



Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/8227>

To cite this version :

Maéva SERROR, Jean-François LARCHE, Xavier COLIN - Vieillissement thermique d'un jonc composite carbone/époxy - Revue des composites et des matériaux avancés - Vol. 23, p.51-67 - 2013

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : scienceouverte@ensam.eu



Vieillessement thermique d'un jonc composite carbone/époxy

Analyse de l'endommagement et ses conséquences sur les propriétés mécaniques

Maéva Serror^{1,2}, Xavier Colin¹, Jean-François Larché²

1. Laboratoire PIMM – Arts et Métiers ParisTech

151 boulevard de l'Hôpital, F-75013 Paris

Maeva.SERROR-0@etudiants.ensam.eu ; xavier.colin@ensam.eu

2. Nexans – Centre de Recherche

29 rue du Pré Gaudry, F-69007 Lyon

jean_francois.larche@nexans.com

RÉSUMÉ. Le vieillissement thermique d'un jonc composite carbone/époxy a été étudié dans l'air entre 160 et 220 °C par tomographie X, microscopie optique et flexion trois points. La thermo-oxydation de la matrice affecte une couche superficielle trop fine pour pouvoir altérer les propriétés mécaniques. La thermolyse de la matrice est donc le principal mode de dégradation. Elle conduit à la formation de longs microcanaux parallèles aux fibres dans les régions les plus riches en matrice du cœur du jonc. Leur multiplication et leur coalescence entraînent une chute progressive du module d'élasticité et, dès que le taux de porosité atteint une valeur critique de l'ordre de 3,6 %, une chute catastrophique de la contrainte à rupture. Sur la base de ces résultats, des équations reliant l'évolution des propriétés mécaniques à des critères d'endommagement dérivés du taux de porosité ont été établies.

ABSTRACT. The thermal ageing of a carbon/epoxy composite rod has been analyzed in air between 160 and 220°C by X-ray tomography, optical microscopy and three points flexure. The matrix thermal oxidation affects a too thin superficial layer to alter the mechanical properties. The matrix thermolysis is thus the main degradation mode. It leads to the formation of long microcanals parallel to fibers in the matrix richest regions of the rod core. Their multiplication and coalescence induce a progressive decrease in elastic modulus and, when the porosity ratio reaches a critical value of about 3.6%, a catastrophic decrease in the stress at break. From this basis of results, equations relating the changes in mechanical properties to damage criteria derived from the porosity ratio have been established.

MOTS-CLÉS : composite carbone/époxy, vieillissement thermique, taux de porosité, propriétés mécaniques en flexion.

KEYWORDS: carbon/epoxy composite, thermal ageing, porosity ratio, mechanical properties in flexure.

Extended abstract

The request for electricity increases constantly. Faced to environmental and societal pressures opposed to the construction of new power lines, electricity distribution companies are looking for new technical solutions allowing to increase the current rating of the present power lines, without increasing the line sag.

A solution under study consists in an aluminum electrical wire reinforced by a composite rod made of an epoxy-anhydride matrix reinforced by unidirectional carbon fibers. However, this solution will be adopted by electricity distribution companies only if the long term durability of the composite core is clearly demonstrated, at least during the next 50 years. The operating temperature of cable line is between 80 and 90°C. However, during maintenance, the temperature can rise to 160 and 180°C for short durations. At these temperatures, it is feared that the composite rod perishes by matrix thermolysis or thermal oxidation.

Composite rod sections have been exposed between 160 and 240°C in air during several thousands of hours, then analyzed X-ray tomography, optical microscopy and three points flexure. It appears that the matrix thermal oxidation affects a too thin superficial layer to alter the mechanical properties. The matrix thermolysis is thus the main degradation mode. It leads the formation of long microcanals parallel to fibers in the matrix richest regions of the rod core. The first microcavities are formed during the last processing operations of the composite rod at 220°C. Their multiplication and coalescence, in the transverse direction of fibres, induce a progressive decrease in elastic modulus and, when the porosity ratio reaches a critical value of about 3.6%, a catastrophic decrease in the stress at break. Starting from this basis of results, and setting several simplifying assumptions, equations relating the changes in mechanical properties to damage criteria, derived from the porosity ratio, have been established.

The resulting equations will be interfaced, in a near future, with a chemical non-empirical model, describing the main features of the matrix thermolysis, in order to predict the consequences of matrix thermolysis on the mechanical properties of the composite rod. This chemical model will give access to the accumulation, in the rod core, of organic molecules responsible for the cavitation when their concentration exceeds their solubility threshold. These molecules result from the thermal decomposition of unstable chemical groups of the epoxy-anhydride matrix, such as ester linkages, but also from the condensation of the resulting carboxylic acid chain ends. Their formation has been clearly evidenced by high resolution mass spectrometry between 220 and 240°C under nitrogen.

1. Introduction

Dans un contexte d'ouverture vers de nouveaux marchés européens, la demande en matière de transport électrique ne cesse d'augmenter. Face aux pressions

environnementale et sociétale opposées à la construction de nouveaux ouvrages aériens, les distributeurs d'électricité sont à la recherche de solutions techniques innovantes pour augmenter la puissance de transit sans modifier la flèche des lignes électriques aériennes. Parmi les solutions envisagées, l'une d'entre elles consiste en un câble en aluminium renforcé par un jonc pultrudé en matériau composite à matrice organique. Cependant, cette solution ne sera retenue que si la tenue à long terme (pendant une durée d'au moins 50 ans) du jonc est clairement démontrée.

En conditions normales de fonctionnement, la température des lignes électriques aériennes actuelles est de l'ordre de 80-90 °C. Cependant, pendant les opérations de maintenance, des pics jusqu'à des températures de l'ordre de 160-180 °C sont également enregistrés. A ces températures, les fibres céramiques (verre et carbone) sont stables (Colin, 2000). On s'attend donc à ce que le jonc périsse par vieillissement thermique de la matrice organique. Deux types de vieillissement chimique peuvent alors coexister (Colin *et al.*, 2011) : la thermolyse, *i.e.* la décomposition thermique de groupes d'atomes instables en l'absence d'oxygène, et l'oxydation des carbones portant les hydrogènes les plus labiles.

Des études récentes, menées par une équipe américaine (Barjasteh *et al.*, 2009 ; 2011) sur un jonc en matériau composite hybride en verre-carbone/époxy, partent de l'hypothèse que la thermo-oxydation serait le principal mode de dégradation. Cette dernière n'affecte qu'une très fine couche superficielle du jonc. En effet, l'épaisseur maximale de la couche oxydée est de l'ordre de 150 μm à 180 °C et 110 μm à 200 °C dans l'air, ce qui ne représente que 2 à 3 % du rayon du jonc. La présence de cette couche n'altère nullement les propriétés en traction du jonc (Barjasteh *et al.*, 2009), car les fibres supportent l'intégralité de la contrainte appliquée. En revanche, elle conduirait à une chute progressive des propriétés en cisaillement du jonc (Barjasteh *et al.*, 2011). Cependant, ces interprétations doivent être considérées avec précaution car des pertes de masse non négligeables (de l'ordre de 10 % après 200 heures de vieillissement à 200 °C) sont observées en l'absence d'oxygène, mais ne sont pas discutées par ces auteurs (Barjasteh *et al.*, 2009 ; 2011).

Les études préliminaires réalisées dans notre laboratoire sur un jonc en matériau composite carbone/époxy montrent clairement que les effets de la thermolyse sont prédominants. A titre d'exemple, l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion du jonc dans l'air et dans l'azote à 220 °C est présentée sur la figure 1. On observe que la chute progressive de cette propriété mécanique est presque identique en présence et en absence d'oxygène. A ce stade des investigations, l'étude de la thermolyse apparaît donc comme incontournable.

L'objet de cette étude est double. Il s'agit, tout d'abord, de mettre en évidence et caractériser l'endommagement généré par thermolyse au cœur du jonc à l'aide d'une analyse microscopique minutieuse et approfondie. Il s'agit ensuite de proposer des équations reliant l'évolution des propriétés mécaniques du jonc à des critères d'endommagement facilement accessibles expérimentalement.

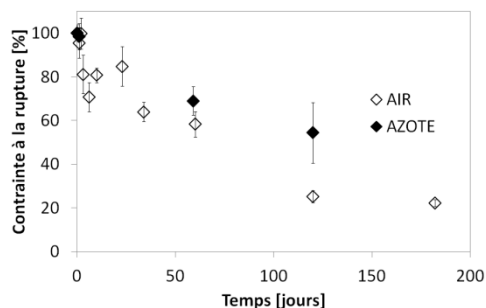


Figure 1. Évolution de la contrainte à la rupture en flexion du jonc composite carbone/époxy dans l'air et dans l'azote à 220 °C

2. Matériaux et techniques

La structure étudiée est un jonc en matériau composite à matrice organique de section circulaire de 7 mm de diamètre fabriqué par pultrusion. Il est constitué d'une matrice époxy-anhydride renforcée par des fibres de carbone unidirectionnelles. Ce jonc a été caractérisé par différentes techniques d'analyse avant vieillissement thermique. Ses principales propriétés physiques et mécaniques sont rapportées au tableau 1.

Des segments de jonc de 700 mm de long ont été vieillis entre 160 et 220 °C dans des étuves ventilées pendant plusieurs centaines de jours. Les échantillons ont été prélevés à intervalles de temps réguliers pour être caractérisés par différentes techniques d'analyse.

Tout d'abord, une vue globale de l'endommagement du jonc a été obtenue à l'aide d'un tomographe X de type Nanotom Phoenix X-Ray, piloté par le logiciel Datos X-Rec. Les clichés X ont été post-traités par le logiciel VG Studio Max avant d'être analysés. Ils ont ainsi permis de révéler la présence de microcavités dans le cœur du jonc en sortie de fabrication, ainsi que la multiplication et la croissance de ces microcavités au cours du vieillissement.

Ensuite, un examen plus minutieux et approfondi de ces microcavités, mais aussi de la couche superficielle oxydée, a été réalisé à l'aide d'un microscope optique de type Leica DM 4000M sur des coupes transversales préalablement polies. Le taux de porosité a été déterminé à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ après binarisation et seuillage des micrographies.

Enfin, les propriétés mécaniques résiduelles du jonc ont été déterminées par des essais de flexion trois points avec une machine Instron 5881, équipée d'une cellule de 10 KN. Les conditions opératoires sont données au tableau 1. Une attention particulière a été portée à l'évolution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture avec le temps d'exposition.

Tableau 1. Propriétés physiques et mécaniques du jonc carbone/époxy avant vieillissement. Les incertitudes correspondent à un intervalle de confiance de 95 %

Propriété	Notation	Valeur	Technique d'analyse (conditions d'essai)
Fraction volumique de fibres	X_f	$72,3 \pm 0,2 \%$	ATG en dynamique ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, azote)
Taux de porosité	X_p	$0,7 \pm 0,2 \%$	Microscopie optique (Analyse d'images ImageJ)
Température de transition vitreuse	$T_{g \text{ onset}}$	$213,1 \pm 7,7 \text{ }^\circ\text{C}$	DMTA en mode torsion ($5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 Hz, air)
Propriétés en flexion	E	$94 \pm 3 \text{ GPa}$	Flexion trois points (F3P) (80 mm, $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 % HR)
	σ_R	$895 \pm 35 \text{ MPa}$	
	S_R	$1,54 \pm 0,07 \text{ mm}$	

3. Résultats et discussion

3.1. Mise en évidence de l'endommagement

Un exemple de cliché de tomographie X du jonc composite avant vieillissement est présenté sur la figure 2. Il apparaît clairement que le jonc présente déjà un taux détectable de porosités en sortie de fabrication. Les microcavités se présentent sous la forme de longs microcanaux parallèles aux fibres. De nombreux microcanaux sont continus sur toute la longueur du jonc. Comme le cycle de cuisson du jonc comporte un pallier de 10 minutes à $220 \text{ }^\circ\text{C}$, on soupçonne que la dégradation thermique de la matrice époxy, qui démarre dès la fabrication du jonc, est responsable de la formation de ces microcavités.

Un exemple de cliché de tomographie X du même jonc composite après 60 jours de vieillissement dans l'air à $220 \text{ }^\circ\text{C}$ est présenté sur la figure 3b. On observe une nette augmentation du taux de porosité et du nombre de microcanaux continus. Des exemples de micrographies obtenues au microscope optique sur des coupes transversales du jonc avant et après vieillissement thermique dans l'air à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sont présentés sur la figure 4. Il apparaît clairement que les microcavités sont localisées dans les régions les plus riches en matrice du cœur du jonc. Ces régions étant inaccessibles à l'oxygène de l'air, les microcavités ne peuvent résulter que de la thermolyse de la matrice époxy.

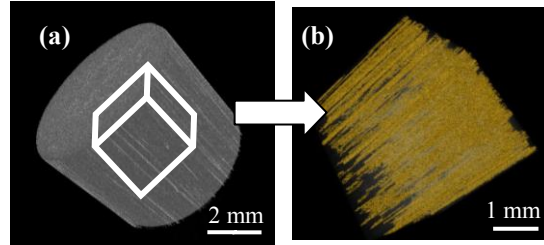


Figure 2. Cliché de tomographie X du jonc composite avant vieillissement. (a) Vue globale du jonc. Les fibres de carbone apparaissent en gris et les microcavités en blanc. (b) Vue agrandie d'un cube extrait du cœur du jonc. Les microcavités ont été colorées en gris pour faciliter leur visualisation

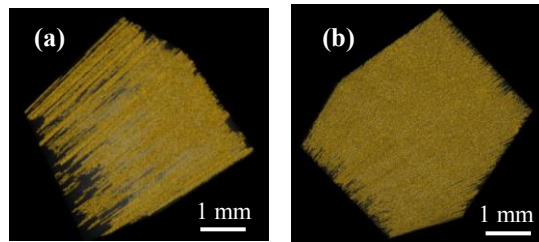


Figure 3. Clichés de tomographie X du jonc composite avant (a) et après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220 °C (b)

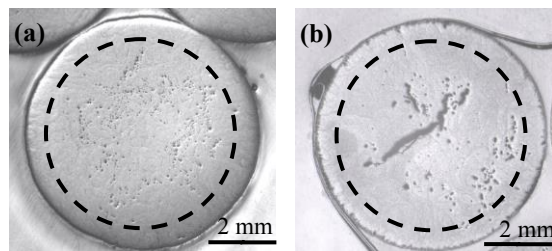


Figure 4. Micrographies de coupes transversales du jonc composite avant (a) et après 118 jours de vieillissement dans l'air à 200 °C (b). Grossissement $\times 10$

La matrice époxy-anhydride contient des groupes d'atomes particulièrement instables, susceptibles de se décomposer à haute température. La décomposition de certaines structures cycliques a déjà été observée, mais pour d'autres matrices thermostables de type polyimide (Hilaire, 1991). De même, la décomposition des

jonctions ester est connue depuis longtemps, en particulier dans les polyesters linéaires (Polh, 1951). Elle conduit à la formation de groupes acides terminaux qui peuvent à leur tour se condenser (Nait-Ali *et al.*, 2011). L'existence de ces trois réactions a été vérifiée avec succès par spectrométrie de masse haute résolution à 220 et 240 °C sous azote. On détecte bien la présence des trois principaux produits volatils générés par chacune de ces réactions. Il s'agit respectivement d'anhydride cyclique et d'eau pour les deux dernières réactions.

On soupçonne que les microcavités se forment lorsque la concentration en fragments moléculaires devient supérieure à leur seuil de solubilité dans la matrice époxy. Il s'agirait donc de microcavités de gaz piégé dans le cœur du jonc. Cette hypothèse est confirmée par la présence d'une couche superficielle non poreuse d'environ 1,1 mm d'épaisseur sur toute la périphérie du jonc (figure 4). En effet, plaçons-nous dans le cadre de l'hypothèse d'état stationnaire (*i.e.* à faible conversion du processus de thermolyse). La production de fragments moléculaires dans la matrice époxy suit alors une cinétique d'ordre 0. Autrement dit, la concentration en fragments moléculaires C augmente linéairement avec le temps d'exposition :

$$C = v \times t \quad (1)$$

où v est la vitesse stationnaire de production des fragments moléculaires. La cavitation se produit quand C atteint le seuil de solubilité C_C , *i.e.* au temps :

$$t_C = C_C / v \quad (2)$$

Supposons maintenant que la diffusion des fragments moléculaires obéit à la seconde loi de Fick. La distance radiale parcourue ℓ est alors proportionnelle à la racine carrée du temps de diffusion t_D . Autrement dit :

$$t_D = \ell^2 / D \quad (3)$$

où D est le coefficient de diffusion des fragments moléculaires dans la direction radiale du jonc. On voit que t_D augmente rapidement avec ℓ . On peut distinguer deux régions :

– loin de la surface du jonc, le temps de diffusion est très long devant le temps de cavitation : $t_D \gg t_C$. Les fragments moléculaires s'accumulent dans le cœur du jonc et conduisent à la formation de microcavités de gaz ;

– à proximité de la surface du jonc, le temps de diffusion est très court devant le temps de cavitation : $t_D \ll t_C$. L'intégralité des fragments moléculaires migrent rapidement (dès leur formation) jusqu'à la surface du jonc où ils s'évacuent par évaporation.

L'expression de l'épaisseur de la couche non poreuse ℓ_C est obtenue en égalisant les temps de cavitation et de diffusion :

$$\ell = \ell_C \quad \text{quand } t_D = t_C \quad \Rightarrow \quad \ell_C = \left(\frac{D \times C_C}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Le nombre et la taille des microcavités augmentent au cours du temps. Quand elles sont suffisamment proches les unes des autres dans la direction transverse aux fibres, elles coalescent pour former de larges fissures apparentes (figure 5). Un agrandissement de ces fissures confirme qu'elles sont constituées de microcavités juxtaposées les unes contre les autres, comme un collier de perles (figure 5a). Dans certains cas, on observe aussi la présence de fines microfissures reliant deux microcavités voisines, ce qui n'est pas étonnant car les microcavités sont aussi des zones de concentration de contraintes (figure 5b). Les microcavités et les larges fissures apparentes ne contiennent pas seulement des molécules de gaz. Elles contiennent aussi des fibres de carbone complètement désolidarisées de la structure composite, qui ne remplissent alors plus leur fonction de renfort mécanique.

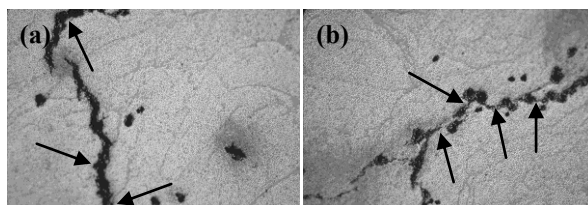


Figure 5. Agrandissement de quelques larges fissures apparentes formées dans la direction transverse aux fibres après 20 jours de vieillissement dans l'air à 200 °C. Grossissement $\times 100$. Mise en évidence de la coalescence de microcavités (a) et de la formation de fines microfissures reliant des microcavités voisines (b)

A plus long terme, une couche superficielle oxydée apparaît clairement sur toute la périphérie du jonc. Cette couche apparaît nettement plus pâle que le reste du jonc sur les micrographies (figure 6). Son épaisseur est largement inférieure à la demi-épaisseur de la couche non poreuse puisqu'elle ne dépasse jamais 400 μm dans l'air entre 160 et 220 °C. Elle reste donc confinée dans la couche non poreuse et n'interfère pas avec l'endommagement généré par thermolyse.

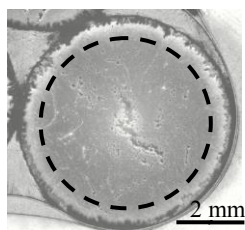


Figure 6. Micrographie d'une coupe transversale du jonc composite après 355 jours de vieillissement dans l'air à 180 °C

3.2. Cinétique d'endommagement

Le taux de porosité X_p a été déterminé par le logiciel d'analyse d'images ImageJ. L'évolution de X_p dans l'air entre 160 et 220 °C est présentée sur la figure 7. On distingue clairement deux régimes cinétiques successifs :

- tout d'abord, une pseudo-période d'induction pendant laquelle l'évolution de X_p avec le temps d'exposition est si faible qu'il peut être considéré constant et égal à sa valeur initiale $X_{p0} = 0,7\%$;
- ensuite, une brutale auto-accélération lorsque X_p atteint une valeur critique X_{pc} de l'ordre de $3,2 \pm 0,6\%$. C'est au voisinage de cette valeur que se forment les premières larges fissures apparentes par coalescence des microcavités dans la direction transverse aux fibres.

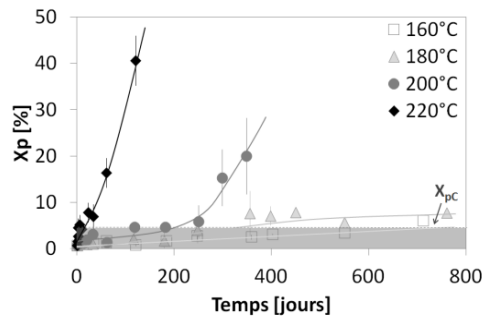


Figure 7. Évolution du taux de porosité X_p dans l'air entre 160 et 220 °C

La longueur de la période d'induction t_i , ainsi que la vitesse maximale de génération et croissance des microcavités v_{max} , sont des fonctions croissantes de la température. Leurs ordres de grandeur respectifs dans l'air entre 160 et 220 °C sont donnés, à titre indicatif, au tableau 2.

Tableau 2. Ordres de grandeur de la période d'induction t_i et la vitesse maximale de génération et croissance des microcavités v_{max} dans l'air entre 160 et 220 °C

Température (°C)	160	180	200	220
t_i (jours)	> 700	> 700	225	25
v_{max} (%·jour ⁻¹)	–	–	0,18	0,39

3.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Des exemples de courbes contrainte-déplacement, déterminées par flexion trois points avant et après vieillissement du jonc dans l'air à 220 °C, sont présentés sur la figure 8. Dans tous les cas, le jonc présente un comportement de type fragile, c'est-à-dire qu'il rompt sans aucune déformation plastique apparente. De plus, la thermolyse entraîne une diminution des propriétés élastiques et à rupture du jonc.

Par la suite, une attention particulière a été portée à l'évolution de deux grandeurs mécaniques avec le temps d'exposition : le module d'élasticité E et la contrainte à rupture en flexion σ_R . Pour établir une relation entre l'endommagement généré par thermolyse dans le cœur du jonc et ces deux propriétés, on s'est efforcé de rechercher des critères d'endommagement qui restent relativement simples d'emploi, mais aussi faciles d'accès par l'expérience.

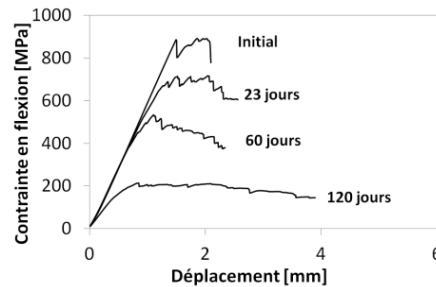


Figure 8. Exemples de courbes contrainte-déplacement en flexion trois points avant et après 23, 60 et 120 jours de vieillissement du jonc dans l'air à 220 °C

Pour faciliter cette recherche, deux hypothèses ont été émises :

i) On a supposé que l'ensemble des microcavités et des larges fissures apparentes peut être concentré en un disque au centre du jonc, de façon à constituer un endommagement unique et équivalent (figure 9).

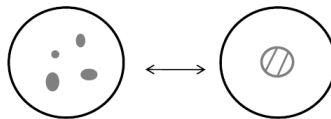


Figure 9. Schématisation d'une coupe transversale du jonc après vieillissement. Définition d'un endommagement unique et équivalent au centre du jonc

ii) De plus, comme les microcavités forment de longs microcanaux parallèles aux fibres, on a choisi comme endommagement équivalent, un trou cylindrique continu

sur toute la longueur du jonc. Autrement dit, on a supposé que le jonc vieilli est équivalent à un tube de diamètre intérieur r_p et diamètre extérieur r .

En partant de ces deux hypothèses on a pu relier la taille r_p de l'endommagement au taux de porosité X_p . En effet, on sait que la surface totale S et la surface de la zone endommagée S_p de la coupe transversale du jonc s'écrivent :

$$S = \pi r^2 \quad \text{et} \quad S_p = \pi r_p^2 \quad (5)$$

Sachant aussi que X_p s'écrit :
$$X_p = S_p / S = (r_p / r)^2 \quad (6)$$

il vient finalement :
$$r_p = r \times X_p^{1/2} \quad (7)$$

Pour établir une relation entre le taux de porosité X_p et les propriétés mécaniques du jonc, une dernière hypothèse a été émise :

iii) On a considéré que le jonc composite était un milieu homogène et isotrope transverse. Ainsi, dans le cas d'une flexion plane simple, les contraintes se réduisent essentiellement à des contraintes normales σ_x puisque les contraintes de cisaillement τ_{xy} sont négligeables. Elles sont nulles au niveau de la fibre neutre et maximales dans les couches superficielles du jonc. De plus, si le matériau possède les mêmes propriétés élastiques en traction et en compression, la loi de Hooke peut alors être utilisée (figure 10). Ce type de simplifications est tout à fait courant, même pour les matériaux composites unidirectionnels (Deriquehem, 2009).

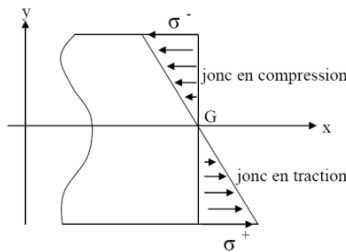


Figure 10. Contrainte normale σ_x en un point de la section droite du jonc

Dans ces conditions, on s'attend à ce que les fissures s'amorcent (sur la surface interne) et se propagent dans la paroi inférieure sollicitée en traction pour entraîner la rupture du jonc, comme schématisé sur la figure 11.

C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. Pendant l'essai de flexion, les fissures s'amorcent dans la partie inférieure du jonc sollicité en traction, probablement dans les régions les plus peuplées en microcavités (qui constituent alors des zones de concentration de contraintes). Ces fissures se propagent ensuite

dans la matrice et les interfaces fibre/matrice dans la direction transverse aux fibres, désolidarisant localement ces dernières les unes des autres. En fin d'essai, les fibres se plient sans se rompre sous l'effet du chargement mécanique (figure 12).

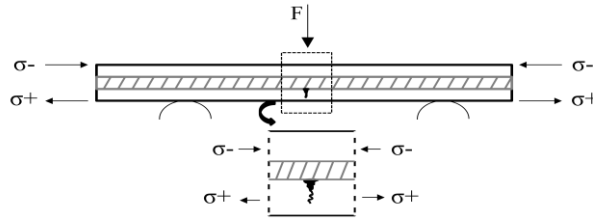


Figure 11. Schématisation de la propagation des fissures dans la paroi inférieure du jonc vieilli lors d'un essai de flexion 3 points

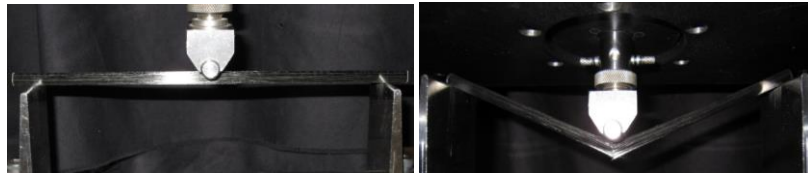


Figure 12. Jonc composite au début (a) et à la fin d'un essai de flexion 3 points (b)

Pour relier le module d'élasticité E au taux de porosité X_p , on est donc parti de la loi de Hooke. Suite à l'hypothèse (iii), elle s'écrit :

$$\sigma_x = E\varepsilon_x = Ey / \rho \quad (8)$$

où σ_x est la contrainte normale en un point de la section droite considérée, y est la distance entre ce point et le plan moyen passant par G (figure 9), et ρ est une rotation unitaire de la section droite.

La contrainte globale σ produite par le moment fléchissant M s'obtient en faisant la somme des moments par rapport à l'axe neutre de la section droite, d'où :

$$M = \int_S (\sigma_x dS) dy = \frac{E}{\rho} \int_S y^2 dS = \frac{EI_{Gz}}{\rho} \quad (9)$$

où I_{Gz} est le moment quadratique de la section droite par rapport à l'axe (Gz) :

$$I_{Gz} = \int_S y^2 dS \quad (10)$$

Si le jonc était exempt de toute microcavité ($X_p = 0$), il présenterait un module d'élasticité E_0 et les moments quadratique et fléchissant s'écriraient :

$$I_{Gz} = \frac{\pi r^4}{4} \quad \text{et} \quad M = \frac{E\pi r^4}{4\rho} \quad (11)$$

Malheureusement, le jonc est déjà endommagé en sortie de fabrication et cet endommagement ne cesse d'augmenter au cours du vieillissement. Le module d'élasticité apparent du jonc E est donc une fonction décroissante de la taille r_p de l'endommagement. Les moments quadratique et fléchissant s'écrivent :

$$I_{Gz} = \frac{\pi(r^4 - r_p^4)}{4} \quad \text{et} \quad M = \frac{E_0\pi(r^4 - r_p^4)}{4\rho} \quad (12)$$

En égalisant les équations (11) et (12) du moment fléchissant, il vient :

$$E = E_0 \frac{r^4 - r_p^4}{r^4} \quad \Rightarrow \quad E = E_0(1 - X_p^2) \quad (13)$$

D'après cette dernière équation, si le module local E_0 n'est pas affecté par la thermolyse (*i.e.* reste constant pendant toute la durée de l'exposition), le module global E sera une fonction linéaire et décroissante de X_p^2 de pente -1. C'est bien ce qui est observé expérimentalement. Les valeurs de E déterminées après différentes durées d'exposition du jonc dans l'air entre 160 et 220 °C ont été portées en fonction de X_p sur la figure 13. L'ensemble des données expérimentales se placent effectivement autour d'une courbe parabolique maîtresse. La pente ou l'ordonnée à l'origine de cette parabole donne accès au module d'élasticité E_0 du jonc non endommagé : $E_0 = 96,0 \pm 4,0$ GPa.

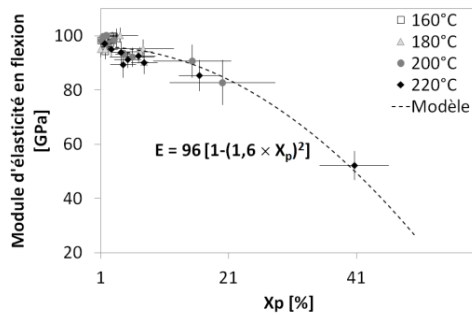


Figure 13. Variation du module d'élasticité en flexion E avec le taux de porosité X_p dans l'air entre 160 et 220 °C

Pour relier la contrainte à la rupture σ_R au taux de porosité X_p , on a utilisé les concepts de la mécanique linéaire de la rupture. D'après la théorie de Griffith (Griffith, 1920), quand un matériau présente un comportement de type fragile, il existe une relation entre la contrainte à la rupture σ_R , l'énergie γ nécessaire pour l'ouverture d'une fissure en mode I et la taille r_p de l'endommagement :

$$\sigma_R = \left(\frac{2\gamma E_0}{\pi r_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Cette équation prédit que, pour une énergie d'ouverture γ donnée, σ_R va diminuer dès qu'un endommagement de taille supérieure à une valeur critique r_{pC} apparaîtra au centre du jonc. Si γ n'est pas affectée par la thermolyse (*i.e.* reste constante pendant toute la durée de l'exposition), l'équation (14) peut alors être réécrite sous la forme simplifiée :

$$\sigma_R = K \times r_p^{-1/2} \quad (15)$$

où K est une grandeur intrinsèque au matériau :

$$K = \left(\frac{2\gamma E_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

L'introduction de l'équation (7) dans l'équation (15) conduit finalement à :

$$\sigma_R = K r^{-1/2} X_p^{-1/4} \quad (17)$$

A ce stade, il est important de signaler que les équations (14), (15) et (17) ne sont valides que pour des endommagements de petite taille (devant le rayon du jonc), *i.e.* pour de très faibles taux de porosité. A titre indicatif, un domaine de validité raisonnable serait : $0 < r_p < 0,2 \times r$. Il correspondrait à : $X_{pC} < X_p < 4 \%$.

D'après l'équation (17), σ_R serait une fonction linéaire croissante de $X_p^{-1/4}$ de pente $-(K \times r^{-1/2})$ lorsque le taux de porosité est supérieur à une valeur critique X_{pC} liée à r_{pC} par l'équation (7). C'est bien ce qui est observé expérimentalement. Les valeurs de σ_R déterminées après différentes durées d'exposition du jonc dans l'air entre 160 et 220 °C ont été portées en fonction de $X_p^{-1/4}$ sur la figure 14. Lorsque X_p est supérieur à une valeur critique $X_{pC} = 3,6 \pm 0,9 \%$, l'ensemble des données expérimentales se placent effectivement autour d'une droite maîtresse. La pente de cette droite donne accès à l'énergie d'ouverture de fissure γ dans le domaine de validité de l'équation (17) : $\gamma = 720 \text{ J.m}^{-2}$. Cette valeur est environ dix fois plus grande que celle d'une matrice époxy non renforcée (Trabelsi, 2006 ; Kinloch, 1985) utilisée en aéronautique ou isolation électrique. Ce résultat n'est pas étonnant car les fibres constituent de nombreux obstacles à la propagation des fissures dans la direction transverse. Néanmoins, il doit être confirmé expérimentalement.

A ce stade des investigations, on peut proposer une relation entre σ_R et $X_p^{-1/4}$ plus générale que l'équation (17). Cette relation peut s'écrire :

$$\sigma_R = a + b X_p^{-1/4} \quad (18)$$

où a et b sont deux constantes à déterminer graphiquement sur la figure 14.

Les constantes a et b doivent vérifier les conditions aux limites suivantes :

$$\sigma_R = 0 \text{ quand } X_p = 1 \quad \text{et} \quad \sigma_R = \sigma_{R0} \text{ quand } X_p < X_{pC} \quad (19)$$

$$i.e. \quad a = -b \quad \text{et} \quad a = \frac{\sigma_{R0}}{1 - X_{pC}^{-1/4}} \quad (20)$$

L'introduction de l'équation (20) dans l'équation (18) conduit finalement à la relation générale :

$$\sigma_R = \sigma_{R0} \frac{X_p^{-1/4} - 1}{X_{pC}^{-1/4} - 1} \quad (21)$$

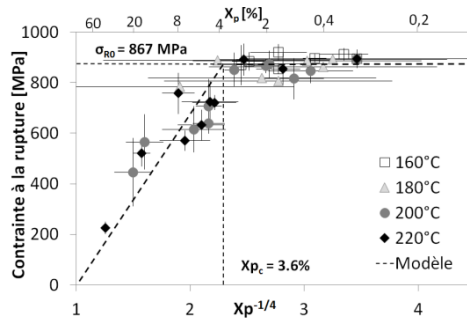


Figure 14. Variation de la contrainte à rupture en flexion σ_R en fonction de la racine quadratique du taux de porosité $X_p^{-1/4}$ dans l'air entre 160 et 220 °C

4. Conclusion et perspectives

Le vieillissement thermique d'un jonc en matériau composite carbone/époxy a été étudié dans l'air entre 160 et 220 °C. Le principal mode de dégradation est la thermolyse de la matrice époxy qui conduit à la formation de microcanaux parallèles aux fibres dans les régions les plus riches en matrice du cœur du jonc. Les premières microcavités se forment dès les dernières étapes de fabrication du jonc à 220 °C. Après une pseudo-période d'induction, pendant laquelle le nombre et la taille de ces microcavités évoluent très lentement, elles se multiplient et coalescent dans la

direction transverse aux fibres pour former de larges fissures apparentes. Le taux de porosité passe successivement de 0,7 à 3,2 % entre le début et la fin de la période d'induction, mais peut atteindre plus de 20 % après seulement quelques centaines d'heures d'exposition entre 160 et 220 °C. Les microcavités conduisent à une chute progressive du module d'élasticité en flexion et, quand le taux de porosité atteint une valeur critique de l'ordre de 3,6 %, à une chute catastrophique de la contrainte à rupture en flexion. En posant plusieurs hypothèses simplificatrices, il a été possible d'établir des relations relativement simples entre ces deux propriétés mécaniques et des critères d'endommagement dérivés du taux de porosité. La validité de ces relations a été vérifiée avec succès expérimentalement.

A ce stade des investigations, plusieurs interrogations subsistent. Elles sont liées aux hypothèses précédentes. Tout d'abord, il est apparu judicieux de considérer le matériau composite comme un milieu homogène et isotrope transverse. Mais, comment justifier ce choix ? Ensuite, il est apparu judicieux de concentrer l'ensemble des porosités au centre du jonc de manière à constituer un endommagement unique et équivalent. Mais, comment justifier la forme géométrique de l'endommagement ? La forme cylindrique est-elle vraiment la mieux adaptée ? Enfin, il est apparu pertinent de choisir le taux de porosité comme critère d'endommagement. Mais, s'agit-il vraiment d'une grandeur intrinsèque du matériau ? Ne dépend-elle pas du rayon du jonc comme le suggère l'équation (7) ? Pour répondre à l'ensemble de ces questions, des campagnes d'essais complémentaires sont en cours au laboratoire. Une fois que son choix aura été complètement justifié, le critère de fin de vie pourra être introduit dans des modèles de comportement mécanique des structures en matériau composite pour prédire la durée de vie du jonc en conditions de service.

Bibliographie

- Barjasteh E., Bosze E.J., Tsai Y.I., Nutt S.R. (2011). Effect of filler on thermal aging of composites for next-generation power lines. *Composites, Part A*, vol. 42, p. 1873-1882.
- Barjasteh E., Bosze E.J., Tsai Y.I., Nutt S.R. (2009). Thermal aging of fiberglass/carbon-fiber hybrid composites. *Composites, Part A*, vol. 40, p. 2038-2045.
- Colin X., Teyssèdre G., Fois M. (2011). Ageing and degradation of multiphase polymer systems. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, p. 797-841.
- Colin X. (2000). *Modélisation cinétique de thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris.
- Deriquehem B. (2009). *Pratique des plastiques et composites*. Dunod, Paris.
- Griffith A.A. (1920). The phenomena of rupture and flows in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, vol. 221, p. 163-198.

- Hilaire B. (1991). *Etude du vieillissement thermique d'une résine polyamide thermostable : l'IP 960*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris.
- Kinloch A.J. (1985). Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers. *Advances in Polymer Science*, vol. 72, p. 45-67.
- Nait-Ali L.K., Colin X., Bergeret A. (2011). Kinetic analysis and modeling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n° 2, p. 236-246.
- Pohl H. (1951). The thermal degradation of polyesters. *Journal of American Chemical Society*, vol. 73, n° 12, p. 5660-5661.
- Trabelsi W. (2006). *Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris.