



**HAL**  
open science

**Déformations et contraintes locales induites par la thermo oxydation de matériaux composites pour applications aéronautiques = Local strain and stress induced by thermo oxidation phenomena in composite materials for aircraft applications**

Marco Gigliotti, Dinh Quy Vu, Loïc Olivier, Marie-Christine Lafarie-Frénot

► **To cite this version:**

Marco Gigliotti, Dinh Quy Vu, Loïc Olivier, Marie-Christine Lafarie-Frénot. Déformations et contraintes locales induites par la thermo oxydation de matériaux composites pour applications aéronautiques = Local strain and stress induced by thermo oxidation phenomena in composite materials for aircraft applications. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 10 p. hal-00391782

**HAL Id: hal-00391782**

**<https://hal.science/hal-00391782v1>**

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.

# Déformations et contraintes locales induites par la thermo oxydation de matériaux composites pour applications aéronautiques

## *Local strain and stress induced by thermo oxidation phenomena in composite materials for aircraft applications*

M. Gigliotti<sup>1</sup>, D.Q. Vu<sup>1</sup>, L. Olivier<sup>1</sup>, J.C. Grandidier<sup>1</sup> et M.C. Lafarie-Frenot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : Laboratoire de Mécanique et Physique des Matériaux (LMPM)  
Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique (ENSMA)  
1, Avenue Clément Ader 86961 Chasseneuil - Futuroscope, FRANCE  
e-mail : marco.gigliotti@lmpm.ensma.fr

### Résumé

Dans cet article les effets de la thermo oxydation sur le développement de déformations et contraintes locales, au niveau des constituants élémentaires, fibre et matrice, sont étudiés de manière à la fois théorique et expérimentale. Les profils de retrait matriciel induits par la thermo oxydation sont mesurés sur les chants d'échantillons composites CFRP IM7/977-2 vieillis sous environnement neutre et oxydant par microscopie confocale interférométrique. Ces mesures montrent que la profondeur de ces retraits augmente lorsque la distance entre les fibres augmente, c'est-à-dire, lorsque la taille des zones riches en matrice augmente. Les simulations numériques sont basées sur un modèle multiphysique couplé développé dans le contexte de la thermodynamique des processus irréversibles et implanté dans le code par éléments finis ABAQUS. Un bon accord qualitatif et quantitatif entre les mesures expérimentales et les simulations numériques est établi : ainsi validé, le modèle peut être employé pour l'évaluation des contraintes près des interfaces fibre/matrice et la détermination des conditions d'amorçage d'endommagement.

### Abstract

The present article focuses on the effects of thermo oxidation on the development of local stress in composite materials: these effects are studied both theoretically and experimentally at the microscopic scale – the scale of the elementary constituents of the composite, fibres and matrix. Thermo oxidation induced profiles are measured on the external side surfaces of CFRP IM7/977-2 composite materials exposed to neutral and oxidising environments by interferometric confocal microscopy. These measures show that the maximum oxidation induced shrinkage depth increases as the distance between fibres increases, that is, as the size of the matrix rich zone increases. Numerical simulations are based on a multiphysical model developed within the framework of the thermodynamics of irreversible processes and implemented into the ABAQUS finite element code. A good qualitative and quantitative agreement between experimental measurements and theoretical predictions is found, which enables to use the model for the simulation of stress close to the fibre/matrix interfaces and for the prediction of damage onset.

**Mots Clés** : thermo oxydation, couplage multiphysique, microscopie confocale interférométrique  
**Keywords** : thermo oxidation, multiphysical coupling, confocal interferometric microscopy

## 1. Introduction

Les matériaux composites sont très largement répandus dans l'industrie aéronautique grâce à leur apport à la réduction des coûts sur les structures, à la fois en diminuant la masse et le nombre de pièces à fabriquer et en réduisant la maintenance pendant le service. En moyenne, les gains de masse obtenus sur les pièces fabriquées en composite sont de l'ordre de 20%, et peuvent même atteindre sur certaines pièces jusqu'à 55% (cas des carénages d'hélicoptères réalisés en aramide/époxyde). L'intérêt du secteur industriel pour ces nouveaux matériaux n'a jamais faibli. Dans l'optique d'un usage maximal des potentialités offertes par les matériaux composites, de nouvelles voies d'extension sont aujourd'hui envisagées. Parmi celles-ci, on trouve notamment les utilisations dans les zones à environnement fortement « agressif », pour lesquelles les performances des composites à matrice organique sont aujourd'hui limitées. C'est notamment le cas des zones tièdes des structures aéronautiques, où la température est de l'ordre de 120°C, et où la présence de

l'oxygène dans le milieu environnant induit des processus chimiques de vieillissement accéléré (thermo-oxydation en particulier), conduisant à des diminutions dramatiques de durée de vie pour les pièces à proximité. La compréhension des phénomènes qui interviennent pendant la thermo-oxydation de pièces ou de structures nécessite une approche multi-physique fortement couplée, d'un point de vue à la fois théorique et expérimental. Cette problématique fait l'objet d'études spécifiques depuis une dizaine d'années, en particulier, concernant la compréhension des processus chimiques et des endommagements générés par les hautes températures [1-4] : entre autre, il a été démontré que, comparativement à un environnement neutre, un environnement oxydant favorise l'amorçage des endommagements [3] (Fig. 1).

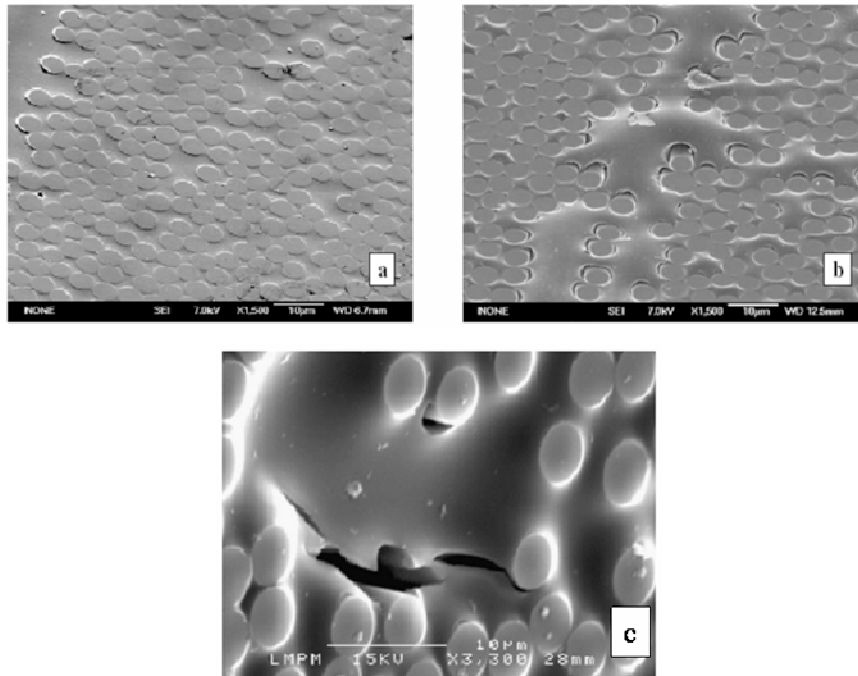


Fig. 1. Clichés MEB d'échantillons de type carbon-epoxy vieillis à 150°C dans un environnement neutre (azote, a) et oxydant (air atmosphérique, b et c).

Le phénomène de thermo-oxydation consiste en un mécanisme de couplage entre la diffusion de l'oxygène au sein de la matière et des réactions chimiques activées thermiquement de l'espèce oxydante avec le réseau époxy. Des coupures de chaînes dans le réseau macromoléculaire ([5]) et un phénomène de perte de masse du au départ d'éléments volatils résultent de ce mécanisme. D'un point de vue mécanique les propriétés locales de rigidité et de résistance se modifient avec l'évolution physico-chimique du matériau. D'autre part le retrait matriciel généré par le départ des volatils est générateur de contraintes internes qui pourraient expliquer les endommagements observés.

Aujourd'hui les phénomènes chimiques à la base de la thermo-oxydation sont relativement bien connus et peuvent être simulés ; en revanche, les mécanismes de développement des déformations et des contraintes d'origine chimique ainsi que le mécanisme d'initiation du dommage n'ont pas encore trouvé des explications satisfaisantes et quantitatives, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental.

Dans cet article les effets de la thermo oxydation sur le développement de déformations et de contraintes locales, au niveau des constituants élémentaires, fibre et matrice, sont étudiés de manière à la fois théorique et expérimentale.

Les profils de retrait matriciel induits par la thermo oxydation sont mesurés sur les chants d'échantillons composites CFRP IM7/977-2 vieillis sous environnement neutre et oxydant par microscopie confocale interférométrique. Ces mesures montrent que la profondeur de ces retraits augmente lorsque la distance entre les fibres augmente, c'est-à-dire, lorsque la taille des zones riches en matrice augmente.

Les simulations numériques sont basées sur un modèle multiphysique couplé développé dans le contexte de la thermodynamique des processus irréversibles [6]. Le modèle est implanté dans le code par éléments finis ABAQUS [7] en utilisant les sous programmes utilisateurs disponibles. Sur la base des mesures expérimentales une schématisation éléments finis à l'échelle locale a été mise au point et les résultats des simulations numériques ont été confrontés aux résultats expérimentaux, en superposant les profils de retrait mesurés et calculés. Un bon accord qualitatif et quantitatif entre les mesures expérimentales et les simulations numériques a été trouvé pour des échantillons oxydés à 150°C sous air atmosphérique pendant 192h. Ainsi validé, le modèle a pu être employé pour une première évaluation des contraintes près des interfaces fibre/matrice afin d'en déduire les conditions d'amorçage de l'endommagement.

## 2. Mesures expérimentales

Les échantillons (résine ou composite) ont été oxydés dans des enceintes (enceintes COMEDI) spécialement conçues pour pouvoir effectuer des essais de conditionnement à haute température (jusqu'à 200°C) et haute pression (jusqu'à 10 bar), permettant aussi de contrôler la nature de l'environnement (neutre ou oxydant) et d'imposer un déplacement aux échantillons pour l'étude des couplages avec la mécanique. La Fig. 2 montre des détails d'une enceinte COMEDI et des systèmes de fixation des éprouvettes.

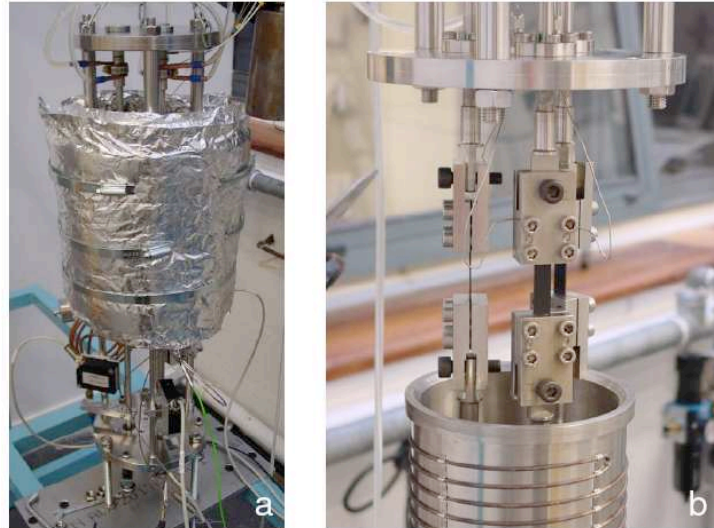


Fig. 2. (a) Enceinte COMEDI fermée et isolée thermiquement (b) Détail, enceinte ouverte, du système de fixation des échantillons aux lignes d'amarrage.

Les variations des propriétés mécaniques induites par l'oxydation dans la résine ont été mesurées à température ambiante sur des échantillons de résine oxydés par ultra micro indentation (UMI), ce qui permet de caractériser le matériau oxydé à l'intérieur des zones présentant de forts gradients d'oxydation. Les distributions des modules d'indentation mesurés (EIT) ont été corrélées avec les résultats de simulations numériques résolvant les équations de la diffusion et de la chimie (sections 3 et 4, eq. 7) [10]. Le retrait matriciel a été quantifié à température ambiante par microscopie confocale interférométrique (MCI) dans les chants polis d'échantillons composites de type IM7/977-2 avec une séquence d'empilement de type  $[+45_2/-45_4/+45_2/0_{10}/90_{10}]_S$  vieillissant pendant 192h à 150°C sous air atmosphérique.

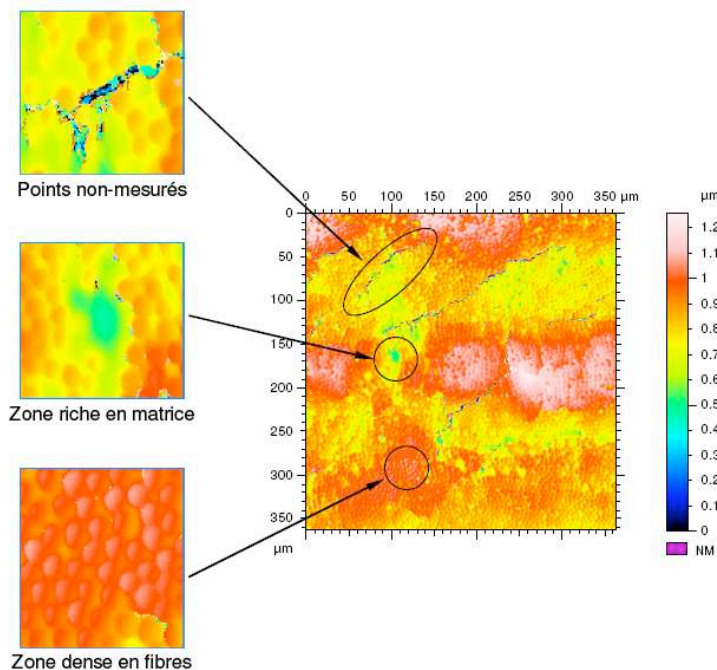


Fig. 3. Exemple de relief observé à température ambiante sur le chant d'une éprouvette composite oxydée à 150°C.

Le microscope utilisé dans cette étude est le TALYSURF CCI 6000 de Taylor Hobson, dont le principe de fonctionnement est basé sur l'interférométrie de Michelson. Après enregistrement des images du microscope, des profils et des représentations 3D sont générées par post-traitement. En particulier, pour un grossissement de 50x la résolution verticale de l'appareil est de  $10^{-5} \mu\text{m}$ , la pente la pente maximale mesurable est de  $27^\circ$  et la surface observable de  $0.35 \times 0.35 \text{ mm}^2$ . La Fig. 3 donne une idée de relief mesuré par cette technique sur la surface (le chant) d'un composite oxydé à  $150^\circ\text{C}$ .

Par analogie avec des clichés MEB obtenus sur le même échantillon, il a été montré que les zones contenant des concentrations de points non mesurés correspondaient à des zones de fissuration matricielle, ces dernières conduisant à des variations de profondeur trop importantes pour être quantifiables par l'appareil. L'évolution du retrait de matrice en fonction de l'espacement entre fibres a été caractérisée par des durées d'oxydation données. Pour ce faire, un certain nombre de chemins ont été suivis sur la surface de l'échantillon et pour chacun d'entre eux la profondeur maximale en fonction de leur longueur a été mesurée. La Fig. 4 montre un exemple d'évolution d'un retrait le long d'un chemin entre deux fibres consécutives : dans la figure on voit bien qu'une convention pour la hauteur de référence (par exemple la moyenne de l'altitude de deux extrémités) doit être établie pour pouvoir effectuer des mesures pertinentes.

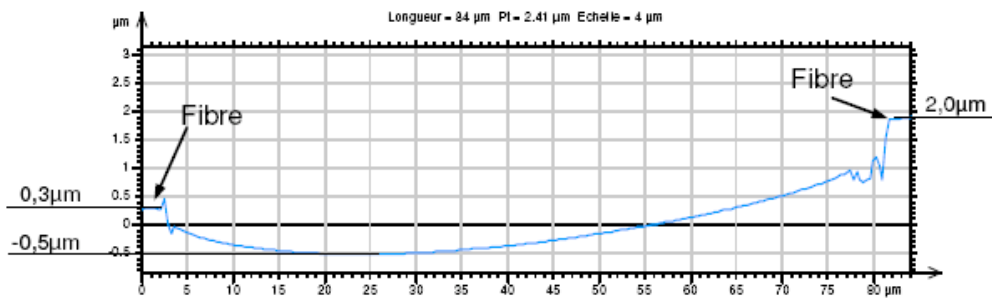


Fig. 4. Profil d'altitudes le long d'un chemin entre deux fibres consécutives.

### 3. Modélisation du couplage thermique chimique mécanique

Le composite est modélisé comme un matériau constitué de deux phases : la première correspondant aux fibres, considérée stable thermiquement et chimiquement par rapport à l'oxydation, et une deuxième correspondant à la matrice, dans laquelle le processus de dégradation chimique va intervenir. Aucune interphase n'est prise en compte dans cette approche. C'est un point très critiquable mais d'un autre côté aucune information sur le comportement à l'oxydation de cette interphase n'a été réalisée à ce jour. Le modèle a été construit de la manière la plus déterministe possible, en se plaçant dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [6] et en limitant le recours à la phénoménologie. Ce modèle intègre le schéma mécanistique développé par Colin et al. (voir, par exemple, [1]), qui permet d'obtenir l'évolution de chaque espèce chimique localement et à tout instant et qui prend en compte le couplage chimie - diffusion. Les équations d'évolution des concentrations qui régissent le phénomène se présentent sous la forme simplifiée du système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -k_2 [P^\circ] [O_2] + k_6 [PO_2^\circ]^2 + D_{O_2} \nabla^2 [O_2]$$

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

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

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2 [P^\circ] [O_2] - k_3 [PH] [PO_2^\circ] - k_5 [PO_2^\circ] [P^\circ] - 2 k_6 [PO_2^\circ]^2$$

$$\frac{d[P]}{dt} = 2k_1 [POOH] - k_2 [P^\circ] [O_2] + k_3 [PH] [PO_2^\circ] - 2k_4 [P^\circ]^2 - k_5 [PO_2^\circ] [P^\circ] \quad (\text{eq. 1})$$

Les paramètres  $k_1$  à  $k_6$  sont les constantes chimiques,  $D_{O_2}$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène. Le schéma complet identifie des espèces chimiques différentes :  $POOH$ ,  $PH$ ,  $O_2$ ,  $P^\circ$ ,  $PO_2^\circ$  (le symbole  $^\circ$  représente les radicaux libres),  $H_2O$ , des volatiles  $V$ , plus trois espèces de produits non réactifs. Les volatiles sont des espèces supposées comme extrêmement mobiles (diffusion très rapide), et chimiquement neutres. La première équation du système (eq. 1) donne l'évolution locale de la concentration en oxygène dans le polymère (notée  $[O_2]$ ), due à la fois à la réaction chimique et à la diffusion de l'espèce. Le système (eq. 1)



peut être résolu numériquement en rajoutant les conditions initiales et aux limites appropriées. En particulier, sur les bords libres en contact avec l'air atmosphérique, la concentration d'oxygène suit la loi de Henry.

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

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

Le tenseur de déformation volumique d'origine chimique généré par le départ des volatiles est calculée à partir de l'avancement local de la réaction chimique et il est donnée par [8] :

$$\mathbf{E}^{SH} = \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) \mathbf{I} \text{ avec } \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \left( M_{O_2} \frac{d[O_2]}{dt} - M_{H_2O} \frac{d[H_2O]}{dt} - M_V \frac{d[V]}{dt} \right) \quad (\text{eq. 3})$$

avec  $\mathbf{I}$  le tenseur identité,  $m$  la masse et  $\rho$  la densité du matériau à l'instant  $t$ , l'indice « 0 » faisant référence à l'état initial et  $M_X$  la masse molaire du composant  $X$ . Du point de vue mécanique, la résine suit une loi constitutive viscoélastique non linéaire décrite par un modèle très proche de celui proposé par Cunaat [9] :

$$\text{Tr } \mathbf{S} = 3K_V \text{tr } \mathbf{E} - 3K_V \mathbf{E}^{TH} - 3K_V \mathbf{E}^{SH} - 3 \sum_{j=1}^n K_j z_j^{trE}$$

$$\mathbf{S}^d = 2G_V \mathbf{E}^d - 2 \sum_{j=1}^m G_j \mathbf{Z}_j^{Ed} \quad (\text{eq. 4})$$

avec :

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

$$\sum_{j=1}^n p_j^K = 1 \text{ et } \sum_{j=1}^m p_j^G = 1 \quad (\text{eq. 5})$$

où  $\mathbf{S}$  est le tenseur des contraintes,  $\mathbf{E}$  le tenseur des déformations, l'indice «  $d$  » faisant référence à la partie déviatorique du tenseur correspondant,  $\mathbf{E}^{TH}$  est le tenseur des déformations d'origine thermique. Les «  $j$  » variables internes de viscosité sont notées  $z_j^{trE}$  pour la partie sphérique et  $\mathbf{Z}_j^{Ed}$  pour la partie déviatorique ( $z_{\infty}^{trE}$  et  $\mathbf{Z}_{\infty}^{Ed}$  étant les valeurs correspondant à l'équilibre). Afin d'appréhender le spectre de relaxation, cinquante variables sont prises en compte chacune avec un temps de relaxation spécifique,  $\tau_j^{trE}$  et  $\tau_j^{Ed}$ , respectivement temps distribués sur plusieurs décades. Les poids  $p_j^K$  et  $p_j^G$  de la distribution, associés à chaque temps caractéristique, suivent une loi proche de celle proposée par Cunaat [9]. L'évolution des variables internes est régie par une équation différentielle du type :

$$\begin{aligned} \frac{d z_j^{trE}}{dt} &= \frac{1}{a_s(T) \tau_j^{trE}} (z_j^{trE} - z_{\infty}^{trE}) \\ \frac{d \mathbf{Z}_j^{Ed}}{dt} &= \frac{1}{a_d(T) \tau_j^{Ed}} (\mathbf{Z}_j^{Ed} - \mathbf{Z}_{\infty}^{Ed}) \end{aligned} \quad (\text{eq. 6})$$

Finalement, les paramètres du modèle sont les modules vitreux et relaxés  $K_V$ ,  $K_R$ ,  $G_V$ ,  $G_R$ , un coefficient de la loi de distribution (pas détaillé ici) et les fonctions de décalage en température  $a_s(T)$  et  $a_d(T)$  ainsi que la plage temporelle des spectres de relaxation (temps maxi et nombre de décades). Cette loi a été identifiée par des essais de fluage en traction à 150°C réalisés sur des éprouvettes de résine pure non oxydée. Dans cette loi les couplages avec la thermique apparaissent au travers des fonctions de décalage en température  $a_s(T)$  et  $a_d(T)$ , ainsi qu'à travers le tenseur de déformation d'origine thermique  $\mathbf{E}^{TH}$  déterminé à partir du coefficient de dilatation thermique de la résine. Le couplage avec la chimie est pris en compte dans le terme de déformation volumique d'origine chimique,  $\mathbf{E}^{SH}$ , calculé par l'eq. 2. L'effet de l'oxydation sur le comportement visqueux est très difficile à caractériser, et même si le fluage est appréhendé dans le test d'UMI, la reproductibilité n'est pas suffisante pour s'appuyer aujourd'hui sur ces mesures expérimentales pour bâtir un modèle. Pour prendre en compte l'impact de l'oxydation, nous avons alors considéré dans un premier temps que l'évolution des propriétés vitreuses du modèle suit la même loi que celle du module de rigidité local (EIT) de la résine en fonction de la concentration en produits d'oxydation  $Q$ , eq.7, identifié à

partir des essais d'UMI, comme il sera détaillé dans les sections suivantes. Avec une hypothèse supplémentaire que le module de compressibilité est très peu influencé par l'oxydation [5] il a été possible de construire une loi d'évolution du module  $G_v$ . Cela sous entend aussi qu'en première approximation les paramètres de viscosité sont constants ce qui est sujet à discussion mais ce modèle constitue déjà une première étape conséquente. Le modèle a été implanté dans ABAQUS avec les paramètres matériaux déterminés à partir de tests mécaniques réalisés sur des échantillons de résine pure.

#### 4. Résultats et discussions

La Fig. 5 montre les modules élastiques d'indentation (EIT) mesurés par UMI en fonction de la concentration en produits d'oxydation  $Q$  pour un échantillon de résine pure oxydé à 150°C sous air atmosphérique pendant 100h, 600h et 1000h.

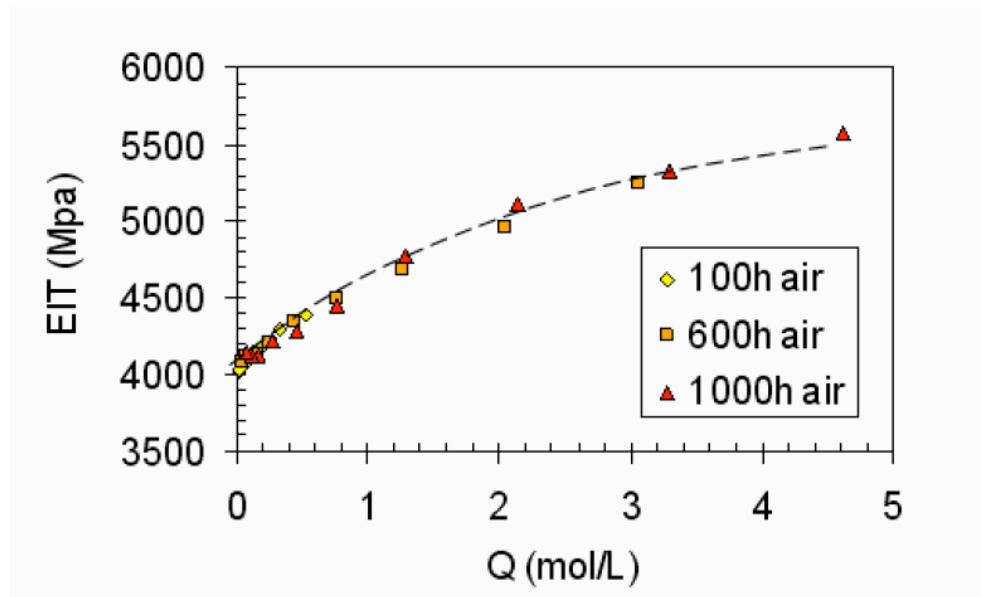


Fig. 5. Module élastique d'indentation d'un échantillon de résine pure oxydé à 150°C sous air atmosphérique pendant 100h, 600h et 1000h.

L'expression phénoménologique du module de la résine oxydée à 150°C sous air atmosphérique en fonction de la concentration des produits d'oxydation (obtenue par régression) est la suivante :

$$EIT = 5510 - 1469 e^{-0.48Q} \quad (\text{eq. 7})$$

La profondeur de retrait a été mesurée par MCI sur des échantillons vierges et vieillis 192h sous air atmosphérique à 150°C. Les mesures ont été effectuées dans deux zones caractéristiques : des zones à l'intérieur des plis (intraplis) conduisant à des formes fermées (fibres présentes sur la totalité du contour de la zone), et des zones entre les plis (interplis) aux formes ouvertes et orientées. Ces zones sont indiquées schématiquement sur la Fig. 6.

Sur cette même figure, une représentation schématique des cellules élémentaires fibre – matrice utilisées pour les simulations numériques est également indiquée ; des cellules à géométrie carrée ont été employées pour simuler le retrait dans les zones intrapli, en revanche des cellules à géométrie rectangulaire ont été choisies pour simuler le retrait dans les zones interpli, en obligeant la solution à s'inscrire dans une hypothèse de déformation plane (invariance transversale). En règle générale, la gamme des longueurs mesurées est inférieure à 50µm environ pour les zones intraplis et supérieure à 50µm pour les zones interplis.

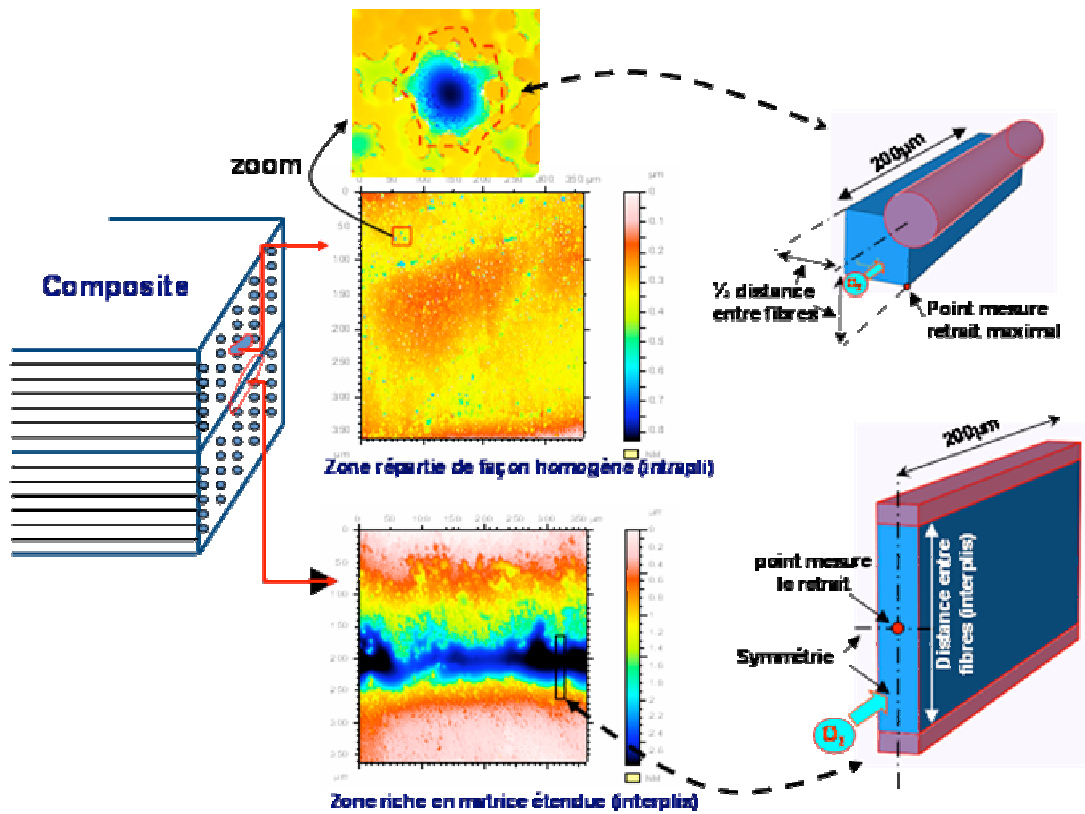


Fig. 6. Zones riches en matrice utilisées pour quantifier le retrait matriciel, intrapli et interpli, leur collocation sur les chants d'éprouvettes composites, leur schématisation par éléments finis pour les simulations numériques.

La courbe de retrait en fonction de l'espacement entre fibres pour des échantillons vierges (non oxydés) et des échantillons oxydés à 150°C pendant 192h sous air atmosphérique est présentée dans la Fig. 7.

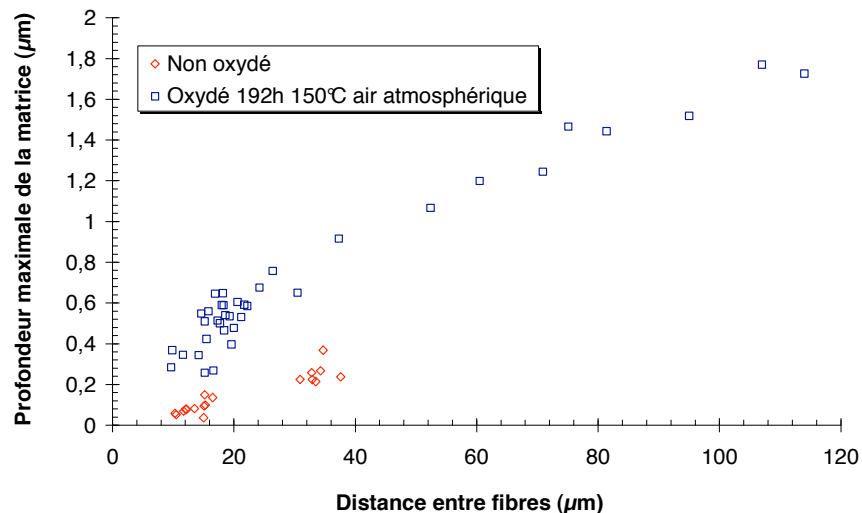


Fig. 7. Influence de la distance entre fibres sur la profondeur maximale du retrait dans la matrice pour des échantillons non oxydé, oxydés 192h à 150°C sous air atmosphérique.

Dans les zones intraplis (distance entre fibres  $< 50\mu\text{m}$ ), c'est l'échantillon non oxydé qui présente les valeurs de retrait les plus faibles, conformément aux attentes, avec une légère augmentation de la profondeur de retrait lorsque la distance entre fibres augmente, trace de la contraction d'origine thermique. Dans le cas de l'échantillon vieilli sous air atmosphérique, les valeurs de retrait sont supérieures à celles mesurées sur l'échantillon vierge.

La Fig. 8 montre une confrontation entre les mesures expérimentales des retraits matriciels obtenues par microscopie confocale interférométrique et les prédictions numériques pour un échantillon vieilli 192h



sous air atmosphérique à 150°C ; pour cette condition environnementale le modèle permet de simuler de manière prédictive le retrait matriciel sur toute la plage de distances entre fibres.

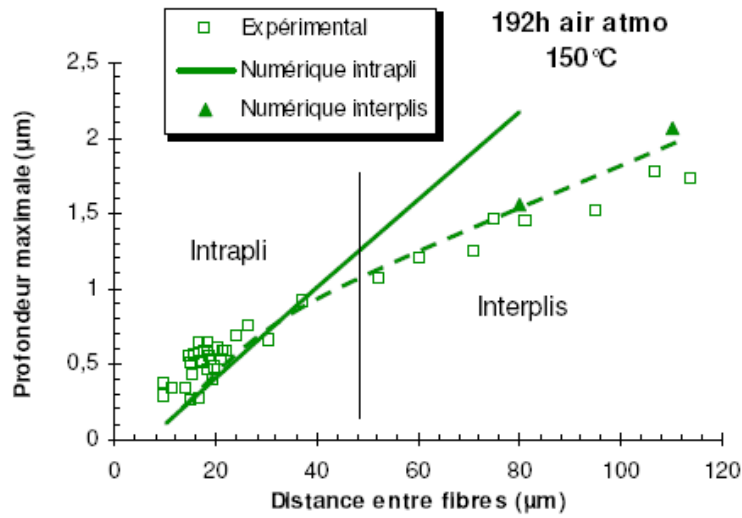


Fig. 8. Confrontation des résultats obtenus par microscopie confocale interférométrique et simulation numérique pour l'échantillon oxydé pendant 192h sous air atmosphérique à 150°C.

Ainsi validé, le modèle a été employé pour une première étude du champ des contraintes généré par l'oxydation. La Fig. 9 montre différentes représentations et évolutions des contraintes (Von Misés) au voisinage d'une interface fibre/matrice, pour un échantillon composite vieilli pendant 48h sous environnement neutre, N<sub>2</sub> à 150°C, et sous un environnement particulièrement agressif, 5 bars d'O<sub>2</sub> à 150°C. A l'interface fibre/matrice et en correspondance avec le bord libre les contraintes sont singulières, leur simulation numérique dépend du nombre d'éléments et du raffinement du maillage.

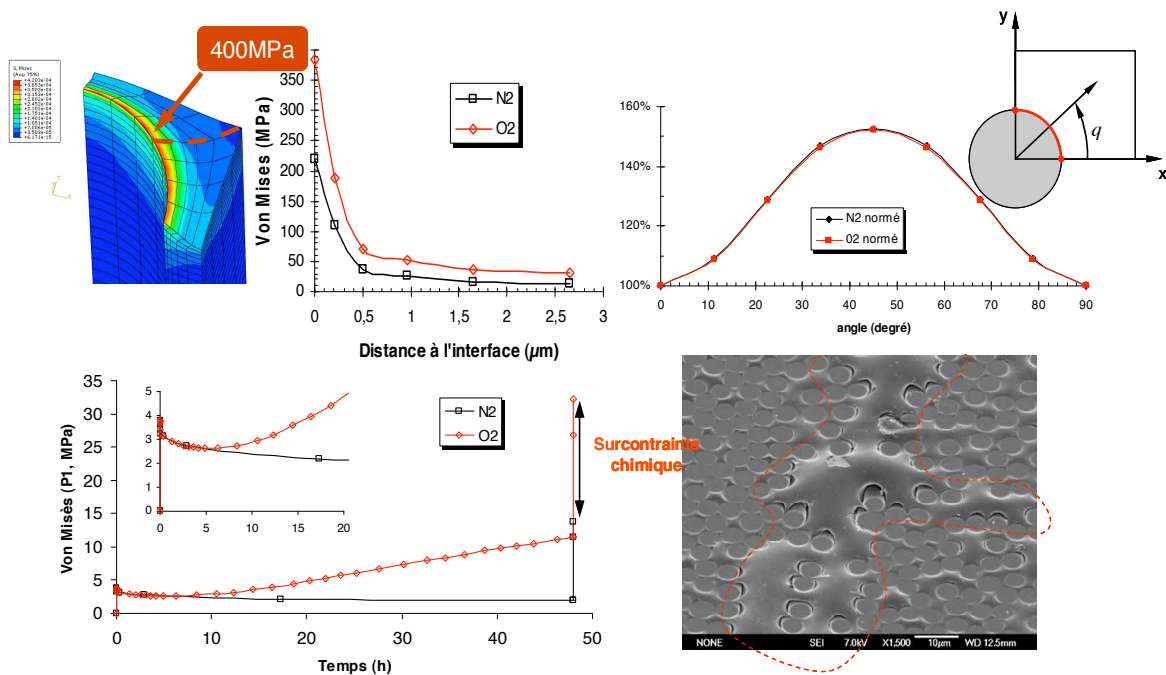


Fig. 9. Champ des contraintes généré par l'oxydation.

Malgré la présence d'une singularité, pour un même maillage, on constate que les niveaux de contraintes atteints sont systématiquement plus élevés pour un vieillissement sous environnement oxydant par rapport à un vieillissement sous environnement neutre ; dans le cas de l'O<sub>2</sub> les déformations d'origine chimique dues à l'oxydation et croissantes avec le temps engendrent des contraintes qui n'ont pas le temps de se relaxer, même à haute température. Le calcul des valeurs moyennes de ces contraintes montre une augmentation relative de 91% liée uniquement à la thermo-oxydation. Ceci démontre que la contribution de

la chimie est majeure, et potentiellement à l'origine des premiers endommagements locaux observés après un essai de vieillissement pendant 48h sous 5 bars d'O<sub>2</sub> à 150°C (cliché MEB sur la fig. 9). Pour les deux types d'environnement, la représentation en fonction de l'angle  $\theta$  des valeurs « normées » des contraintes (rapportées à leurs valeurs en  $\theta = 0$ ) montre que le niveau de contrainte maximal est atteint pour la distance entre fibres la plus grande, i.e. pour  $\theta = 45^\circ$ . Par rapport aux observations MEB (Figs. 1 et 9) et MCI - où effectivement la majorité des décohésions fibre /matrice font face aux zones riches en matrice - cette prédiction est consistante.

## 5. Conclusions et perspectives

Dans cet article les effets de la thermo oxydation sur le développement de déformations et contraintes locales, au niveau des constituants élémentaires, fibre et matrice, ont été étudiés de manière à la fois théorique et expérimentale.

Les profils de retrait matriciel induits par la thermo oxydation ont été mesurés par MCI sur les chants d'échantillons composites CFRP IM7/977-2 vieillis sous environnement neutre et oxydant (sous air atmosphérique à 150°C pendant 192h). Ces mesures montrent que la profondeur de ces retraits augmente lorsque la distance entre les fibres augmente, c'est-à-dire, lorsque la taille des zones riches en matrice augmente.

Les simulations numériques ont été basées sur un modèle multiphysique couplé - développé dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles - et implanté dans le code par éléments finis ABAQUS en utilisant les sous-programmes utilisateurs. Sur la base des mesures expérimentales une schématisation EF à l'échelle locale a été mise au point et les résultats des simulations numériques ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Un bon accord qualitatif et quantitatif entre les mesures expérimentales et les simulations numériques a été trouvé.

Ainsi validé, le modèle a été employé pour une première évaluation de l'état de contraintes près des interfaces fibre/matrice. Ces simulations montrent que la contribution de la chimie est majeure, et potentiellement à l'origine des premiers endommagements locaux observés après un essai de vieillissement. La détermination théorique et expérimentale des conditions d'amorçage d'endommagement pour des composites soumis à un environnement thermo oxydant mérite certainement un approfondissement plus important, qui fera l'objet de communications futures.

## Remerciements

La présente recherche a été menée dans le cadre du programme COMEDI, financé par l'ANR RNMP. Nous tenons à remercier les partenaires de cette recherche, LIM ENSAM Paris et EADS IW Suresnes. Nous tenons à remercier aussi le Laboratoire de Mécanique du Solide (LMS) de l'Université de Poitiers pour l'aide apportée dans la mesure des profils de surface par microscopie confocale interférométrique.

## Références

- [1] 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*, Vol. 20, pp. 795-803, 2001.
- [2] A. Schieffer, J.F. Maire, D. Leveque, « A Coupled Analysis of Mechanical Behaviour and Ageing for Polymer-Matrix Composites ». *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 543-549, 2002.
- [3] M.C. Lafarie-Frenot, « Damage Mechanisms Induced by Cyclic Ply-Stresses in Carbon-Epoxy Laminates: Environmental Effects ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 28, pp. 1202-1216, 2006.
- [4] K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Shoepner, « Evolution of stress and Deformations in High-Temperature Polymer Matrix Composites During Thermo-Oxidative Aging ». *Mechanics of Time dependent Materials*, Vol. 12, pp. 45-68, 2008.
- [5] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, « Thermosetting Polymers ». Ed. Marcel Dekker, 2002.
- [6] D. Kondepoudi, I. Prigogine, « Modern Thermodynamics: from Heat Engines to Dissipative Structures ». Wiley, New York, 1998.
- [7] ABAQUS 6.7 Users Manual.
- [8] J. Decelle, N. Huet, V. Bellenger, « Oxidation Induced Shrinkage for Thermally Aged Epoxy Networks ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, pp. 239-248, 2003.
- [9] C. Cunat, « The DLNR Approach and Relaxation Phenomena. Part I: Historical Account and DLNR Formalism ». *Mechanics of Time Dependent Materials*, Vol. 5, pp. 39-65., 2001.

- [10] L. Olivier, N.Q. Ho, J.C. Grandidier, M.C. Lafarie-Frenot « Characterisation by Ultra-Micro Indentation of an Oxidized Epoxy Polymer: Correlation with the Predictions of a Kinetic Model of Oxidation ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 489-497., 2008.