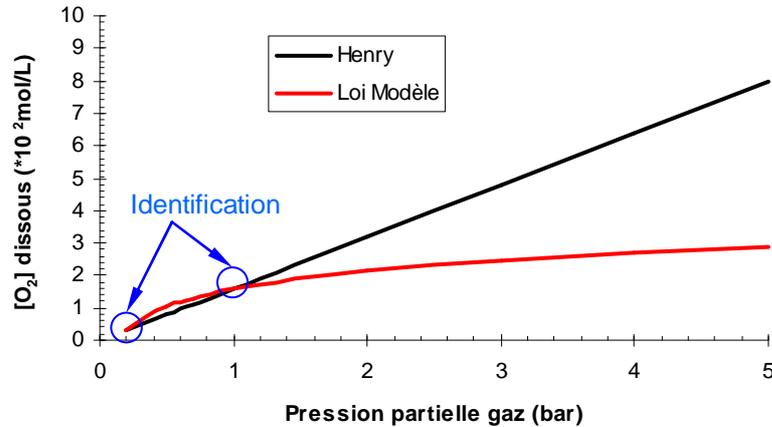


Fig. 7 : Concentration d'oxygène dissous en fonction de la pression partielle d'oxygène pour la loi de Henry et la loi proposée, à 150°C.

Dans la section suivante, les résultats issus de la nouvelle modélisation sont confrontés aux résultats expérimentaux, sous air atmosphérique et sous pression d'oxygène.

5. Validation du modèle de solubilité sous hautes pressions

Dans cette section les prédictions numériques générées avec ces nouvelles conditions aux limites sont confrontées aux mesures expérimentales d'EIT. Dans un premier temps sur la Fig.8, la distribution des profils d'EIT mesurés et des produits d'activation calculés sont tracés suivant l'épaisseur.

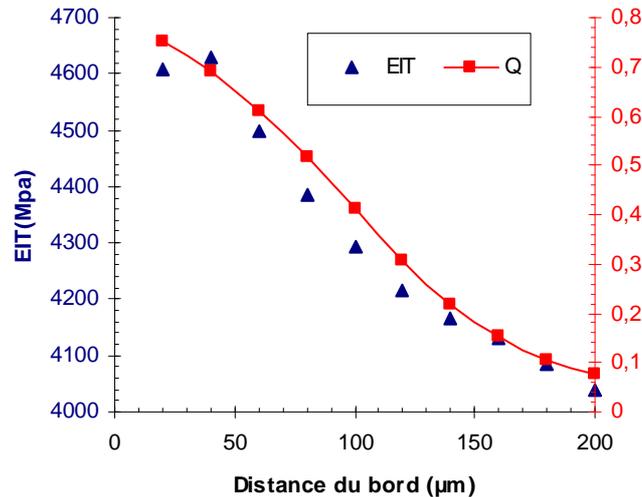


Fig. 8 Profil du module élastique d'indentation mesuré et concentration des produits d'oxydation à travers l'épaisseur de la couche oxydée, 48h, $5 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène pur, loi de sorption modifiée.

Contrairement à la modélisation de la sorption par la loi de Henry, les profils expérimentaux et numériques sont devenus cohérents, et ce résultat reste valable pour toutes les durées d'essai de la campagne. Ainsi, si l'on superpose les points expérimentaux et numériques obtenus sous air atmosphérique et sous $5 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène pur, l'on peut voir qu'ils se répartissent le long d'une même courbe moyenne, et que la corrélation obtenue sous air atmosphérique peut s'étendre à cette nouvelle gamme de pression (Fig.9) :

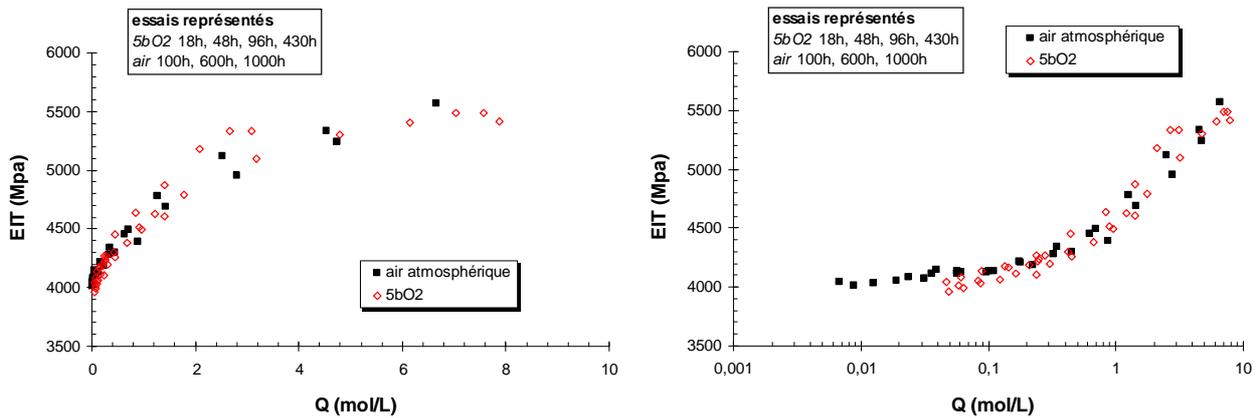


Fig. 9. Corrélation entre le module d'élasticité d'indentation et la concentration en produits d'oxydation (graphique linéaire et semi logarithmique). En noir l'oxydation sous air atmosphérique et en rouge sous $5 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène pur.

Toutes les données sont incluses dans une enveloppe située autour de la courbe maîtresse établie sous air. Cette dernière suit une loi exponentielle et par une technique des moindres carrés, elle a pu être identifiée sous la forme:

$$EIT = 5510 - 1469 * \exp(-0,48 \cdot Q) \quad (\text{eq. 13})$$

Avec cette nouvelle loi de sorption, la corrélation entre le module élastique d'indentation et la concentration des produits d'oxydation a pu être retrouvée. Celle-ci est donc validée jusqu'à $5 \cdot 10^5$ Pa de pression d'oxygène pur. Afin de tester la pertinence du modèle au-delà de cette nouvelle gamme de pression, la même opération a été réalisée pour des essais sous 8 bars d'oxygène pur, pendant 48h à 150°C. Comme l'on peut le voir sur la figure 10, les résultats expérimentaux et numériques restent encore cohérents, et se superposent sur la corrélation précédente.

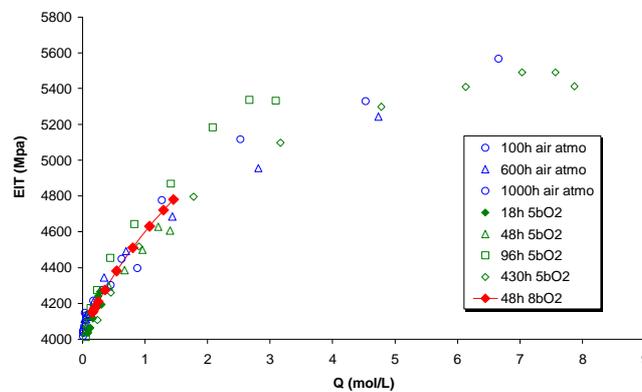


Fig. 12: Corrélation entre le module d'élasticité d'indentation et la concentration en produits d'oxydation, validée jusqu'à $8 \cdot 10^5$ Pa de pression d'oxygène pure

Ce résultat laisse à penser que cette corrélation est l'expression d'un mécanisme physique, et traduit l'évolution du module élastique du matériau en fonction de son degré d'oxydation.

En montrant qu'une meilleure prise en compte de la sorption permettait d'étendre le domaine de validité du modèle couplé oxydation-réaction, et ce jusqu'à un niveau de pression égal à 8 bars d'oxygène pur, nous avons montré par la même occasion que la modélisation actuelle de la réaction chimique restait valable dans ces gammes de pression. Ce résultat est extrêmement important car il apporte un poids supplémentaire à celle-ci, et laisse penser que des niveaux de pression supérieurs pourront être envisagés pour accélérer encore l'oxydation de la résine.

6. Conclusion

L'accélération des essais de vieillissement des matériaux est une priorité pour l'industrie aéronautique. Toutefois dans le cas de la thermo-oxydation des composites à matrice polymère, la température de transition vitreuse limite la possibilité d'accélérer les essais par une augmentation de température. La solution qui a été choisie au LMPM consiste donc à augmenter la pression de gaz oxydant dans une enceinte pressurisée, ce qui augmente la concentration de gaz dissous dans le polymère et par voie de conséquence la cinétique chimique.

En simulant l'oxydation sous pression avec des modèles présents dans la littérature, il a été montré que les résultats numériques ne sont plus cohérents dans une plage de pression au delà de 10^5 Pa de pression partielle d'oxygène. En particulier, il a été montré que les niveaux d'oxydation prédits sont plus élevés que ceux caractérisés expérimentalement. La prise en compte de la dissolution de l'oxygène gazeux dans le polymère a été revue et une nouvelle formulation a été proposée. Basée sur des considérations thermodynamiques, la définition du potentiel chimique de l'oxygène dissous a été linéarisée, et une dépendance logarithmique de la loi de solubilité a été mise en évidence. Cette loi a été identifiée sur la gamme de validité du modèle précédent (jusqu'à 10^5 Pa d'oxygène pur), et y a montré un comportement très similaire. Au-delà, le comportement non linéaire de la nouvelle loi induit un écart très important dès que la pression de gaz augmente. En appliquant cette nouvelle modélisation, les simulations numériques ont permis de retrouver une très bonne corrélation avec les mesures expérimentales jusqu'à des valeurs de pression de vieillissement égale à $8 \cdot 10^5$ Pa. De manière indirecte, la validation de cette nouvelle modélisation a aussi permis de montrer que la prise en compte des processus de réaction restait tout à fait fiable dans cette nouvelle gamme de pression. A ce stade, la limite de validité des simulations pour les essais accélérés sous pression n'est pas connue, mais se situe au-delà de $8 \cdot 10^5$ Pa. Il serait intéressant d'essayer de la caractériser, car cela permettrait d'étendre d'autant la capacité à accélérer les essais, et ainsi de permettre l'observation de l'oxydation de composites à des stades de plus en plus avancés dans des durées de plus en plus réduites...

Références

- [1] X. Colin, J. Verdu, « Strategy for Studying Thermal Oxidation of Organic Matrix Composites ». *Composite Science and Technology*, Vol. 65, pp. 411-419, 2005.
- [2] J. Decelle, N. Huet, V. Bellenger, « Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks ». *Polymer Degradation and Stability*, 81(2), pp. 239-248, 2003.
- [3] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method ». Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 86(2): pp. 309-321, 2004.
- [4] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, « Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins ». *Polymer Degradation and Stability*. 78(3): pp. 545-553, 2002.
- [5] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, « A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy ». *Polymer Testing*. 20(7): pp. 795-803, 2001.
- [6] I. Prigogine, D. Kondepudi, « Thermodynamique: des moteurs thermiques aux structures dissipatives ». Editions Odile Jacob ed. 1999.
- [7] L. Olivier, C. Baudet, D. Bertheau, J.C. Grandidier, and M.C. Lafarie-Frenot, « Development of experimental, theoretical and numerical tools for studying thermo-oxidation of CFRP composites ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, available on line 22 April 2008.
- [8] T.K. Tsotsis, S. Keller, K. Lee, J. Bardis, J. Bish, « Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature ». *Composites Science and Technology*, 61(1), pp. 75-86, 2001.
- [9] T.K. Tsotsis, S. Keller, J. Bardis, and J. Bish, « Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites ». *Polymer Degradation and Stability*. 64(2), pp. 207-212, 1999.
- [10] S. Ciutacu, P. Budrugaec, and I. Niculae, « Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy resin under oxygen pressure ». *Polymer Degradation and Stability*, 1991. 31(3): pp. 365-372.
- [11] L. Olivier, N.Q. Ho, J.C. Grandidier, M.C. Lafarie-Frenot, « Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation ». *Polymer Degradation and Stability*. 93(2), pp. 489-497, 2008.
- [12] L.L. Johnson, R.K. Eby, and M.A.B. Meador, « Investigation of oxidation profile in PMR-15 polyimide using atomic force microscope (AFM) ». *Polymer*, 44(1), pp. 187-197, 2003.