



**HAL**  
open science

## Evolution de la structure d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone courtes après vieillissement sous air

Sylvain Corveleyn, Florentin Berthet, Frederic Lachaud, Claude Rossignol

### ► To cite this version:

Sylvain Corveleyn, Florentin Berthet, Frederic Lachaud, Claude Rossignol. Evolution de la structure d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone courtes après vieillissement sous air. JNC 20 - Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, Champs-sur-Marne, France. p.1415-1422. hal-01623679

**HAL Id: hal-01623679**

**<https://hal.science/hal-01623679>**

Submitted on 25 Oct 2017

**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.

## Evolution de la structure d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone courtes après vieillissement sous air

### *Structural changes of a short carbon fiber reinforced PEEK after ageing in air*

Sylvain Corveleyn<sup>1,3</sup>, Florentin Berthet<sup>1</sup>, Frédéric Lachaud<sup>2</sup>, Claude Rossignol<sup>3</sup>

1 : Institut Clément Ader, CNRS UMR 5312

Université de Toulouse, Mines Albi  
Campus Jarlard, F-81013 Albi, France

e-mail : [sylvain.corveleyn@mines-albi.fr](mailto:sylvain.corveleyn@mines-albi.fr), [florentin.berthet@mines-albi.fr](mailto:florentin.berthet@mines-albi.fr)

2 : Institut Clément Ader, CNRS UMR 5312

Université de Toulouse, ISAE-SUPAERO  
10, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

e-mail : [frederic.lachaud@isae.fr](mailto:frederic.lachaud@isae.fr)

3 : LIEBHERR Aerospace

408, Avenue des Etats-Unis, 31016 Toulouse, France

e-mail : [clauderossignol@liebherr.com](mailto:clauderossignol@liebherr.com)

### Résumé

Ce travail s'inscrit dans l'étude du vieillissement à long terme d'un composite à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes mis en œuvre par injection. Le but est de déterminer les phénomènes physiques apparaissant lors d'un vieillissement sous air à 320°C et 300°C pour des durées allant jusque 32 jours et 96 jours respectivement. Des mesures de perte de masse, de densité et géométriques ont montré les effets structures du vieillissement. Les essais par calorimétrie différentielle à balayage et les essais dynamiques laissent une incertitude sur le perfectionnement cristallin vu par d'autres auteurs. Les observations MEB ont montré une inhomogénéité du vieillissement qui rend le matériau fragile en peau avec des dégradations à l'interface fibre-matrice.

### Abstract

This study deals with long term ageing of a short carbon fiber reinforced PEEK composite which can be manufactured by injection molding. The aim of this study is to determine physical phenomena occurring during ageing under air at 320°C and 300°C for time up to 32 days and 96 days respectively. Mass loss, density and geometrical changes have been shown structural effect of ageing. Differential scanning calorimetry and dynamical tests do not permit to conclude for a cristal growth occurring during ageing as mentioned by some authors. SEM observations have revealed inhomogeneity of ageing phenomena that make the material become brittle at skin with damages appearing on fiber-matrix interface.

**Mots Clés :** PEEK, composite, vieillissement, long terme

**Keywords :** PEEK, composite, ageing, long-term

## 1. Introduction

Les composites à matrice thermoplastique pourraient être utilisés en remplacement des alliages métalliques, notamment d'aluminium, pour la production de pièces aéronautiques. Ces pièces peuvent travailler à des températures pouvant être élevées et nécessitent l'emploi de matrices thermostables comme le PAI (polyamide-imide), le PEI (polyéther-imide) ou encore le PEEK (poly(éther éther cétone)). Le matériau de notre étude est un composite à matrice PEEK renforcée par des fibres de carbone discontinues courtes [1]. Son comportement mécanique à long terme à hautes températures est encore mal connu. De plus, peu d'étude existent sur le vieillissement à très long terme de ce type de matériau.

Les matériaux polymères voient leurs propriétés évoluer avec le temps : ils vieillissent [2–7]. Ceci peut être dû à une réorganisation de la matière (vieillissement physique [2, 6]) et/ou à une modification de leur structure chimique (vieillissement chimique [5, 8]). Pour les polymères semi-

cristallins et/ou leurs composites, ce phénomène a lieu essentiellement à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse [2].

Il n'a pas été noté de vieillissement physique du PEEK ou de ses composites renforcé de fibres de carbone en dessous de la température de transition vitreuse [9, 10]. En revanche, il est reporté pour des températures de vieillissement supérieures à la température de transition vitreuse ( $T_g=143^\circ\text{C}$ ) un vieillissement physique sur le court terme suivi d'un vieillissement chimique sur le plus long terme [3, 4, 9–12]. Buggy et Carew ont étudié le vieillissement d'un composite APC-2 à  $250^\circ\text{C}$  pendant 76 semaines et  $310^\circ\text{C}$  pendant 16 semaines [9]. Ils ont noté des changements importants de la cristallinité au cours du vieillissement. Ceci a également été noté par d'autres auteurs sur des temps plus courts [11–13]. Enfin, il existe un lien fort entre l'évolution de la structure et le comportement mécanique de ce type de matériau [4, 9, 12].

Le vieillissement chimique du PEEK sous air a été étudié par E.Courvoisier pour des températures comprises entre  $250^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$  [3]. Elle a noté que la réticulation prédominait largement sur la rupture de chaînes et que la réaction avec l'environnement provoquait l'accumulation de produits de dégradation au sein du matériau. Elle a mis en place et identifié un schéma mécanistique s'appliquant dans cet intervalle de température. De même, le vieillissement chimique doit influencer le comportement mécanique du matériau.

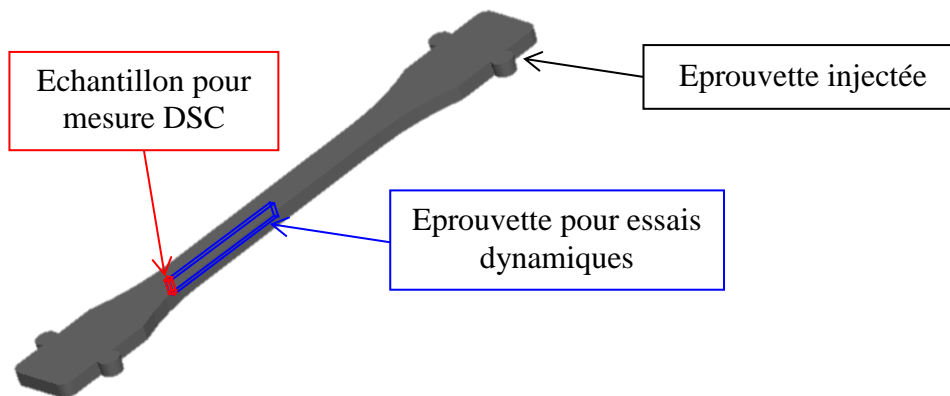
## 2. Matériaux et méthode

Le matériau de l'étude est un PEEK renforcé 40% en masse de fibre de carbone courte vendu par Victrex<sup>®</sup> sous l'appellation commerciale PEEK 90HMF40. Il est mis en œuvre sur une presse d'injection DK 65/160 avec les paramètres rappelés dans le tableau *Tab. 1* ci-dessous.

$T_{\text{matière}} (^\circ\text{C})$	420
$T_{\text{moule}} (^\circ\text{C})$	200
$P_{\text{maintien}} (\text{MPa})$	80
$t_{\text{maintien}} (\text{s})$	12
$t_{\text{refroidissement}} (\text{s})$	55

*Tab. 1. Paramètres d'injection des éprouvettes de l'étude*

Les éprouvettes (Cf. *Fig. 1*) sont ensuite vieilles en étuves ventilées à  $320^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  pendant respectivement 2/4/8/16/32 et 6/12/24/48/96 jours.



*Fig. 1. Eprouvette injectée et prise d'échantillon pour les essais dynamiques et les mesure par DSC*

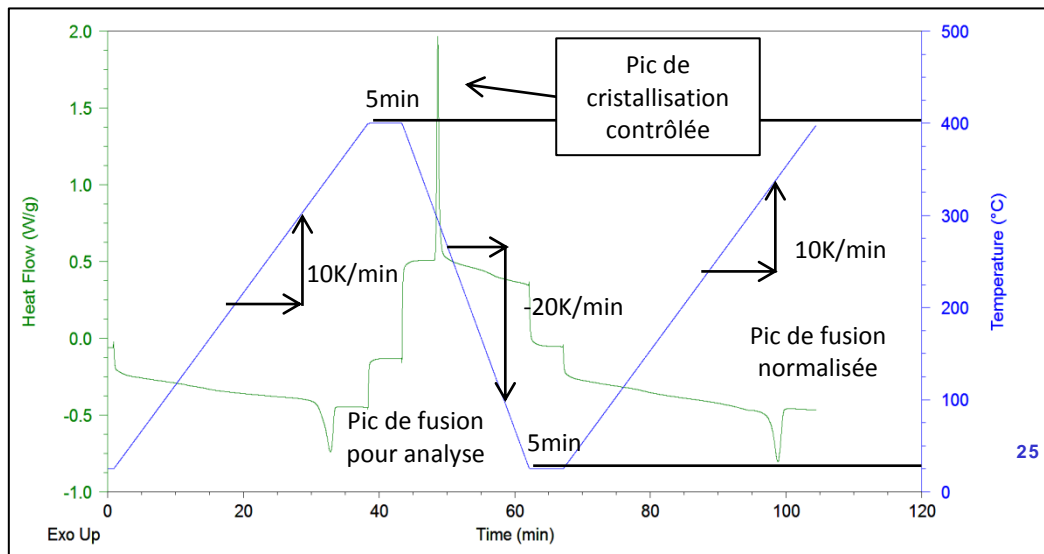
La masse volumique est mesurée par pesée hydrostatique sur l'ensemble des éprouvettes moulées. La masse est mesurée successivement dans l'air puis dans l'eau. La masse volumique est ensuite calculée par (Eq. 1) :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \rho_{\text{eau}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Les essais dynamiques (DMA) à 1Hz sont réalisés sur une Perkin Elmer DMA 8000 en configuration dual cantilever avec un balayage en température entre  $25^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et un

déplacement de 0,05mm. En raison de la faible capacité de la machine (10N), des éprouvettes de faible épaisseur représentatives du matériau sont prélevées dans les éprouvettes injectées et vieilles (Cf. *Fig. 1*). Pour avoir des modules dynamiques comparables à ceux que l'on obtiendrait en traction, les courbes de module de stockage sont décalées verticalement de manière à correspondre aux valeurs de module élastique à 23°C déterminées par essais de traction [14].

L'analyse de la fusion du matériau vieilli est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une Q100 de T.A. Instruments. Les échantillons sont prélevés sur les éprouvettes DMA (Cf. *Fig. 1*) et ont une masse comprise entre 4,77mg et 7,88mg. Le protocole est montré *Fig. 2*. Il inclut une première montée en température jusque 400°C pour l'analyse de la fusion du matériau vieilli et une mesure de l'évolution de la cristallinité due à celui-ci. Après un maintien destiné à effacer l'histoire thermique du matériau, un refroidissement contrôlé jusqu'à température ambiante recristallise l'ensemble des échantillons dans des conditions identiques. Enfin, une seconde mise en température jusque 400°C, permet de contrôler la fusion de différents échantillons après la cristallisation contrôlée.



*Fig. 2. Protocole d'essai DSC*

Le taux de cristallinité est calculé sur les deux montées en température suivant (Eq. 2) :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\omega \times \Delta H_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion de l'échantillon,  $\omega$  est la part massique de matrice dans le matériau (60% dans notre cas) et  $\Delta H_0$  l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin qui est prise à 130kJ.mol<sup>-1</sup> [15].

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Masse et densité

La perte de masse des échantillons ne varie pas significativement (inférieur à 1%) pour les temps de vieillissement les plus courts (jusque 8 jours à 320°C et 24 jours à 300°C). Pour les temps plus longs, elle augmente pour atteindre jusque 7% pour les échantillons vieillis à 320°C pendant 32 jours et 16,5% pour ceux vieillis à 300°C pendant 96 jours. La densité du matériau augmente dès lors que le matériau est vieilli : on note une augmentation de l'ordre de 0,4% pour les 3 premiers lots d'éprouvettes vieillis à 320°C et 300°C. Pour les temps les plus longs, la densité augmente jusque 1,2% de la densité initiale. Ces mêmes tendances sont observées concernant la réduction de section des éprouvettes. Cette réduction de section est la conséquence d'une dégradation de la surface du matériau qui devient pulvérulente. L'observation de cette poudre qui se forme en surface

révèle (Cf. Fig. 6) qu'il s'agit uniquement de fibres de carbones nues. La matrice PEEK s'est totalement dégradée et transformée en composés volatiles.

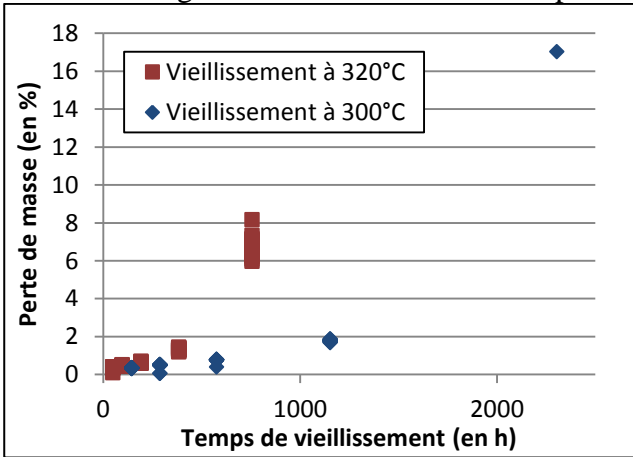


Fig. 3. Perte de masse des éprouvettes en fonction du vieillissement

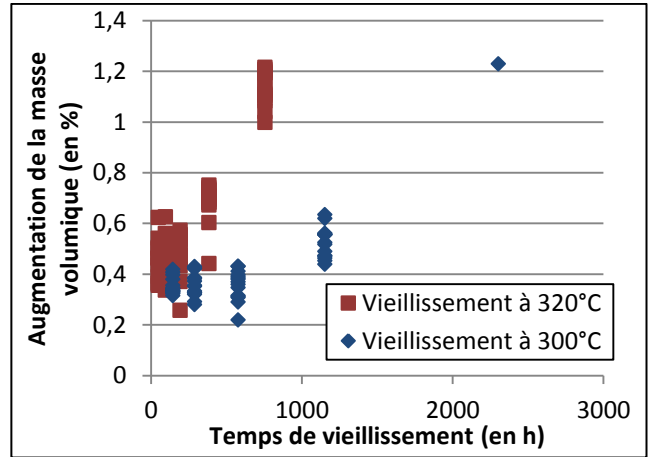


Fig. 4. Variation de la masse volumique des éprouvettes avec le vieillissement

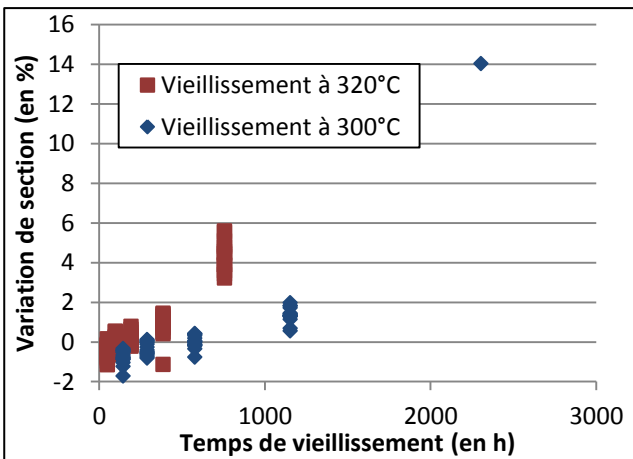
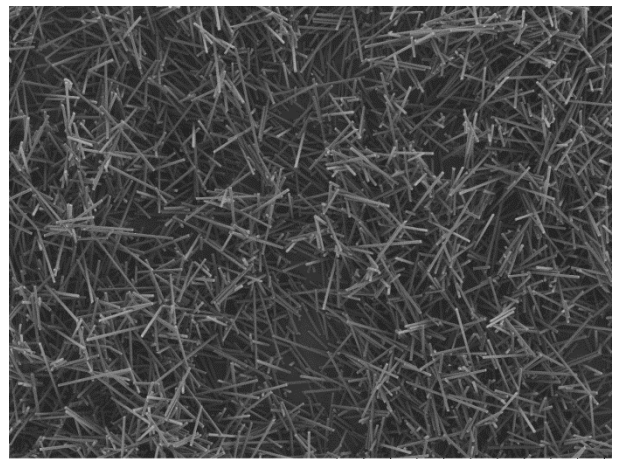


Fig. 5. Variation de la section de l'éprouvette (initialement 40mm<sup>2</sup>) avec le vieillissement



Poudre0009 NL MD4.5 x150 500 μm

Fig. 6. Cliché MEB de la poudre formée en surface du matériau pour les temps de vieillissement les plus longs

### 3.2 Essais mécaniques dynamiques (DMA)

Les modules de stockage et facteur de perte des éprouvettes vieilles à 320°C sont montrés Fig. 7. Des courbes présentant les mêmes allures sont obtenues pour les éprouvettes vieilles à 300°C.

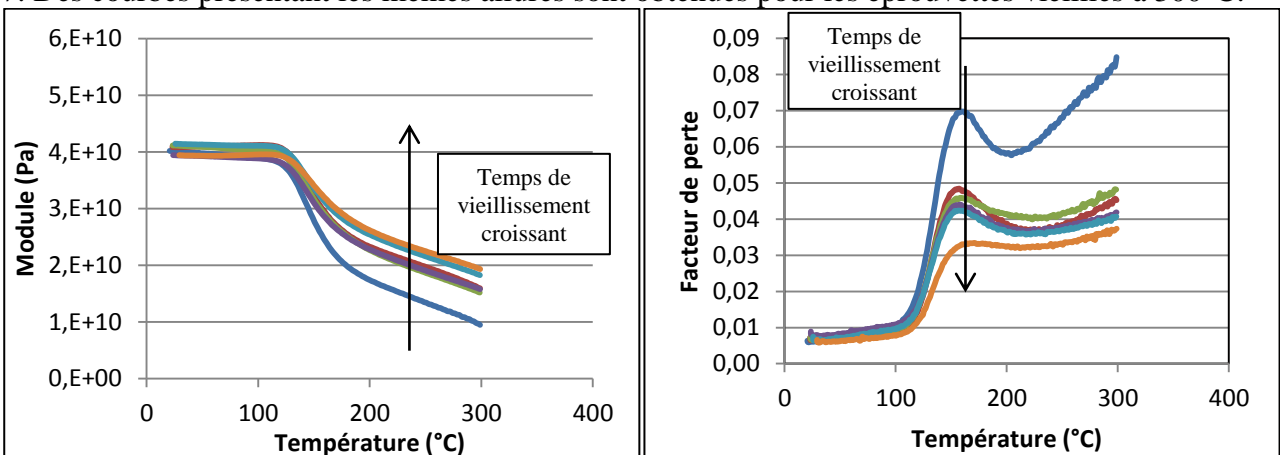


Fig. 7. Module de stockage (à gauche) et facteur de perte (à droite) d'éprouvettes vieilles à 320°C pendant 2/4/8/16/32 jours

Il est noté que le vieillissement fait augmenter le module de stockage et diminue le pic du facteur de perte. Ceci est d'autant plus marqué que la température est supérieure à la température de transition vitreuse. On note également une valeur de module de stockage supérieure à celle du module élastique mesuré en traction (qui est de l'ordre de 40GPa à température ambiante quel que soit le vieillissement).

Ces résultats montrent que le mouvement des chaînes macromoléculaires est réduit par le vieillissement [16]. Ceci peut être dû à une hausse de la cristallinité ou à de la réticulation et s'accompagne d'une augmentation de la température de transition vitreuse.

Les températures de transition vitreuse mesurées montrent des tendances différentes suivant que le vieillissement a lieu à 320°C ou à 300°C : la hausse de  $T_g$  est marquée pour le vieillissement à 300°C mais n'est pas nette pour le vieillissement à 320°C.

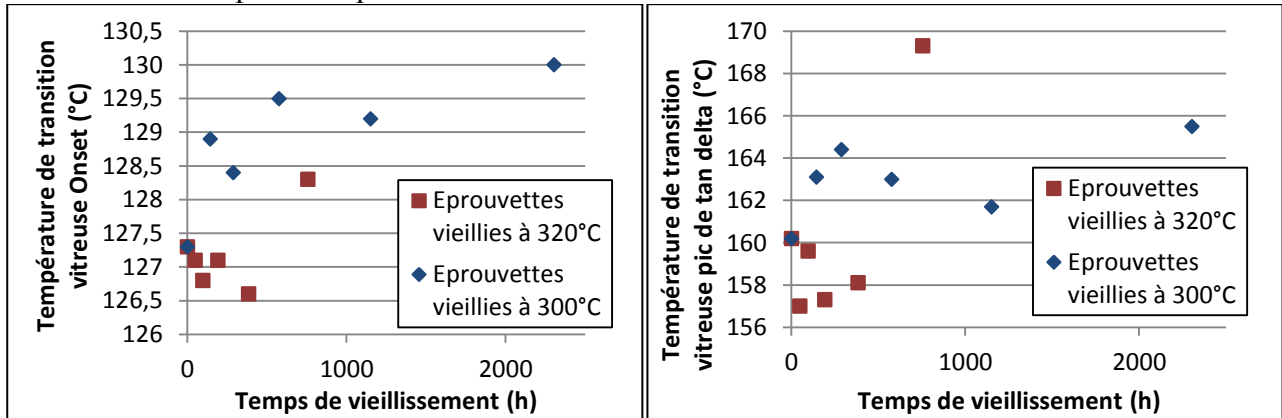


Fig. 8. Température de transition vitreuse mesurée sur les essais dynamiques (point d'inflexion du module de stockage et pic du facteur de perte)

### 3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes aux deux températures de vieillissement et pour les deux phases d'analyse sont montrés Fig. 9 :

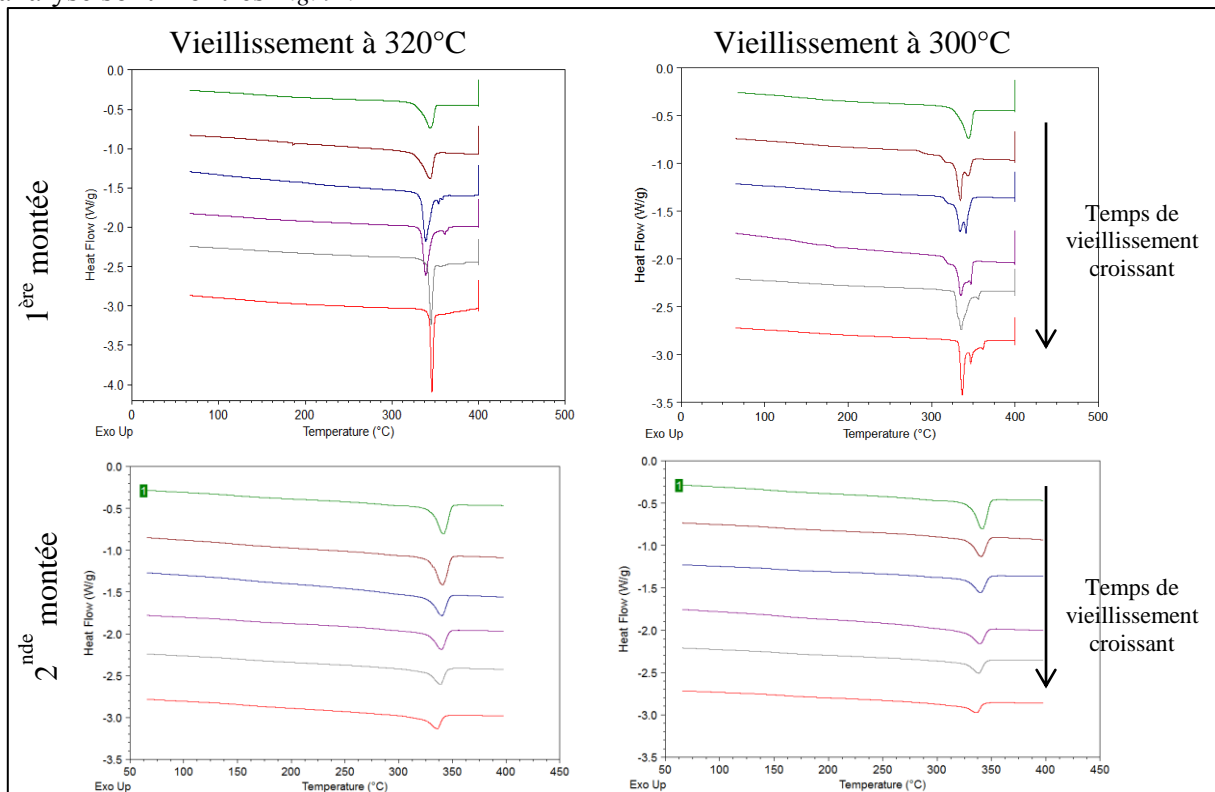


Fig. 9. Thermogrammes DSC du composite à l'état initial et vieilli à 320°C pendant 2/4/8/16/32 jours et 300°C pendant 6/12/24/48/96 jours

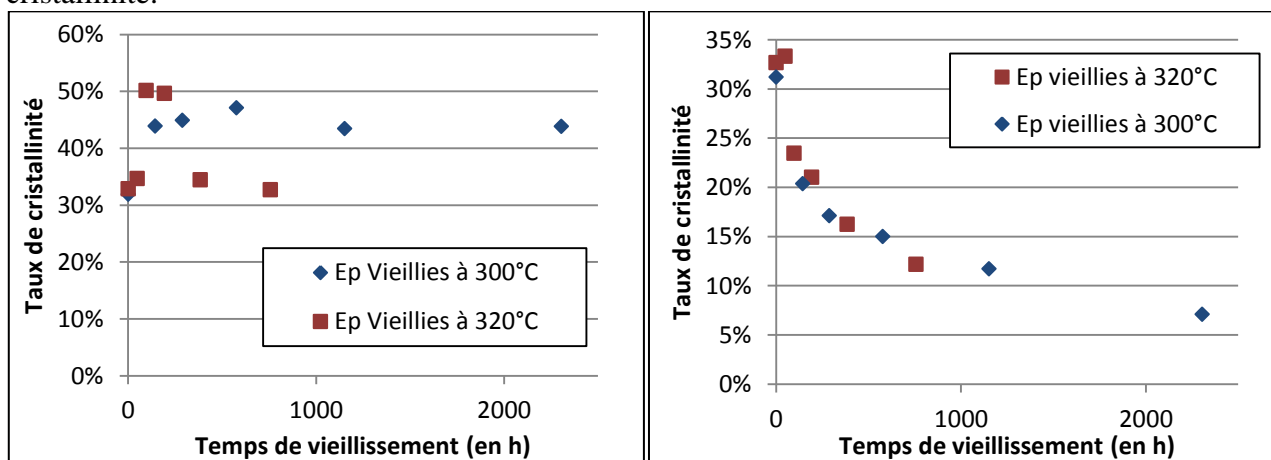


Après vieillissement à 320°C, on remarque dans un premier temps (pour un vieillissement de 4 et 8 jours) un décalage du pic endothermique principal (température au pic qui passe de 344°C à 338°C) avec l'apparition de pics secondaires dont la température au pic est supérieure à 350°C et qui se décalent vers les températures hautes avec le temps. Pour des temps de vieillissement au-delà de 16 jours, les pics secondaires n'apparaissent plus et le pic principal, dont la température au pic est 345°C, a sa largeur qui diminue et son intensité qui augmente. A 300°C, on note un développement du pic endothermique autour de 335°C au détriment du pic principal à 344°C. Pour les vieillissements à 300°C pendant 48 et 96 jours, on note l'apparition d'un pic à 354°C qui se décale ensuite à 362°C.

Les auteurs expliquent ces pics endothermiques secondaires qui se développent par la fusion de cristaux secondaires dus à la recristallisation d'une part de la partie amorphe avec la température [9, 11, 13]. Ces pics de fusion secondaire, se décalent au cours du vieillissement vers les températures hautes et leur largeur diminue en même temps que leur intensité augmente (perfectionnement cristallin)[11, 13]. Le taux de cristallinité doit donc se calculer en intégrant l'intégralité des pics de fusion [17].

Les résultats montrés *Fig. 10* indiquent une augmentation du taux de cristallinité, qui passe de 32% à 50%, à court terme pour les échantillons vieillis à 320°C (i.e. jusque 8 jours de vieillissement). Les taux de cristallinité après 16 et 32 jours de vieillissement à 320°C baissent jusque 32%. Ceci peut indiquer une dégradation de la matrice [9]. L'augmentation de la cristallinité est observée pour toutes les durées de vieillissement à 300°C et le taux de cristallinité oscille autour de 45%.

Cependant, sur la seconde montée en température, la partie cristallisée obtenue lors de la cristallisation contrôlée diminue avec le vieillissement. L'échantillon non vieilli, quant à lui, ne voit pas sa cristallinité évoluer. Ceci montre l'irréversibilité des phénomènes endothermiques se produisant lors de la première montée et qui ne peuvent donc pas être attribués uniquement à de la cristallinité.



*Fig. 10. Taux de cristallinité mesuré sur les échantillons vieillis à 320°C et 300°C pendant 2/4/8/16/32 et 6/12/24/48/96 jours lors de la première montée en température (à gauche) et lors de la seconde (à droite)*

### 3.4 Observations MEB

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes vieillis à 320°C et testées en traction à température ambiante ne présentent pas de différences notables pour des durées de vieillissement inférieures à 8 jours. Les clichés pris au MEB sont montrés *Fig. 11* pour l'éprouvette non vieilli et vieilli 16 jours et 32 jours à 320°C. Les observations faites en peau et à cœur du matériau sont dissociées. Le vieillissement à long terme provoque une fragilisation de la matrice : la surface du faciès de rupture de la matrice devient de plus en plus lisse, ce qui montre que la fissure s'est propagée sans obstacles. De plus, on note qu'à partir de 16 jours à 320°C, les fibres en peau sont nues : il n'y a plus de fragments de matrice sur les fibres et la structure cannelée des fibres de

carbone apparaît. On remarque également des décohésions fibres/matrice très visibles pour un vieillissement à 320°C pendant 32 jours.

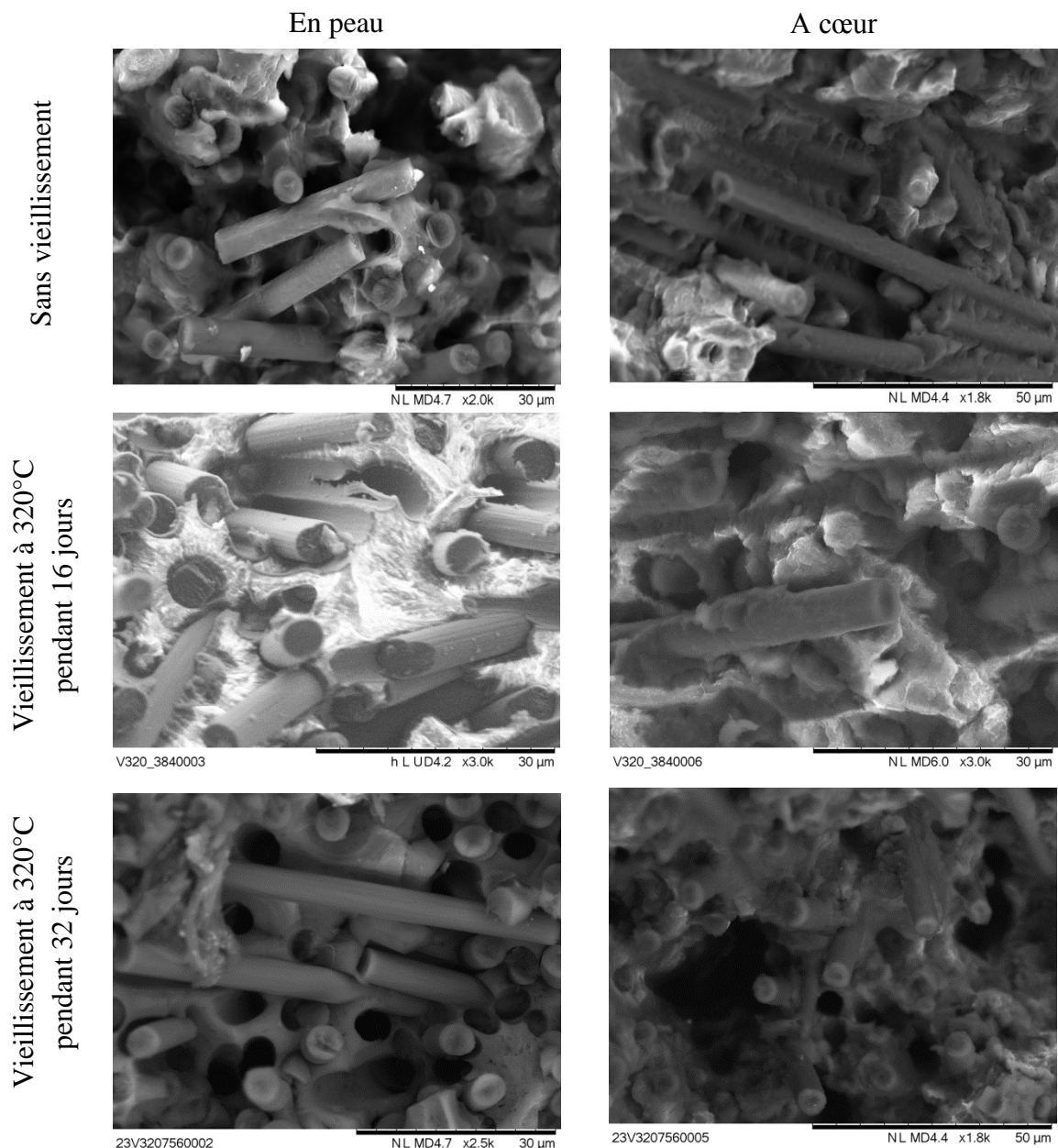


Fig. 11. Observations MEB des faciès de rupture d'éprouvettes vieilles et rompues en traction à température ambiante

#### 4. Conclusion

Les propriétés physico-chimiques d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone courtes ont été étudiées après vieillissement sous air à 320°C et 300°C pour des durées jusque 32 jours et 96 jours respectivement. Tout d'abord, il est montré que le matériau est dégradé à partir de sa surface : la matrice se dégrade en produits volatiles, les fibres qui sont mises à nu et forment une pulvérulence en surface. La section des éprouvettes diminue du fait de cette érosion, leur masse diminue et leur densité augmente. Le matériau devient plus rigide au-dessus de sa température de transition vitreuse. Cela s'explique par une baisse de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Cette baisse de la mobilité des chaînes, observée par la température de transition vitreuse qui a tendance à augmenter avec le temps de vieillissement, a été étudiée par analyse DSC. Cette étude ne permet cependant pas de conclure quant à l'augmentation de la cristallinité ou à la réticulation du matériau (phénomène prépondérant lors du vieillissement sous air du PEEK). Les observations des faciès de rupture montrent l'inhomogénéité du vieillissement : en peau, la matrice est fragile et



l'interface fibre-matrice est dégradée, laissant les fibres déchaussées et nues. A cœur, la matrice n'est pas dégradée et l'interface fibres-matrice n'est pas visiblement affectée.

## Références

- [1] Berthet, F. et al. « Behaviour and damage of injected carbon-fibre-reinforced polyether ether ketone: From process to modelling ». *Journal of Composite Materials*, 2016.
- [2] Struik, L.C.E. « Physical aging in amorphous polymers and other materials ». TU Delft, Delft University of Technology, 1977.
- [3] Courvoisier, E. et al. « Etude des mécanismes de dégradation thermique de la matrice PEEK ». *19èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC19)* (Lyon, 30 juin et 1 juillet 2015), 2015.
- [4] Buggy, M. and Carew, A. « The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK): Part I Static and dynamic flexural properties ». *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp.1925–1929, 1994.
- [5] Verdu, J. « Vieillissement chimique des matériaux plastiques : aspects généraux ». *Ed. Techniques Ingénieur*, 2002.
- [6] Fayolle, B. and Verdu, J. « Vieillissement physique des matériaux polymères ». *Ed. Techniques Ingénieur*, 2005.
- [7] Corveleyn, S. et al. « Influence du vieillissement thermique sous air sur les propriétés mécaniques d'un composite à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes ». *Journées Annuelles SF2M* (Albi, Oct. 2016), 2016.
- [8] McKeen, L.W. « The effect of long term thermal exposure on plastics and elastomers ». *Elsevier*, 2014.
- [9] Buggy, M. and Carew, A. « The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK): Part II Morphological changes ». *Journal of materials science*, Vol. 29, pp.2255–2259, 1994.
- [10] Arzak, A. et al. « Effect of annealing on the properties of poly(ether ether ketone) ». *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, pp.586–591, 1991.
- [11] Ko, T.Y. and Woo, E.M. « Changes and distribution of lamellae in the spherulites of poly(ether ether ketone) upon stepwise crystallization ». *Polymer*, Vol. 37, pp.1167–1175, 1996.
- [12] Jar, P.Y. et al. « The effect of annealing on the short and long term behavior of PEEK ». *Polymer bulletin*, Vol. 24, pp.657–664, 1990.
- [13] Mylläri, V. et al. « Characterization of thermally aged polyetheretherketone fibres – mechanical, thermal, rheological and chemical property changes ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 120, pp.419–426, 2015.
- [14] Deng, S. et al. « Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data ». *Polymer Testing*, Vol. 26, pp.803–813, 2007.
- [15] Blundell, D.J. and Osborn, B.N. « The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone) ». *Polymer*, Vol. 24, pp.953–958, 1983.
- [16] Sarasua, J.R. and Pouyet, J. « Dynamic Mechanical Behavior and Interphase Adhesion of Thermoplastic (PEEK, PES) Short Fiber Composites ». *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 11, pp.2–21, 1998.
- [17] Bessard, E. « Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés ». Toulouse, 2012.