



Caractérisation des couplages aéro-thermo-mécaniques lors d'un vieillissement par thermo-oxydation de composites à matrice polymère soumis à un écoulement rapide et chauffé

Aurélien Doriat

► To cite this version:

Aurélien Doriat. Caractérisation des couplages aéro-thermo-mécaniques lors d'un vieillissement par thermo-oxydation de composites à matrice polymère soumis à un écoulement rapide et chauffé. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2024. Français. NNT : 2024ESMA0018 . tel-04833261

HAL Id: tel-04833261

<https://theses.hal.science/tel-04833261v1>

Submitted on 12 Dec 2024

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.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National - Arrêté du 25 Mai 2016 modifié par l'arrêté du 26 août 2022)

École Doctorale :

Mathématiques, Informatique, Matériaux, Mécanique, Energétique (MIMME)

Secteur de Recherche :

Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par

Aurélien DORIAT

Caractérisation des couplages aéro-thermo-mécaniques lors d'un vieillissement par thermo-oxydation de composites à matrice polymère soumis à un écoulement rapide et chauffé.

Directeur de thèse : **Marco GIGLIOTTI**

Co-directrice de thèse : **Marianne BERINGHIER**

Encadrant : **Gildas LALIZEL**

Soutenance envisagée le 29 novembre 2024 devant la Commission d'Examen

- JURY -

| | | |
|------------------------|--|-------------|
| Frédéric JACQUEMIN | Professeur, Université de Nantes | Rapporteur |
| Angela VINCENTI | Professeure, Sorbonne Université | Rapportrice |
| Xavier COLIN | Professeur, ENSAM Paris | Examinateur |
| Matteo MINERVINO | Ingénieur-Docteur, Safran Aircraft Engine | Examinateur |
| Béatrice PATTE-ROULAND | Professeure, Université de Rouen Normandie | Examinateur |
| Marco GIGLIOTTI | Professeur, Université de Pise | Examinateur |
| Marianne BERINGHIER | Enseignante-Chercheuse HDR, ENSAM Angers | Examinateur |
| Gildas LALIZEL | Maître de conférences, ISAE-ENSMA | Examinateur |
| Patrick BERTERETCHE | Ingénieur de recherche, CNRS | Invité |

À mes parents
À MHS

Oublie pas que t'as aucune chance
mais on sait jamais, sur un malentendu,
ça peut marcher !

Étienne Barraud

Remerciements

This work was supported by the French government program "Investissements d'Avenir" (EUR INTREE, reference ANR-18-EURE-0010)

This work pertains to the French government program "Investissements d'Avenir" (LABEX INTERACTIFS, reference ANR-11-LABX-0017-01).

This work was supported by Safran Aircraft Engines (under contract YQ00-736356194-439).

Tout d'abord, je souhaiterais remercier le jury pour ces échanges intéressants et constructifs autour de ce travail. Nos échanges lors des questions m'ont permis de prendre du recul sur certains aspects et d'apprendre encore plus sur mon sujet.

Autre aspect important de la thèse, l'encadrement, sujet de nombreuses discussions entre doctorants. Sur ce point, je m'estime très chanceux. Vous avez été nombreux, chacun avec vos casquettes, mais ce fut un plaisir de travailler à vos côtés ! Je vous remercie de m'avoir laissé une grande liberté scientifique, mais aussi dans mon loisir. Le planeur est très chronophage, mais grâce à votre souplesse, j'ai pu continuer à m'investir et m'épanouir dedans. Je vous dois un peu cette sélection en Équipe de France. Marco, tu as toujours su être disponible et présent lorsque j'avais des doutes ou que j'étais perdu. Ton optimisme a été très appréciable. Je te souhaite beaucoup d'épanouissement dans ta nouvelle vie à Pise. Marianne, très attentionnée, toujours présente, impliquée et qui manie la plume avec maestria. Merci de tes relectures attentives et des moments passés à travailler ensemble. J'espère que ta nouvelle vie angevine te ravira. Gildas, je ne sais pas par où commencer. Cela fait 7 ans que l'on se côtoie et travaille ensemble. Tu m'as donné le goût de la recherche. Je garderai de toi l'exigence, le souci du détail, la rigueur, tu m'as aidé à me façonner et inspiré tant par ton savoir-faire et savoir-être. Les bisous à Ève. Eva, toi qui as boudé sur ton ventre les financiers pour les cookies, je te souhaite de profiter de ta nouvelle vie de retraité pleine d'activité, d'émerveillement et de nuages. Patrick, bien que nous ne soyons pas toujours d'accord sur les conclusions, nos longues discussions ont permis d'avancer et d'approfondir certains aspects. L'échec n'est pas une option, n'est-ce pas Florian ? Félicitations pour ton HDR, et merci pour toutes ces discussions, ces échanges, le temps passé ensemble, ou les « vendredi c'est fermi », Moe's, ... !

Cette thèse n'existerait pas sans les indispensables : Amélie pour la microscopie, l'indentation ou la tomo. Médé, pour les enceintes de vieillissement et les batailles sur la piste de karting. Hervé, Bastien, quelle équipe de choc, toujours avec de bonnes idées pour améliorer et donner forme aux idées. Tous les gars de Prométhée qui font en sorte que la soufflerie tourne des jours entiers : Thomas, Nicolas, Romain, Romain, Dominique, Redouane, Kevin. Un gros merci à toutes les gestionnaires qui nous rendent la vie facile et agréable : Catherine, Hélène, Karine, Valérie, Françine.

Thomas, j'ai hésité à lancer ce stage, mais finalement, j'aurais regretté de ne pas le faire. Merci pour ton aide précieuse sur tous les résultats composites de cette thèse et j'espère que ça t'aura donné le goût de la recherche et l'envie de faire une thèse.

J'aimerais aussi remercier les personnes avec qui je n'ai pas travaillé directement mais qui ont rendu ce passage au labo fort sympathique : Vincent, Étienne, Olga, Jacques, Guillaume, Laurence ...

Julien, Hammouda, deux ans à partager le bureau, à se supporter tous les jours, à s'écouter râler ou à rire ensemble. Hammouda, bon courage pour la fin de ta thèse, ne lâche pas, ça finira par converger, garde la pêche.

Jérémy, Florian, à tous ces moments passés ensemble, l'histoire retiendra surtout *las latinas* de Madrid et JFK. Plein de bons moments et de rencontres en conférence, à Nantes ou à Palerme encore ... Pierre, sans rancune, les gouttes se séparent du feu de Dieu. Biche qui roule n'amasse pas rouille, quelle résilience. Bebou, stp j'ai besoin d'une idée happening. Antoine, l'homme

dresseur de Pokémons, en forme, toujours partant pour une bière et écouter des histoires farfelues. Mickaël, fais-toi confiance car tu es une machine. To almost the smillest people in the lab, Momo. Lucas, Lucas, félicitations Messieurs les docteurs ! C'était sympa de partager ces émotions en même temps. Aux docteur.e.s, Corentin, Laurane. Bon courage à tous les autres doctorants pour la fin de thèse Antoine, Antoine, Benjamin, Mitia, Louane et les postdoc Julien, Abdessamad. J'ai une théorie, on oublie toujours des gens dans les remerciements¹. Manu, ni binôme de TP, ni vraiment de thèse, mais d'amitié. On a partagé plein de bonnes choses et il en reste beaucoup ! François, je ne sais toujours pas à quoi ça sert de faire une thèse mais c'était bien. On va chasser le lynx quand tu veux. Étienne, tu as fini ta thèse trop tôt, le Moe's a perdu deux bons clients. Toujours là dans les moments de doute, un coach aux mots doux infaillibles. Alice, l'une de mes plus belles rencontres de ces dernières années, tant de soirées et de moments inoubliables : une belle récréation. Chloé, tout a commencé près du feu, puis la suite fut encore plus étincelante. Tu m'as fait grandir et quel honneur d'être un de tes amis.

À tous les gens du club de planeur, vous ne lirez sûrement jamais ça, mais quel plaisir c'était de venir se changer les idées, au sol ou en vol.

J'aimerais m'autoféliciter de ma réussite, non pas dans un élan de narcissisme mais simplement car on ne doit sa réussite avant tout à soi-même. Un merci spécial à mes parents, pour tout le "soutien moral" et toutes ces soirées passées à me faire faire mes devoirs, comme quoi ça paie. Premiers supporters qui ont toujours cru en moi-même quand je n'étais pas le cheval de course le plus affûté. Celle qui compte le plus pour finir, Ludivine, merci.

1. Merci Nico, à très vite pour le lâcher.

Nomenclature

Abréviations

| | |
|------|--|
| BATH | Banc AéroTHERmique (soufflerie) |
| CMO | Composite à Matrice Organique |
| DFA | <i>Diamond Function Area</i> (Fonction d'aire, indentation) |
| DLO | <i>Diffusion Limited Oxidation</i> (Oxydation Limitée par la Diffusion) |
| DMA | <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> (Analyse Mécanique Dynamique) |
| MAE | <i>Mean Absolute Error</i> (Erreur Absolue Moyenne) |
| MAPE | <i>Mean Absolute Percentage Error</i> (Erreur Absolue Moyenne en Pourcent) |
| EIT | Module élastique d'indentation à la décharge |
| PINN | <i>Physics-Informed Neural Networks</i> (Réseaux de neurones informés par la physique) |
| RANS | <i>Reynolds Average Navier-Stokes</i> |
| FTIR | <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (Spectroscopie IR à transformée de Fourier) |

Notations liées à la chimie

| | |
|----------------|--------------------------|
| v | Brin élastiquement actif |
| Q | Consommation d'oxygène |
| k_i | Constante de réaction |
| s | Coupure de chaîne |
| $POOH$ | Hydroperoxyde |
| O_2 | Oxygène |
| P^\bullet | Radical libre alkyle |
| PO_2^\bullet | Radical libre peroxyde |
| PH | Site d'oxydation |
| S_{O_2} | Solubilité de l'oxygène |
| γ_i | Rendement des réactions |
| E_a | Énergie d'activation |

Notations liées au réseau de neurones

| | |
|------------|-------------------------------------|
| f | Fonction d'activation |
| $Loss$ | Fonction de perte |
| $tanh$ | Fonction tangente hyperbolique |
| $ReLU$ | Fonction Unité Linéaire Rectifiée |
| β_i | Pondération de la fonction de perte |
| a_i, b_i | Poids entraînables |
| θ_i | Valeur de sortie d'un neurone |
| X | Vecteur d'entrée |
| α | Vitesse d'apprentissage |

Notations liées au fluide

| | |
|----------|---|
| C_f | Coefficient de frottement |
| R | Constante des gaz parfait |
| C | Concentration |
| τ_w | Contrainte de cisaillement |
| Y^+ | Distance à la paroi adimensionnée |
| Ma | Nombre de Mach |
| Re | Nombre de Reynolds |
| Re_x | Nombre de Reynolds depuis la distance x |
| P | Pression |
| P_t | Pression totale |
| T | Température |
| T_t | Température totale |
| U | Vitesse |
| u^+ | Vitesse adimensionnée |
| u_* | Vitesse de frottement |

Notations liées au solide

| | |
|-------------------|------------------------------------|
| a_i | Activité de l'espèce i |
| C_p | Capacité massique |
| ν | Coefficient de Poisson |
| λ | Conductivité thermique |
| ΔE_{ab}^* | Différence de couleur |
| L_{ox} | Épaisseur de couche oxydée |
| G | Énergie libre de Gibbs |
| a, a_T, a_P | Facteur d'accélération |
| F | Force |
| x_i | Fraction molaire de l'espèce i |
| ρ | Masse volumique |
| EIT | Module élastique d'indentation |
| E' | Module de stockage |
| E'' | Module de perte |
| E | Module de Young |
| μ_i | Potentiel chimique de l'espèce i |
| h | Profondeur de pénétration |
| N_i | Quantité totale de l'espèce i |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| T_β | Température de transition β |

Sommaire

| | |
|--|------------|
| Remerciements | I |
| Nomenclature | V |
| Sommaire | VII |
| 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Effet qualitatif de l'écoulement sur la thermo-oxydation des composites | 3 |
| 1.2 Présentation de la problématique et de la démarche de résolution | 5 |
| 2 État de l'art | 9 |
| 2.1 Couplage fluide-matériau | 11 |
| 2.1.1 Exemples de couplages entre fluide et matériau | 11 |
| 2.1.2 Régime d'écoulement et compressibilité | 12 |
| 2.1.3 Couche limite, transfert de chaleur et de masse à l'interface | 13 |
| 2.1.4 Conditions aux limites pour la thermo-oxydation | 16 |
| 2.2 Étude bibliographique du vieillissement d'un polymère | 18 |
| 2.3 Étude de l'effet de l'oxydation sur le polymère | 20 |
| 2.3.1 Le phénomène d'anti-plastification | 20 |
| 2.3.2 Effet de la mobilité moléculaire sur les propriétés mécaniques du polymère | 22 |
| 2.3.3 Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques . . . | 22 |
| 2.3.4 Compréhension chimique du jaunissement du composite en fonction de l'oxydation | 23 |
| 2.3.5 Oxydation limitée par la diffusion (DLO) | 27 |
| 2.3.6 Étude de la fissuration d'un polymère oxydé | 28 |
| 2.4 Caractérisation expérimentale de l'oxydation | 29 |
| 2.4.1 Techniques de mesure des propriétés mécaniques | 29 |
| 2.4.1.1 Des caractérisations mécaniques possibles | 29 |
| 2.4.1.2 Mesure locale des propriétés mécaniques par indentation | 29 |
| 2.4.2 Mesure des modifications chimiques par spectrométrie | 31 |
| 2.4.3 Mesure du jaunissement par colorimétrie | 32 |
| 2.4.3.1 Spectrométrie UV-visible | 32 |
| 2.4.3.2 Mesure de différence de couleur | 32 |
| 2.5 Effet de l'environnement de vieillissement | 34 |
| 2.5.1 Effet de la température sur la thermo-oxydation | 34 |
| 2.5.2 Effet de la pression sur la thermo-oxydation | 35 |
| 2.5.3 Effet des contraintes sur la thermo-oxydation | 35 |
| 2.5.4 Limites de la transposition des essais accélérés aux conditions réelles . | 35 |
| 2.6 Modélisation de l'oxydation | 38 |
| 2.6.1 Modèles empiriques | 38 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.6.2 | Modélisation phénoménologique | 38 |
| 2.6.3 | Modélisation à trois zones | 39 |
| 2.6.4 | Modèle mécanistique | 39 |
| 2.6.4.1 | Description du modèle mécanistique | 40 |
| 2.6.4.2 | Cinétique du modèle mécanistique | 43 |
| 2.6.4.3 | Résolution analytique du modèle mécanistique | 46 |
| 2.6.5 | Couplage entre modèle chimique et propriétés mécaniques | 48 |
| 2.6.5.1 | Approche chimique | 48 |
| 2.6.5.2 | Corrélation entre la chimie et les propriétés mécaniques | 49 |
| 2.6.5.3 | Approche thermodynamique | 50 |
| 2.6.5.4 | Approche par réseaux de neurones | 51 |
| 3 | Matériaux et moyens expérimentaux | 53 |
| 3.1 | Choix du matériau | 55 |
| 3.2 | Conditions de vieillissement en four et en soufflerie | 56 |
| 3.2.1 | Vieillissement en four | 56 |
| 3.2.2 | Vieillissement en soufflerie | 57 |
| 3.2.2.1 | Veine d'essai pour le vieillissement des échantillons | 57 |
| 3.2.2.2 | Caractérisation aérothermique de la veine d'essai en température et pression | 58 |
| 3.2.2.3 | Simulation numérique RANS de l'écoulement et des champs de température | 64 |
| 3.3 | Techniques expérimentales de caractérisation de l'oxydation | 72 |
| 3.3.1 | Caractérisation par indentation | 72 |
| 3.3.1.1 | Préparation des échantillons | 72 |
| 3.3.1.2 | Paramètres d'essai d'indentation | 73 |
| 3.3.1.3 | Post-traitement d'un essai d'indentation | 74 |
| 3.3.2 | Caractérisation par microscopie : rugosité | 77 |
| 3.3.3 | Caractérisation de l'avancement de l'oxydation par colorimétrie | 78 |
| 3.3.3.1 | Spectrométrie UV-Visible | 78 |
| 3.3.3.2 | Déférence de couleur ΔE_{ab}^* et temps équivalent t^* sur un polymère | 79 |
| 3.3.3.3 | Application aux composites | 89 |
| 4 | Étude expérimentale des échantillons vieillis en four et en soufflerie | 93 |
| 4.1 | Mesures sur des échantillons d'époxy vieillis en four | 95 |
| 4.1.1 | Caractérisation par indentation des échantillons vieillis en four | 95 |
| 4.1.2 | Caractérisation par colorimétrie des échantillons vieillis en four | 98 |
| 4.1.3 | Caractérisation de la rugosité avec le vieillissement | 100 |
| 4.2 | Mesures sur des échantillons vieillis en soufflerie | 101 |
| 4.2.1 | Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par indentation | 101 |
| 4.2.2 | Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par colorimétrie | 102 |
| 4.2.3 | Effet de l'écoulement sur la rugosité de l'échantillon | 104 |
| 4.3 | Extension aux composites de l'étude du vieillissement en soufflerie | 105 |
| 4.3.1 | Vieillissement en four et fissuration | 105 |
| 4.3.2 | Vieillissement des composites en soufflerie | 106 |
| 4.4 | Discussion sur l'effet de l'écoulement sur la thermo-oxydation | 108 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.4.1 | Effet de la température et de la pression entre les environnements de vieillissement | 109 |
| 4.4.2 | Effet de la couche limite massique entre les environnements de vieillissement | 114 |
| 4.5 | Analyse d'échantillons vieillis de manière hétérogène en soufflerie | 116 |
| 5 | Modélisation de l'oxydation et du couplage chimico-mécanique | 119 |
| 5.1 | Implémentation et optimisation numérique du modèle mécanistique dans le cas de l'oxydation limitée par la diffusion (<i>Diffusion limited oxidation DLO</i>) | 120 |
| 5.2 | Couplage chimico-mécanique | 125 |
| 5.2.1 | Utilisation de corrélations empiriques | 125 |
| 5.2.1.1 | Corrélation avec une propriété mécanique | 125 |
| 5.2.1.2 | Corrélation avec le changement de couleur t^* | 127 |
| 5.2.2 | Utilisation d'un réseau de neurones | 128 |
| 5.2.2.1 | Hyperparamètres du réseau de neurones | 132 |
| 5.2.2.2 | Choix du réseau de neurones | 133 |
| 5.3 | Identification de la condition aux limites | 137 |
| 5.3.1 | Méthode d'identification de la condition aux limites | 137 |
| 5.3.2 | Validation de la méthode d'identification | 138 |
| 5.3.3 | Estimation de la quantité d'oxygène à l'interface en présence d'un écoulement | 141 |
| 5.4 | Prédiction des propriétés mécaniques | 142 |
| 6 | Conclusions et perspectives | 145 |
| 6.1 | Conclusion générale | 146 |
| 6.2 | Perspectives | 148 |
| A | Application numérique du modèle mécanistique après changement de variable | 151 |
| B | Évaluation l'apprentissage de l'équation de réaction de temps équivalent par PINN 3 | 153 |
| | Bibliographie | 155 |

CHAPITRE

1

Introduction

Dans le secteur aéronautique, où l'utilisation des matériaux composites connaît une expansion considérable, la problématique de leur dégradation est devenue un enjeu majeur afin de maîtriser la durée de vie des pièces. Exposés à des environnements particulièrement contraignants, ces matériaux exigent une étude approfondie de tous les paramètres affectant leur vieillissement. Ce chapitre introductif présente le contexte de l'étude ainsi que des exemples d'utilisation de composites, mettant en lumière l'importance d'examiner l'influence d'un écoulement d'air rapide et chaud sur le phénomène de thermo-oxydation d'un composite ou de sa matrice polymère. Ensuite, une description succincte de la couche limite dynamique et thermique permet de montrer les effets possibles de l'écoulement sur la thermo-oxydation. Enfin, la problématique sera énoncée ainsi que la stratégie de réponse proposée.

Sommaire

| | | |
|-----|---|---|
| 1.1 | Effet qualitatif de l'écoulement sur la thermo-oxydation des composites | 3 |
| 1.2 | Présentation de la problématique et de la démarche de résolution | 5 |

Les Composites à Matrice Organique (CMO) sont largement utilisés dans les structures aéronautiques froides. Dans les applications de moteurs aéronautiques, comme les pales de la soufflante, appelées aussi les aubes FAN, ces matériaux peuvent être soumis à des conditions environnementales particulièrement sévères. Ces matériaux sont l'addition de fibres de carbone dans une résine polymère (matrice), présentant de bonnes performances car ils présentent un bon compromis entre la masse et les propriétés mécaniques, qui les rendent très intéressants. Ils sont désormais introduits dans toutes les parties des avions et même dans les zones où les conditions environnementales sont très contraignantes et entraînent une dégradation plus rapide du matériau. Ces composites subissent alors un vieillissement dit environnemental (car affectés par le milieu environnant) qu'il est important de maîtriser pour prévoir plus précisément la fin de vie des pièces [Celina, 2013]. La matrice polymère du composite est dégradée en fonction de la durée d'exposition, par l'effet de l'humidité (absorption d'eau), le rayonnement UV (apport d'énergie aux liaisons chimiques) et la température (thermo-oxydation) [Shin et al., 2020].



Figure 1.1 – Aube FAN d'un moteur d'avion en composite.

Les matériaux composites des aubes FAN des turboréacteurs (figure 1.1) sont exposés à un écoulement chaud (de l'ordre de 100 °C) et rapide (proche de Mach 1). Jusqu'alors, toutes les études de vieillissement ont été réalisées dans des fours en air statique (voir partie 2.5) pour lesquels les effets de la température et de la pression sont bien compris [Tsotsis et al., 2001]. Cependant, la contribution des effets aérothermiques de l'écoulement sur le vieillissement est négligée car inconnue.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le vieillissement thermo-oxydant du polymère et du composite dans un environnement réaliste, proche des conditions d'usage, soit une pression comprise entre 1 bar et 2 bars, une vitesse d'écoulement proche de Mach 1 et une température autour de 150 °C. L'enjeu sera aussi de mettre en évidence les différents types de « couplages » existant entre le fluide et le matériau ainsi que les « couplages » entre les modifications chimiques du matériau et leurs impacts sur les propriétés mécaniques. Ces différents « couplages » sont détaillés ci-après.

1.1 Effet qualitatif de l'écoulement sur la thermo-oxydation des composites

La thermo-oxydation est la réaction et la diffusion d'atomes de dioxygène avec les chaînes de polymère. Deux paramètres prépondérants accélèrent le vieillissement dû à l'oxydation : la température qui pilote la cinétique des réactions chimiques et la quantité d'oxygène à l'interface entre le composite et l'environnement (oxygène disponible pour les réactions). La température du composite est fixée par les échanges thermiques à la paroi avec la température de l'environnement, et la condition aux limites d'oxygène à l'interface fluide/solide est fonction de l'environnement (pression et concentration d'oxygène dans l'air).

A priori, la présence d'un écoulement d'air pourrait influencer le vieillissement car sa viscosité entraîne l'apparition d'une couche limite à l'interface, représentée par un gradient de quantité de mouvement, qui est le siège de flux thermiques à travers l'interface (effet sur la température) et massiques (effet sur la quantité d'oxygène à l'interface). La vitesse du fluide est forcément nulle à la paroi alors que loin des parois, la vitesse est non nulle impliquant l'apparition d'une zone de gradient de vitesse, appelée couche limite dynamique ou aérodynamique. De la même manière, il existe une couche limite thermique (gradient de température à la paroi) et massique (gradient d'espèce à la paroi). L'épaisseur de couche limite dynamique augmente le long de la paroi par diffusion de la quantité de mouvement comme illustré sur la figure 1.2 : cette variation spatiale d'épaisseur de couche limite dans la direction de l'écoulement entraîne une variation spatiale du gradient de vitesse, de la température ou de la concentration à la paroi.

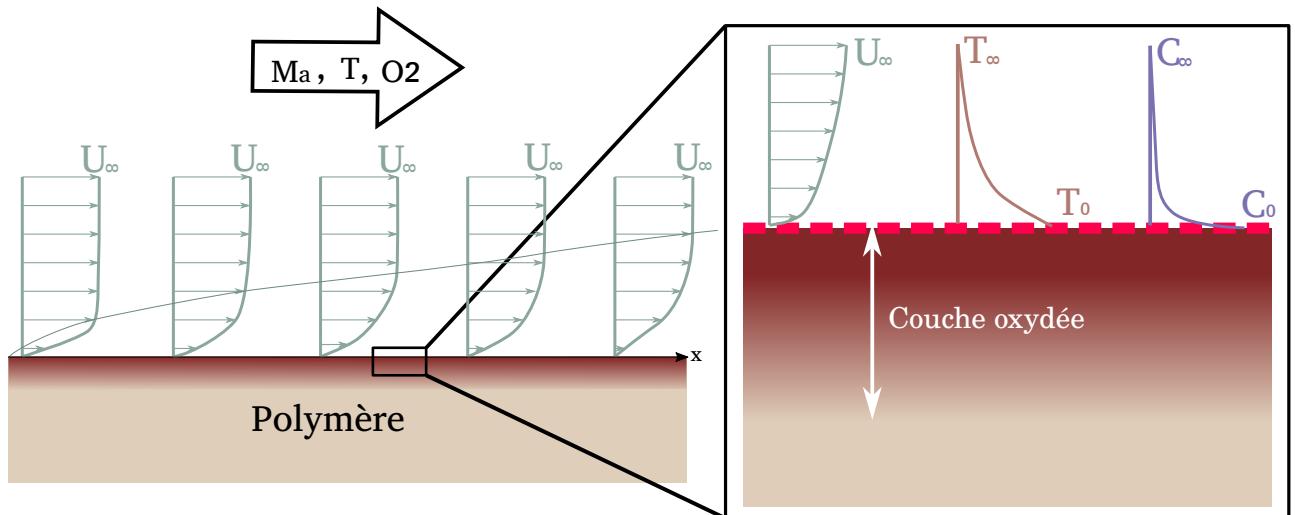


Figure 1.2 – Schéma des couches limites à l'interface fluide-matériau lors d'un vieillissement en présence d'un écoulement. À gauche, la couche limite aérodynamique s'épaissit le long de la paroi. À droite, les trois couches limites sont illustrées.

Ces couches limites, aérodynamiques, thermiques et massiques, imposent les conditions de vieillissement dans le cas d'un échantillon thermo-oxydé, en imposant respectivement les flux de chaleur et de masse.

- ▷ La couche limite aérodynamique est responsable des frottements en proche paroi. L'intensité du coefficient de frottement est proportionnelle au gradient de vitesse à la paroi. Ces frottements pourraient affecter la forme de l'interface ou l'état de surface de l'échantillon par des phénomènes d'érosion ou d'ablation (comme la rugosité) et cette forme modifiée pourrait affecter le profil de vitesse à la paroi. La vitesse d'écoulement sera de l'ordre de Mach égal à 0.9 au cours des essais pour être proche des conditions d'usage les plus sévères rencontrées par les composites utilisées en aéronautique.
- ▷ La couche limite thermique est créée par la différence de température entre la température statique au coeur de l'écoulement T_∞ et la température à la paroi T_0 définie comme la température de récupération. Cet écart de température entraîne une zone de gradient de température. Le flux thermique transmis par convection au solide est proportionnel à ce gradient de température. Ainsi, la température du matériau, donc la température de vieillissement n'est pas la température de l'écoulement, ce qui constitue le couplage « aéro-thermique ».
- ▷ De manière analogue à la température, la concentration d'oxygène à la paroi, C_0 , est inférieure à celle du coeur de l'écoulement C_∞ . Un « couplage aéro-chimique » pourrait avoir lieu sous forme d'un échange massique d'oxygène qui augmenterait la quantité d'oxygène disponible dans le matériau et donc accélérerait le processus de la thermo-oxydation.

Enfin, le champ de pression n'est plus homogène à l'interface entre le fluide et le matériau car la variation de vitesse de l'écoulement entraîne une variation de pression qui elle aussi pourrait modifier la quantité d'oxygène disponible pour l'oxydation. Il faut alors différencier l'apport de l'oxygène issu de la variation de pression et celui issu du gradient de concentration.

Pour toutes ces raisons et hypothèses présentées, il est alors important d'étudier l'influence de la température, la pression et le transfert de masse du fluide à l'interface pour comprendre l'influence de l'écoulement sur la thermo-oxydation. Ce problème est grandement couplé et le dispositif expérimental devra donc être adapté pour maîtriser les conditions de vieillissement caractérisées par des conditions variables de vitesse, de température et de pression.

Du côté matériau, la thermo-oxydation est la conséquence de la diffusion et de la réaction de l'oxygène dans le polymère. Ainsi, plus la quantité d'oxygène disponible à l'interface est importante et plus l'oxydation avancera vite dans le matériau. La réaction d'oxydation est toutefois limitée par la diffusion d'oxygène, et une couche oxydée apparaît en conséquence. En effet, la température induit une cinétique chimique dont la constante de temps est plus rapide que la constante de temps de diffusion, ainsi une couche oxydée apparaît.

Cette couche est le siège de modification des propriétés mécaniques et chimiques. Cette modification de propriétés mécaniques, en raison des modifications chimiques du composite, est la conséquence d'un « couplage » chimico-mécanique.

Finalement, la présence de l'écoulement implique un couplage aéro-thermo-chimique qu'il convient de comprendre en plus du couplage chimico-mécanique existant dans l'étude d'un vieillissement thermo-oxydant.

1.2 Présentation de la problématique et de la démarche de résolution

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons répondre à la question suivante : **quel est l'effet d'un écoulement sur le vieillissement thermo-oxydant de la matrice polymère d'un composite et quels sont les couplages activés lors de ce vieillissement dans un environnement aéronautique réaliste ?**

La stratégie globale développée pour répondre à cette question est schématisée sur la figure 1.3 et elle est basée sur une comparaison expérimentale d'échantillons vieillis d'un côté en four et d'un autre côté en soufflerie. Dans les deux cas, les conditions de température, la forme des échantillons et le temps d'exposition seront les mêmes. Seule la présence de l'écoulement présentant des variations de vitesse, pression et température différenciera les environnements de vieillissement. Pour conforter les résultats de l'étude expérimentale, une modélisation aéro-thermo-chimico-mécanique sera développée afin de mieux comprendre l'influence de l'écoulement notamment en utilisant une méthode d'identification de la condition aux limites d'oxygène à l'interface et d'une prédiction déterministe des variations locales des propriétés mécaniques.

Le cœur de ce manuscrit sera découpé en quatre chapitres :

- ▷ Le **chapitre 2** a pour but d'introduire le cadre dans lequel ce travail ainsi que les concepts physiques se positionnent. Le couplage fluide-matériau, les conséquences de la thermo-oxydation, les effets d'environnement mais aussi les approches de modélisation existantes sont présentés. En particulier, cette étude bibliographique permettra de mettre en place les concepts aérodynamiques pour comprendre l'écoulement en proche paroi. Aussi, les effets de l'oxydation sur le matériau aideront à analyser les résultats issus des techniques de caractérisation choisies à partir de la littérature. Enfin, les choix de modélisation seront faits après avoir fait une revue des différentes approches, de leurs avantages et inconvénients afin de mettre en place notre modélisation.
- ▷ L'étude expérimentale repose sur une comparaison entre des échantillons vieillis en four et en soufflerie. Tout d'abord, le **chapitre 3** présente la veine d'essai de soufflerie avec des mesures de température et pression ainsi qu'une simulation fluide qui complète les champs de pression et température. Ensuite, les méthodes de caractérisation de la thermo-oxydation qui seront utilisées, sont décrites dans la suite du chapitre. La mesure de la rugosité de paroi sera utilisée pour suivre les effets du frottement de l'écoulement et la mesure du module élastique d'indentation permettra de caractériser localement les variations de propriétés mécaniques. Enfin, une méthode originale basée sur le changement de couleur a également été développée et corrélée à celle de la mesure d'indentation.
- ▷ Le **chapitre 4** présente les résultats expérimentaux des vieillissements en four et en soufflerie obtenus par les différentes techniques (voir partie 3.3) afin de mettre en évidence les différences d'oxydation dues au vieillissement en soufflerie. Une discussion sur ces résultats permettra alors de comprendre l'influence de l'écoulement sur le processus de vieillissement grâce notamment à la mise en place d'une loi d'accélération. Pour conclure ce chapitre, un cas d'un échantillon vieilli en soufflerie soumis à un gradient de température

sera étudié.

- ▷ Une modélisation prenant en compte tous les couplages est mise en place dans le **chapitre 5** afin d'être capable de prédire les variations de propriétés mécaniques d'échantillons vieillis en soufflerie. Notamment, le développement du couplage chimico-mécanique grâce à un réseau de neurones informé par la physique (PINN) est présenté. Ce modèle sera utilisé afin d'identifier la condition aux limites d'oxygène à partir de mesures expérimentales de colorimétrie. Enfin, une prédiction d'une propriété mécanique pour des échantillons vieillis en soufflerie permettra de valider l'ensemble des conclusions de cette thèse.
- ▷ Enfin, une synthèse des résultats et des développements sera présentée en **chapitre 6**, et les perspectives seront également abordées.

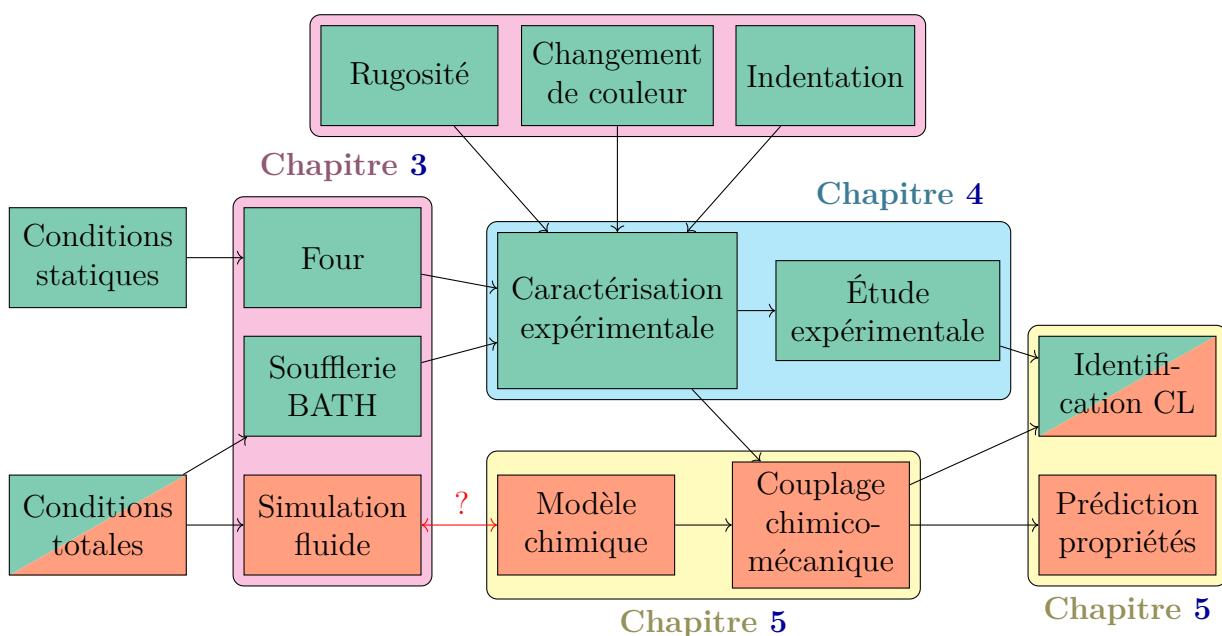


Figure 1.3 – Schématisation de la démarche scientifique développée pour l'étude de l'influence des conditions d'environnement sur le vieillissement lié à la thermo-oxydation. En vert sont présentés les blocs liés au volet expérimental de ces travaux et en orange, les blocs liés à la modélisation. Pour certains blocs, les deux aspects sont nécessairement abordés.

Bilan

L'utilisation de composites dans les parties froides d'un moteur d'avion soulève la question de l'influence du vieillissement en présence d'un écoulement sur la matrice polymère du composite pouvant entraîner l'endommagement précoce de la pièce. La présence d'un écoulement modifie les conditions de pression, de température et de frottement à l'interface entre le fluide et le matériau. Pour comprendre les influences de ces grandeurs aérothermiques sur la thermo-oxydation, la démarche scientifique sera basée à la fois sur une étude expérimentale en comparant des résultats issus d'essais en four et en soufflerie, ainsi qu'une modélisation numérique de l'écoulement fluide, de la cinétique chimique de l'oxydation dans le matériau et du couplage chimico-mécanique. Ces résultats devraient permettre une meilleure compréhension du vieillissement des pièces de moteur d'avion dans un environnement plus réaliste.

Etat de l'art

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de mesures qui seront choisies et utilisées ainsi que de détailler l'état de l'art nécessaires pour répondre à la question posée : les conditions d'environnement dynamiques ont-elles une influence sur le vieillissement par thermo-oxydation d'un composite ? Dans un premier temps, les effets possibles d'un écoulement sur le vieillissement et les couplages associés seront abordés. Ensuite, l'état des connaissances sur le vieillissement et les conséquences de l'oxydation sur les polymères seront exposés. Une revue bibliographique des techniques expérimentales pour suivre la dégradation du matériau permettra de choisir les méthodes de caractérisation les plus adaptées à cette étude. Enfin, une bibliographie sur la modélisation de la thermo-oxydation terminera ce chapitre.

Sommaire

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1 | Couplage fluide-matériau | 11 |
| 2.1.1 | Exemples de couplages entre fluide et matériau | 11 |
| 2.1.2 | Régime d'écoulement et compressibilité | 12 |
| 2.1.3 | Couche limite, transfert de chaleur et de masse à l'interface | 13 |
| 2.1.4 | Conditions aux limites pour la thermo-oxydation | 16 |
| 2.2 | Étude bibliographique du vieillissement d'un polymère | 18 |
| 2.3 | Étude de l'effet de l'oxydation sur le polymère | 20 |
| 2.3.1 | Le phénomène d'anti-plastification | 20 |
| 2.3.2 | Effet de la mobilité moléculaire sur les propriétés mécaniques du polymère | 22 |
| 2.3.3 | Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques | 22 |
| 2.3.4 | Compréhension chimique du jaunissement du composite en fonction de l'oxydation | 23 |
| 2.3.5 | Oxydation limitée par la diffusion (DLO) | 27 |
| 2.3.6 | Étude de la fissuration d'un polymère oxydé | 28 |
| 2.4 | Caractérisation expérimentale de l'oxydation | 29 |
| 2.4.1 | Techniques de mesure des propriétés mécaniques | 29 |
| 2.4.1.1 | Des caractérisations mécaniques possibles | 29 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.4.1.2 | Mesure locale des propriétés mécaniques par indentation | 29 |
| 2.4.2 | Mesure des modifications chimiques par spectrométrie | 31 |
| 2.4.3 | Mesure du jaunissement par colorimétrie | 32 |
| 2.4.3.1 | Spectrométrie UV-visible | 32 |
| 2.4.3.2 | Mesure de différence de couleur | 32 |
| 2.5 | Effet de l'environnement de vieillissement | 34 |
| 2.5.1 | Effet de la température sur la thermo-oxydation | 34 |
| 2.5.2 | Effet de la pression sur la thermo-oxydation | 35 |
| 2.5.3 | Effet des contraintes sur la thermo-oxydation | 35 |
| 2.5.4 | Limites de la transposition des essais accélérés aux conditions réelles | 35 |
| 2.6 | Modélisation de l'oxydation | 38 |
| 2.6.1 | Modèles empiriques | 38 |
| 2.6.2 | Modélisation phénoménologique | 38 |
| 2.6.3 | Modélisation à trois zones | 39 |
| 2.6.4 | Modèle mécanistique | 39 |
| 2.6.4.1 | Description du modèle mécanistique | 40 |
| 2.6.4.2 | Cinétique du modèle mécanistique | 43 |
| 2.6.4.3 | Résolution analytique du modèle mécanistique | 46 |
| 2.6.5 | Couplage entre modèle chimique et propriétés mécaniques | 48 |
| 2.6.5.1 | Approche chimique | 48 |
| 2.6.5.2 | Corrélation entre la chimie et les propriétés mécaniques . . | 49 |
| 2.6.5.3 | Approche thermodynamique | 50 |
| 2.6.5.4 | Approche par réseaux de neurones | 51 |

La revue bibliographique autour des thèmes abordés dans cette thèse a pour objectif de donner une base commune de connaissances aux lecteurs. Sans être exhaustive, elle facilite la compréhension des phénomènes physiques et de la démarche scientifique proposée. L'environnement dégradant, quel qu'il soit, se résume en une condition aux limites à l'interface fluide-solide : l'état de l'art sur le couplage fluide-matériaux et notamment sur les diversités de conditions aux limites est présenté. Ensuite, l'oxygène pénétrant oxyde le polymère et modifie les grandeurs chimiques et mécaniques du matériau : l'effet de la thermo-oxydation sur le matériau est détaillé. Étant donné les conséquences de la thermo-oxydation, les méthodes expérimentales de diagnostics sont diverses. L'état de l'art sur les techniques principales de caractérisations montre les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles dans le but de sélectionner les méthodes les plus pertinentes ou de les compléter. Enfin, une revue bibliographique sera développée sur les différentes approches de modélisation de la thermo-oxydation. Des approches empiriques, thermodynamiques et chimiques seront présentées. Une discussion sera faite sur les méthodes de couplage entre les modifications chimiques et les conséquences mécaniques. Les principales limitations seront abordées.

2.1 Couplage fluide-matériaux

Dans de nombreux phénomènes tels que la cavitation, l'érosion ou la corrosion, la présence d'un écoulement influe sur le matériau. En ce qui concerne le vieillissement environnemental, notamment par oxydation, il est essentiel de considérer l'ensemble de l'environnement, y compris l'écoulement. L'oxydation d'un polymère dépend directement de la quantité d'oxygène transmise à l'interface et donc de la quantité présente dans l'environnement. Il est donc primordial de maîtriser la condition à imposer à l'interface. En présence d'un écoulement, l'environnement est fortement modifié et la validité de la condition aux limites usuelle, la condition d'air statique, est questionnable.

2.1.1 Exemples de couplages entre fluide et matériau

Le terme « couplage fluide-matériaux » désigne l'interaction entre un fluide statique ou en mouvement et le matériau du point de vue de la modification des propriétés physiques d'un ou des deux milieux. L'interaction fluide-structure, caractérisée par la déformation d'un solide par l'écoulement, et la modification de la dynamique de l'écoulement en raison du changement de forme du solide, ne sera pas abordée ici. À notre connaissance, aucun papier dans la littérature ne traite de l'effet de la dynamique d'un écoulement sur la thermo-oxydation d'un polymère. En revanche, des travaux ont déjà été publiés sur la corrosion de revêtement polymère pour des applications sous-marines et sur des structures métalliques soumises à des vents marins. Ces résultats issus de ces nombreuses publications permettent de tirer des enseignements.

Le vieillissement dit « humide », absorption de l'eau sous forme liquide dans le réseau polymère, présente des similarités avec la thermo-oxydation. Dans le cas d'un vieillissement sous-marin, la dégradation peut être due à l'absorption de l'eau, la diffusion des électrolytes et de l'oxygène dans le revêtement ou à l'élimination mécanique des revêtements par cisaillement du

fluide. Le cisaillement du fluide n'existe qu'en présence d'un écoulement et le transfert massique est alors accentué par la présence de l'écoulement [Wang and Bierwagen, 2009].

La présence du cisaillement en proche paroi et du transfert de masse (eau, ions et polluants) accélère le phénomène de corrosion pour les revêtements époxy [Vedadi et al., 2020; Zhou et al., 2014]. L'épaisseur du revêtement est aussi affectée par l'écoulement entre le gonflement et l'érosion [Zhou et al., 2014]. L'augmentation de la pression, en plus de la présence de l'écoulement, accélère le vieillissement [Meng et al., 2021].

Dans le cas de métaux soumis à des conditions climatiques réelles (salinité, vent), la prise en compte du vent augmente la corrosion à cause du dépôt de sel et par un transfert massique plus important des polluants dû aux vitesses de frottement non nulles en présence de vent [Roberge et al., 2002].

Beaucoup de ces études sont abordées d'un point de vue expérimental et certaines s'appuient sur les équations de la mécanique des fluides, les équations de Navier-Stokes.

Zhou et al., 2014 utilisent ces équations dans le cas d'un régime laminaire pour estimer le taux de cisaillement dans l'eau en proche paroi. Sur des structures métalliques soumises à des vents marins (avec de la salinité), Tominaga et Shirzadi 2023 utilisent une simulation numérique fluide en prenant en compte des modèles de turbulence pour mettre en évidence les zones de dépôts salins sur les structures. Cette simulation est validée par des mesures en soufflerie et permet de corrélérer avec succès les observations réelles et les zones de dépôts calculées par la simulation.

Bien que la physique de la thermo-oxydation soit différente (abordée dans la partie 2.3), la présence d'un écoulement semble induire un transfert de masse et dans certains cas, de l'érosion : ces deux phénomènes sont dûs à la présence d'une couche limite aérodynamique et thermique entre la paroi et l'écoulement.

2.1.2 Régime d'écoulement et compressibilité

Il existe deux régimes d'écoulement fluide : le régime laminaire et le régime turbulent. Un écoulement est laminaire lorsque les couches de fluide se déplacent de manière ordonnée, parallèle et régulière. À l'inverse, un écoulement est qualifié de turbulent lorsque les particules de fluide suivent des trajectoires chaotiques et désordonnées.

Le nombre de Reynolds Re est le paramètre principal pour évaluer la nature de l'écoulement. C'est un nombre sans dimension, qui décrit le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité dans un écoulement. Il est défini par la formule 2.1 avec ρ la masse volumique du fluide, V une vitesse caractéristique, L une longueur caractéristique (plus loin, cette longueur sera la distance x du bord du porte échantillon) et μ la viscosité dynamique.

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu} \quad (2.1)$$

Le nombre de Reynolds, et donc le régime d'écoulement, dépend de la vitesse mais également d'une dimension caractéristique et de la viscosité du fluide. Un écoulement est laminaire lorsque les forces visqueuses sont importantes devant les forces d'inertie, soit, dans le cas d'un écoulement de plaque plane, lorsque le nombre de Reynolds $Re < 5 \times 10^5$. Ce régime d'écoulement entraîne

peu de mélange. Au-delà de cette valeur, des instabilités commencent à se développer, l'écoulement transite vers un régime turbulent où le mélange devient intense. L'écoulement est alors désordonné et chaotique.

Par ailleurs, la masse volumique dans le fluide varie en fonction de la pression et de la température, et cette variation peut ne plus être négligeable. L'écoulement est dit compressible dès lors que le nombre de Mach Ma (équation 2.2) avec c la vitesse du son) devient supérieur à 0.3, ce qui est le cas dans ces travaux.

$$Ma = \frac{V}{c} \quad (2.2)$$

Dans un écoulement compressible, seules les grandeurs totales se conservent. Ainsi, la température totale T_t (équation 2.3) et la pression totale P_t (équation 2.4) corrigent respectivement la température statique T_s et la pression statique P_s en fonction de la vitesse de l'écoulement. Ces grandeurs totales sont aussi appelées génératrices car elles sont fixées et mesurées en amont.

$$T_t = T_s + \frac{1}{2C_p}V^2 \quad (2.3)$$

$$P_t = P_s + \frac{1}{2}\rho V^2 \quad (2.4)$$

La pression totale et la température totale peuvent être exprimées en fonction du nombre de Mach grâce aux relations de Saint-Venant (équations 2.5 et 2.6) avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$ pour l'air. Ces relations montrent qu'imposer un nombre de Mach revient à imposer une pression totale d'écoulement donnée.

$$P_t = P_s \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.5)$$

$$T_t = T_s \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2 \right) \quad (2.6)$$

2.1.3 Couche limite, transfert de chaleur et de masse à l'interface

Cette sous-section, présentant la théorie de la couche limite, est synthétisée à partir du livre de Kays et Crawford [Kays et al., 1980] et celui de Cengel [Cengel, 2007].

La couche limite est définie comme la zone fluide en proche paroi qui contient la majorité des effets visqueux. Par adhérence à la paroi, la vitesse du fluide est nulle à la paroi et elle croît en s'éloignant du solide jusqu'à atteindre une valeur maximale. L'épaisseur de la couche limite est alors égale à la zone de variation spatiale de vitesse. La présence de cette couche limite est primordiale car elle est le siège de la création de la turbulence, des transferts thermiques et de masse entre le fluide et la paroi. Cette couche limite peut être laminaire ou turbulente et elle est illustrée sur la figure 2.1.

Les études expérimentales et théoriques ont montré qu'il existe une morphologie universelle de la couche limite turbulente en utilisant des variables adimensionnées u^+ et Y^+ définis par les équations 2.7 et 2.8 :

$$u^+ = \frac{U}{u_*} \quad (2.7)$$

$$Y^+ = \frac{u^+}{\nu} y \quad (2.8)$$

avec ν la viscosité cinématique, U la composante de la vitesse tangentielle à la paroi, y la distance à la paroi et u_* la vitesse de frottement pariétal définie par l'équation 2.9 en fonction de la contrainte de frottement pariétale τ_w et de la masse volumique du fluide ρ :

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad (2.9)$$

Cette vitesse agit comme un nombre de Reynolds local pour estimer quelle contribution domine entre le transport de quantité de mouvement et la viscosité. La contrainte de frottement pariétale τ_w est définie par l'équation 2.10 :

$$\tau_w = \overline{C_f} \rho \frac{U_\infty^2}{2} \quad (2.10)$$

Le coefficient de frottement pariétal $\overline{C_f}$ peut être estimé à partir de corrélations expérimentales dans des géométries simples [Schlichting and Gersten, 1979].

Le profil universel de couche limite dynamique est présenté sur la figure 2.1. Ce profil universel se décompose en 3 grandes zones spatiales distinctes définies en fonction de la distance adimensionnée à la paroi Y^+ :

- ▷ la première zone est la *sous-couche visqueuse*. C'est la zone la plus proche de la paroi, zone où la vitesse moyenne du fluide est très faible. L'écoulement est contrôlé par les forces visqueuses et l'effet de la turbulence est négligeable. Cette zone se trouve pour $Y^+ < 7$ et le profil de vitesse moyen est linéaire dans la *sous-couche visqueuse*. Il s'écrit comme :

$$u^+ = Y^+ \quad (2.11)$$

- ▷ La *zone tampon* se situe entre $7 \leq Y^+ \leq 30$. Elle connecte la *sous-couche visqueuse* avec la *région logarithmique*.
- ▷ La *région logarithmique* s'étend de $Y^+ \geq 30$ jusqu'à une distance réelle à la paroi égale à 20 % de l'épaisseur de couche limite. La région est dominée par le transport turbulent de quantité de mouvement. Le profil de vitesse a une forme logarithmique et se présente sous la forme (avec κ la constante de von Kármán) :

$$u^+ = \kappa^{-1} \ln Y^+ + 5 \quad (2.12)$$

Proche de la paroi, la température et les concentrations d'espèces varient également, permettant de définir des couches limites thermiques et massiques. Ces trois couches limites n'ont pas forcément la même épaisseur. La température est liée à la vitesse du fluide par l'équation de conservation de l'énergie, et donc un gradient de température existe proche de la paroi caractéristique de cette couche limite thermique. L'équilibre des concentrations n'est pas forcément

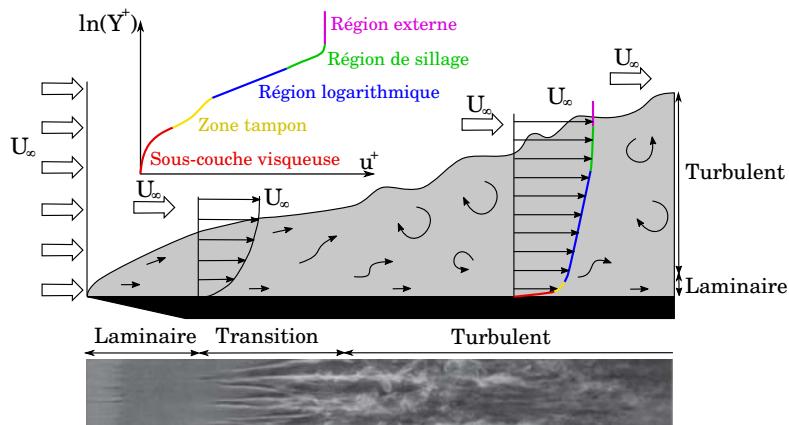


Figure 2.1 – Schématisation de la transition laminaire-turbulente d'une couche limite dynamique et du profil de vitesse. D'après [Chassaing, 2000; Houghton and Carpenter, 2003]

assuré à l'interface fluide/paroi dès lors qu'une espèce chimique peut diffuser dans le solide. Si des réactions chimiques sont présentes dans le fluide, la taille et la forme de la zone de gradient sont affectées. Alors, une zone de gradient de concentration se met en place dans le fluide. L'existence de ces trois couches limites est indépendante du régime d'écoulement, laminaire ou turbulent. Dans le cas d'un régime turbulent, les formes des profils de vitesse, de température et de concentration sont plus fins à la paroi et les échanges ainsi que les flux correspondants, sont plus intenses. Le flux de chaleur convectif q échangé à la paroi est défini par l'équation 2.13 en fonction du gradient de température et de la conductivité thermique λ . Cependant, il est très difficile d'estimer ce gradient de température à la paroi.

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (2.13)$$

Aussi, le flux de chaleur convectif q échangé à la paroi est souvent estimé avec l'équation 2.14 où h est le coefficient de convection [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$], T_0 la température de la paroi et T_∞ la température en dehors de la couche limite ($U > 0.99U_\infty$).

$$q = h (T_0 - T_\infty) \quad (2.14)$$

Le coefficient de convection thermique h est estimé à partir des équations 2.13 et 2.14, mais il est délicat à déterminer car il faut connaître le gradient de température normal à la surface $\frac{\partial T}{\partial y}$ à l'interface pour le calculer précisément. En pratique, de nombreuses corrélations sont utilisées pour estimer ce paramètre permettant de quantifier les transferts de chaleur sans connaître finement la physique :

$$h = \frac{-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0}}{T_0 - T_\infty} \quad (2.15)$$

Une analogie entre le transfert massique et le transfert de chaleur existe afin de quantifier ce flux de masse, notamment au travers du coefficient de convection de transfert de chaleur h et celui de masse h_{mass} : il s'agit de l'analogie de Chilton-Colburn [Chilton and Colburn, 1934]. Cette analogie sera détaillée et utilisée en partie 4.4.2.

2.1.4 Conditions aux limites pour la thermo-oxydation

Pour étudier la thermo-oxydation, il est important de maîtriser la quantité d'oxygène dans le polymère qui est conditionnée par la concentration d'oxygène absorbée à l'interface. Cette concentration est calculée grâce à une condition aux limites. D'un point de vue thermodynamique, cette condition aux limites s'écrit comme l'équilibre des potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface. Le potentiel chimique de l'oxygène μ_{O_2} est donné en fonction de l'énergie libre de Gibbs G par l'équation 2.16 où N_{O_2} est la quantité totale d'oxygène, p et T sont respectivement la pression et la température [Kondepudi and Prigogine, 2014].

$$\mu_{O_2} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{O_2}} \right)_{p,T} \quad (2.16)$$

Grâce à la relation de Gibbs-Duhem, le potentiel chimique à la température T peut être réécrit en fonction du potentiel chimique dans les conditions de température et pression de référence $\mu_{O_2}^0$, de l'activité de l'oxygène a_{O_2} et de la constante des gaz parfaits R (équation 2.17, démonstration § 5.3 de [Kondepudi and Prigogine, 2014]).

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln a_{O_2} \quad (2.17)$$

À l'interface entre un gaz parfait (exposant g) et un liquide (exposant l), les activités sont respectivement $a_{O_2}^g = \frac{p_{O_2}}{p}$ et $a_{O_2}^l = x_{O_2} = V_{O_2} \cdot [O_2]$, où p_{O_2} désigne la pression partielle d'oxygène, V_{O_2} et $[O_2]$ le volume et la concentration d'oxygène dans le liquide. La relation 2.18 est obtenue par égalité entre le potentiel chimique du gaz et du liquide [Kondepudi and Prigogine, 2014].

$$\mu_{O_2}^{0l} + RT \ln x_{O_2} = \mu_{O_2}^{0g} + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p} \quad (2.18)$$

Une relation de proportionnalité est déduite entre la concentration $[O_2]$ ($x_{O_2} = V_{O_2} \cdot [O_2]$) et la pression partielle d'oxygène p_{O_2} (équation 2.19) [Kondepudi and Prigogine, 2014]. On obtient alors :

$$[O_2] = \underbrace{\exp \left(\frac{\mu_{O_2}^{0l} - \mu_{O_2}^{0g}}{RT} \right)}_K \frac{1}{V_{O_2} p} p_{O_2} = \frac{K}{V_{O_2} p} p_{O_2} \quad (2.19)$$

Pour des concentrations faibles ($[O_2] \ll 1$), cette relation de proportionnalité est la loi de Henry et la constante $\frac{K}{V_{O_2} p}$ devient la solubilité S . À noter que si $x_{O_2} = 1$, cette relation est la loi de Raoult et la constante K devient la pression de vapeur saturante.

La loi de Henry est la condition aux limites la plus utilisée et acceptée [Audouin et al., 1994]. De nombreux modèles de thermo-oxydation l'utilisent comme notamment le modèle mécanistique [Colin, 2000] ou le modèle à trois zones [Tandon et al., 2006] qui seront détaillés en partie 2.6. Néanmoins, la loi de Henry a déjà été mise en défaut, notamment pour des vieillissements accélérés où la pression est grande à l'interface ($P_{O_2} > 1$ bar). Dans ce cas, le potentiel chimique de l'oxygène dilué dans le solide est écrit comme un saut de concentration à l'interface afin d'obtenir une loi logarithmique (équation 2.20) avec $[O_2]^0$ et α des paramètres à identifier [Grandidier et al., 2015].

$$[O_2] = [O_2]^0 + \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{p_{O_2}}{p} \quad (2.20)$$

Aussi, citons la loi de Langmir (équation 2.21) qui prend en compte la concentration maximale d'oxygène qui peut pénétrer dans le matériau. En effet, le nombre de sites disponibles pour la diffusion est limité et donc le nombre d'atomes d'oxygène qui peut pénétrer le matériau l'est aussi. À haute pression, la concentration d'oxygène dans le matériau à l'interface est supérieure à ce que les sites du matériau peuvent absorber et il y a saturation. A et b sont des paramètres à identifier.

$$[O_2] = \frac{A p_{O_2}}{1 + b p_{O_2}} \quad (2.21)$$

La loi de sorption duale est la combinaison de la loi de Henry (équation 2.19) et la loi de Langmir (équation 2.21) [Lafarie-Frenot et al., 2010]. D'autres lois existent et sont des combinaisons ou améliorations des lois déjà citées et sont détaillées dans des revues [Klopffer and Flaconnéche, 2001; Fayolle and Verdu, 2005].

Ainsi, la présence d'un écoulement pourrait modifier le potentiel chimique de l'oxygène présent dans le fluide et donc changer la condition aux limites à appliquer à l'interface fluide-matériau pour estimer les modifications chimiques et mécaniques du matériau dues à la thermo-oxydation. La suite de cet état de l'art présente les conséquences chimiques et mécaniques du vieillissement thermo-oxydant.

2.2 Étude bibliographique du vieillissement d'un polymère

Les matériaux composites sont massivement utilisés dans de nombreux domaines, notamment l'aéronautique, pour réduire la masse des avions. Ces composites présentent des propriétés mécaniques semblables aux matériaux classiquement utilisés. Les composites à matrice organique (CMO) sont constitués d'une matrice, une résine polymère, et de fibres de renfort comme celles de carbone ou de verre [Shin et al., 2020]. Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement au vieillissement de la matrice, c'est-à-dire au polymère. Les polymères sont classés en deux types : thermoplastique et thermodurcissable. L'avantage des thermoplastiques est de pouvoir être recyclés ou soudés, en revanche à haute température (proche de sa température de fusion), le polymère perd ses propriétés mécaniques telle que sa rigidité, sa dureté et sa forme. Au contraire, les thermodurcissables sont issus d'une réaction chimique irréversible et ces polymères sont donc non recyclables mais ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques à haute température.

Différents types de vieillissement existent. Un premier type de vieillissement est le vieillissement physique. En dessous de la température de transition vitreuse T_g (changement d'état de la matière d'un état caoutchouteux à un état vitreux), le matériau tend vers son état d'équilibre par un réarrangement moléculaire. La position des chaînes de polymère change sous l'effet de la température. La cinétique associée au réarrangement moléculaire dépend de l'écart de température entre la température de transition vitreuse et celle du matériau [Schoeppner et al., 2008]. Au fil du temps, la mobilité moléculaire est plus faible et les volumes libres sont réduits. Les propriétés mécaniques changent et, notamment, le polymère se rigidifie [Tandon et al., 2006].

Un matériau peut aussi être affecté par des sollicitations mécaniques (chocs, fatigue) mais également par la présence d'un environnement particulier (chimique, dynamique, thermique, ...). Les milieux d'utilisation des polymères peuvent être contraignants et donc le matériau peut se dégrader comme c'est le cas pour des applications aéronautiques. Dans ce contexte particulier, les matériaux sont principalement utilisés sur les structures des aéronefs, pour former la structure externe ou bien interne (cas des moteurs par exemple). La figure 2.2 illustre les trois types de vieillissement : le vieillissement humide, radiatif et oxydant.

Les causes de ces mécanismes de vieillissement sont :

- ▷ la température ($T > 100^\circ\text{C}$) : le polymère réagit chimiquement avec l'oxygène présent dans l'air. La thermo-oxydation est le type de vieillissement étudié dans cette thèse. L'oxygène absorbé à l'interface se diffuse dans le polymère et réagit avec des radicaux libres présents dans le polymère. Au-delà d'une certaine température, ces réactions deviennent importantes (elles sont dites thermo-activées) et elles ont pour conséquence de modifier la composition chimique et d'entraîner des ruptures de chaîne qui fragilisent le matériau. Au cours du vieillissement, une couche d'oxydation se forme jusqu'à plusieurs centaines de micromètres [Shin et al., 2020]. Dans le cas d'un composite, la dilatation thermique peut induire une contrainte supplémentaire et faciliter la décohésion fibre-matrice.
- ▷ l'humidité ($T < 100^\circ\text{C}$) : l'absorption de molécules d'eau entraîne la création de contraintes internes. Le vieillissement par l'humidité est la conséquence de l'absorption de molécules

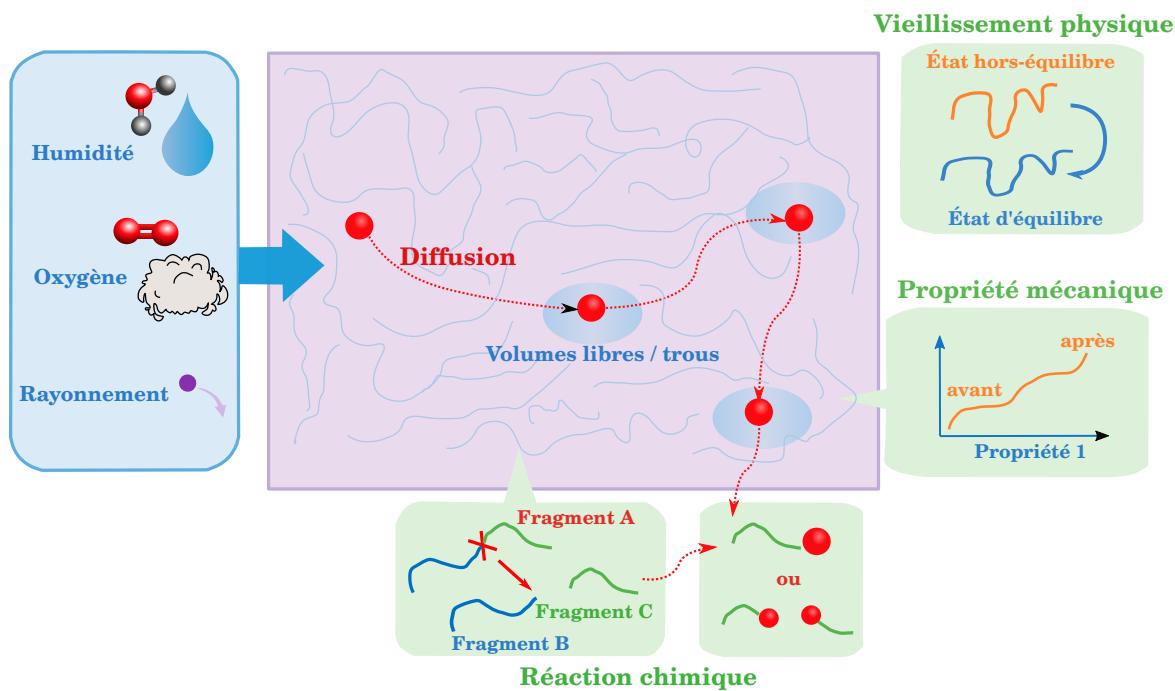


Figure 2.2 – Illustration des vieillissements oxydant, humide, radiatif et physique (adaptée et traduite de [Zhang et al., 2023]).

d'eau à l'interface polymère/environnement extérieur. La polarité de la molécule d'eau entraîne des modifications de liaisons chimiques dans la matrice. En se fixant au réseau polymère, ces molécules d'eau augmentent le volume de la matrice et entraînent l'apparition de contraintes internes [Shin et al., 2020].

- ▷ le rayonnement UV : l'énergie radiative absorbée par le polymère peut modifier l'énergie des liaisons chimiques, ce qui peut amener à un vieillissement du polymère. De manière plus précise, le rayonnement UV entraîne des ruptures de chaîne à la surface du matériau. L'apport d'énergie du rayonnement au niveau des liaisons entraîne des réactions entre radicaux libres issus des ruptures des liaisons $C - C$ et $C - H$ (énergie d'activation atteinte par absorption d'un photon). Le rayonnement UV peut affecter le polymère sur des couches de quelques dizaines de micromètres et entraîner l'apparition de fissures et la rigidification dans la couche affectée [Shin et al., 2020].

Les vieillissements oxydant, humide et radiatif se produisent généralement de manière simultanée et le couplage entre ces modes de dégradation est délicat à prendre en compte. Dans ce travail, les échantillons de polymère et de composite seront exposés à une température supérieure à 100 °C via de l'air sec (absence de molécule d'eau) et protégés de source de rayonnement UV afin de ne considérer que le vieillissement par thermo-oxydation.

2.3 Étude de l'effet de l'oxydation sur le polymère

2.3.1 Le phénomène d'anti-plastification

Le phénomène d'oxydation du polymère entraîne des modifications d'un point de vue chimique et mécanique. Le lien entre la chimie et la mécanique n'est pas totalement compris bien que les modélisations progressent [Colin and Verdu, 2012]. La figure 2.3 montre un essai typique de *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA), pour un polymère vierge en trait plein et pour un polymère oxydé en trait pointillé. Cet essai permet de déduire les propriétés mécaniques du polymère en mesurant sa réponse dynamique suite à une sollicitation mécanique. Le module de stockage E' (caractérisant le comportement élastique) est représenté en vert et le module de perte E'' (caractérisant le comportement visqueux) est en bleu. Les modules de perte et de stockage obtenus sont représentés en ordonnée et la température en abscisse.

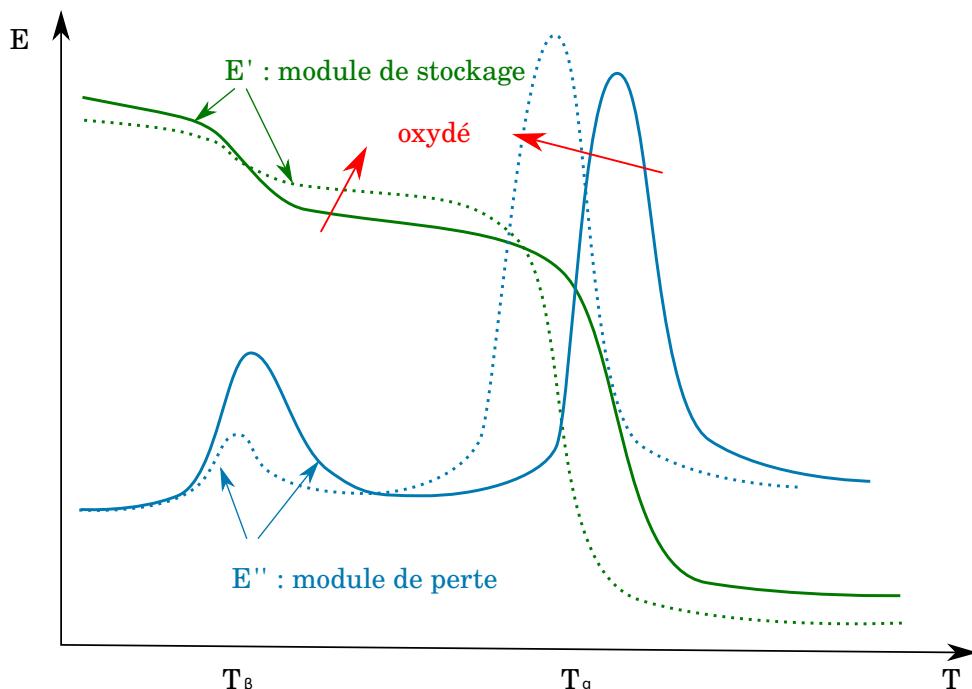


Figure 2.3 – Schéma d'un résultat de DMA illustrant l'anti-plastification [Colin and Verdu, 2012]. Les flèches indiquent le sens de l'évolution des courbes lors d'un vieillissement.

La variation du module de perte E'' en fonction de la température présente deux pics. Le pic à la température la plus élevée correspond à la transition vitreuse, qui est le passage entre l'état vitreux et un état plus visqueux où la mobilité des chaînes du polymère est plus importante. Le pic de température la plus faible correspond à la transition β qui traduit l'augmentation de la mobilité des plus grandes ramifications de la chaîne polymère. Une fois le polymère oxydé, les températures de transitions vitreuse et β sont modifiées. Ceci est lié à la modification de la composition chimique, de l'arrangement moléculaire et de la longueur des chaînes du polymère. La mobilité moléculaire est réduite et la concentration de chaîne élastique active change [Ernault et al., 2017b]. Le phénomène d'anti-plastification est la modification des températures de ces deux transitions.

Il est important de connaître la température de transition vitreuse car les polymères thermodynamiquement durcissables gardent leurs propriétés mécaniques jusqu'à une température proche de cette dernière. Les industriels utilisent le critère de $T_g - 30^\circ\text{C}$ [Terekhina et al., 2013].

Il est possible de mettre en lien la variation de température de transition vitreuse et le module de stockage E' avec le nombre de coupures de chaîne et de réticulations [Colin and Verdu, 2012]. Des auteurs utilisent la loi de DiMarzio 1964 (équation 2.22) pour estimer la diminution de température de transition vitreuse T_g sur des polymères spécifiques, le Tactix [Terekhina et al., 2013] et le DGEBA-DDS [Rasoldier et al., 2008] :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - 2Fv} \quad (2.22)$$

où T_{gl} est la température de transition vitreuse d'un monomère, F un paramètre d'ajustement et v est le nombre de brins élastiquement actifs.

v est exprimé en fonction du nombre de coupures de chaîne s : $dv/dt = -3ds/dt$. Ishida et al., 2022 utilisent également la loi de DiMarzio pour analyser l'augmentation de la température de transition vitreuse d'un réseau d'acrylique-uréthane. Les réticulations dues à l'oxydation augmentent la température de transition vitreuse alors que les coupures de chaîne la diminuent. Aussi, l'introduction de groupe carbonyle et l'émission de volatiles (par les ruptures de chaînes) pendant la thermo-oxydation peuvent participer à l'augmentation de la température de transition vitreuse. Toujours dans le travail de Ishida et al., 2022, les auteurs utilisent la loi de Gilbert 1986 (équation 2.23) pour estimer la variation de module d'Young E :

$$E(T) = E_0 \left(1 - \alpha \frac{T}{T_g} \right) - \Delta E_\beta \quad \text{si } T_\beta < T < T_g \quad (2.23)$$

où E_0 est le module à 0K, α un paramètre, T_g la température de transition vitreuse, T_β la température de transition secondaire β , ΔE_β la perte de module lors de la transition secondaire β . Les auteurs concluent que ces lois gardent un caractère semi-empiriques. La réticulation peut dominer et donc entraîner une augmentation de température de transition vitreuse dans le cas d'un vieillissement à de trop faibles températures.

Au final, la valeur de la température de transition vitreuse est le résultat d'une compétition entre les coupures de chaîne et la réticulation, comme illustré avec la théorie de DiMarzio [Ernault et al., 2017a]. Il est également montré que la réticulation peut être négligée en cas de vieillissement accéléré sous oxygène. Ces lois permettent de mettre en relation les changements chimiques avec les changements mécaniques bien qu'il reste compliqué à des taux d'oxydation avancés d'utiliser ces démarches semi-analytiques [Richaud, 2020]. Cette compréhension ne suffit pas encore à prédire les modifications de propriétés mécaniques pendant l'oxydation à partir d'une description chimique.

2.3.2 Effet de la mobilité moléculaire sur les propriétés mécaniques du polymère

La mobilité moléculaire devient importante proche de la température de transition vitreuse tout comme la thermo-oxydation qui crée des courts segments de chaîne polymère qui peuvent migrer et réticuler. Émilie Courvoisier 2017 montre qu'à des températures faibles (vis-à-vis de la cinétique de l'oxydation), seules les coupures de chaîne peuvent avoir lieu. L'autrice en conclut que la réticulation est bien liée à la mobilité des chaînes qui n'a lieu qu'à haute température. La réticulation peut être soit due aux liaisons covalentes (au sens où des radicaux libres réagissent et mettent en commun des électrons), soit aux liaisons hydrogènes entre chaînes (liaison entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif d'une autre chaîne) [Ishida et al., 2022]. Cet effet est inchangé avec la pression d'oxygène. Dans le cas du PEEK (polymère semi-cristallin) dans l'état caoutchoutique, Courvoisier 2017 montre que les coupures de chaînes intègrent la phase cristalline par mobilité moléculaire ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur des lamelles secondaires et une diminution des primaires : la valeur du module élastique chute. Sur un époxy (DGEBA/TEPA), Li et al., 2013 rapportent que l'augmentation de la température, et donc de la mobilité moléculaire, peut entraîner la fin du durcissement qui a alors lieu en même temps que la thermo-oxydation.

La mobilité moléculaire est responsable des changements de propriétés mécaniques mais le rôle précis entre les coupures de chaînes, les réticulations et les volumes libres restent incompris [Delannoy et al., 2023].

2.3.3 Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques

Bien qu'un lien indéniable existe entre le changement chimique et la modification des propriétés mécaniques, les mécanismes précis mis en jeu ne sont actuellement pas mis en évidence. La température de transition vitreuse n'est pas le seul paramètre qui varie au cours de l'oxydation. D'autres propriétés changent, et aucune loi n'existe dans ces cas, même empirique. Donnons quelques exemples :

- ▷ La masse totale diminue suite au départ des volatiles (eau, produits organiques, ...) [Colin et al., 2001; Schoeppner et al., 2008]. A noter que la variation de masse a longtemps été la mesure déterminante dans l'étude de l'oxydation. Elle est moins utilisée actuellement en raison de sa faible précision et de son exploitation délicate. D'autres techniques sont utilisées parce qu'elles présentent des mesures plus locales et fiables.
- ▷ Le module élastique augmente suite à la rigidification. La mobilité moléculaire est réduite à cause des ruptures de chaînes et des réticulations. Les chaînes élastiques sont réduites [Audouin et al., 1994; Rasoldier et al., 2008; Terekhina et al., 2013]. Ainsi, pour un essai d'indentation, le module élastique d'indentation à la décharge augmente lui aussi en fonction de l'avancement du vieillissement par thermo-oxydation.
- ▷ La masse molaire diminue également en raison du changement de composition chimique et du réarrangement moléculaire [Schoeppner et al., 2008; Ishida et al., 2022].

- ▷ Le polymère est fragilisé [Audouin et al., 1994; Rasoldier et al., 2008]. Les chaînes polymères deviennent plus courtes pendant l'oxydation et la charge maximale avant rupture supportée diminue. La ténacité et l'allongement à la rupture sont réduits. Contrairement à ce qui a pu être mis en avant, le changement de propriété à rupture n'est ni lié à la perte de masse, ni à la différence entre la température de transition vitreuse et la température lors de l'essai, ni à la masse molaire des réticulations [Fayolle et al., 2007]. L'origine du changement de comportement à rupture provient des modifications de la transition β [Ernault et al., 2017b].

Les comportements en vieillissement des thermoplastiques et des thermodurcissables sont semblables [Audouin et al., 1994]. Dans les thermoplastiques, il est également possible de lier les changements chimiques aux changements de propriétés mécaniques [Richaud, 2020]. Plus précisément, Pliquet et al., 2021 montrent que la diminution des liaisons amides (via la création d'aldéhydes, d'acide carboxylique et d'amines primaires) raccourcit les fragments de chaîne (coupures de chaîne), ce qui abaisse la température de fusion. Dans le même temps, la cristallinité augmente ainsi que le module de dureté (la phase cristalline a de meilleures propriétés mécaniques que la phase amorphe).

Ainsi, l'étude de l'oxydation peut être réalisée à partir de la mesure des propriétés mécaniques. Un grand nombre d'essais mécaniques peuvent être utilisés et analysés comme par exemple les essais de traction sur des films (module élastique, paramètre à rupture), la mesure de perte de masse ou la propriété mécanique à l'échelle locale. Dans ce travail, les essais d'indentation sont préférés car ils permettent de sonder les couches oxydées avec une résolution spatiale d'une dizaine de micromètres sans devoir découper les échantillons en film.

2.3.4 Compréhension chimique du jaunissement du composite en fonction de l'oxydation

Le changement de couleur est également un indicateur très sensible de l'oxydation, avant même que les modifications chimiques soient mesurables par spectrométrie ou que les modifications mécaniques (mesures d'indentation par exemple) ne soient notables. Le jaunissement affecte toutes les résines époxys [Down, 1986]. Par exemple, la figure 2.4 montre le jaunissement d'une résine époxy sous air, avec ou sans anti-oxydant.

Les groupes chimiques absorbent des photons dont les longueurs d'onde sont dans le visible (autour de 400 nm) et le matériau apparaît de la couleur complémentaire, vers le jaune/brun [Wu et al., 2022]. La recherche du groupe caractéristique précis responsable du jaunissement est réalisée sur des échantillons vieillis par thermo ou photo oxydation (mécanismes de vieillissement similaire). Notons que le jaunissement est plus rapide par thermo-oxydation que par photo-oxydation [Rivaton et al., 1997; Wu et al., 2022]. Le jaunissement est dû à des processus irréversibles qui peuvent être en lien avec la thermo-oxydation (la rupture de chaîne, la réticulation secondaire, la formation de carbonyle, la formation d'amide et la formation de liaison double) ou avec la lixiviation (processus par lequel des solides sont dissous dans un liquide et sont emportés par ce liquide) [Krauklis and Echtermeyer, 2018]. Le jaunissement est volumique, c'est-à-dire qu'il se produit également dans l'échantillon, et les carbonyles sont responsables du jaunissement

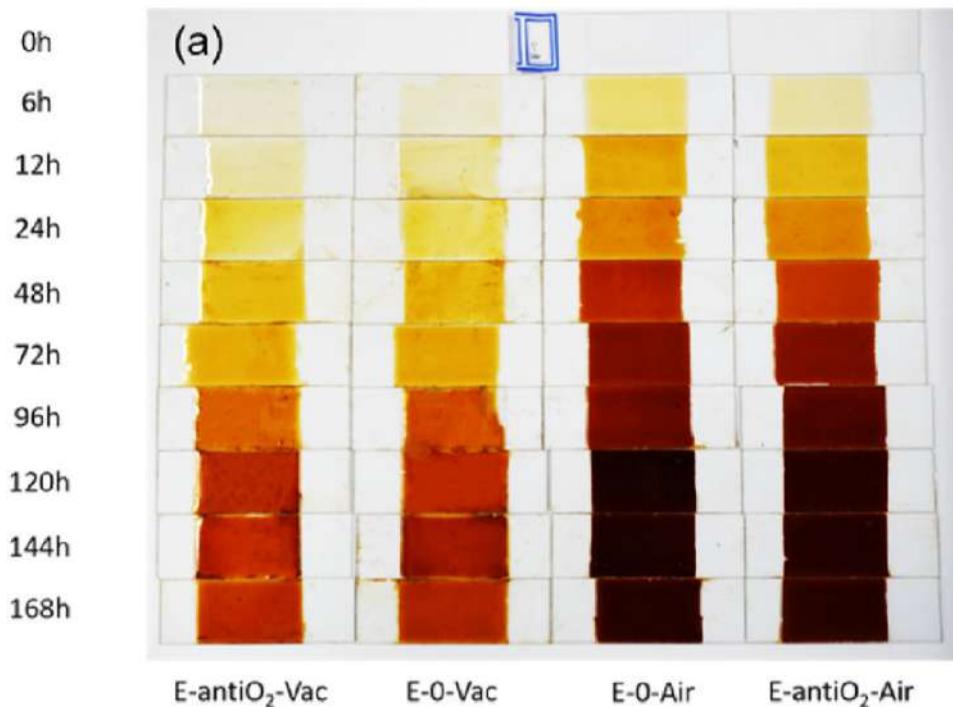


Figure 2.4 – Jaunissement d'une résine époxy [Wu et al., 2022].

dans le cas d'une époxy amine. Les temps caractéristiques des cinétiques de jaunissement et d'oxydation sont similaires [Krauklis and Echtermeyer, 2018].

La technique de spectrométrie FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, voir partie 2.4.2) est principalement utilisée pour identifier les liaisons chimiques qui apparaissent durant le vieillissement. Kemari et al., 2019 affirment, sur du polyéthylène réticulé, que les groupes vinyle et vinylidène (liaison double) sont responsables du jaunissement, mais sans preuve évidente. D'ailleurs, ce sont ces groupes contenant des doubles liaisons que Krauklis et Echtermeyer 2018 avaient écartés car la bande d'absorption correspondante était absente de son analyse spectrométrique sur une résine époxy-amine. Le consensus qui semble se dégager est que le jaunissement est lié à l'apparition de groupes carbonyles.

Il existe une grande variété de carbonyles qui peuvent être présents dans une chaîne de carbone ouverte (aliphatique) ou reliés à un cycle (aromatique). Le tableau 2.1 montre quelques variétés de groupes carbonyles. Mathew Celina 2021 liste les carbonyles qu'il est possible de retrouver au cours de l'oxydation : cétone, ester, aldéhyde, amide, urethane, imide, anhydride et acide. La liste est faite pour les composés aliphatiques et aromatiques.

En couplant la spectrométrie FTIR et la spectrométrie dans le proche UV et dans le visible (spectrométrie UV-visible), les auteurs parviennent à être plus précis dans l'identification du groupe carbonyle responsable du changement de couleur. Okamba-Diogo et al., 2014 concluent que les carbonyles sont directement liés à l'oxydation des méthylènes en position α , soit des imides, soit des aldéhydes, soit des acides carboxyliques ou leurs produits dérivés (sur un polyamide). Rivaton et al., 1997 notent que la décoloration est liée à la structure quinone méthide. Toutefois, elle est présente en quantité insuffisante pour être le seul groupe responsable. Pour les auteurs, des produits spécifiques de la thermo-oxydation sont formés en concentrations insuffisantes pour

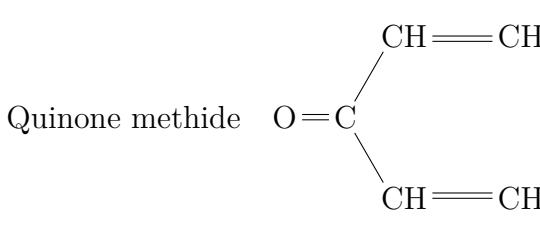
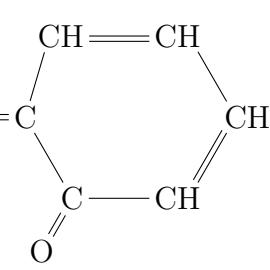
| Groupe | Structure chimique | Groupe | Structure chimique |
|-----------------|--|--|--|
| Cétone | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ | Ester | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ |
| Aldéhyde | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ | Amide | $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-\text{R}''$ |
| Carbamate | $\text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ | Imide | $\text{O}=\text{C}(\text{R}')-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}''$ |
| Quinone méthide |  |  | |

Tableau 2.1 – Principaux groupes carbonyles responsables du jaunissement

être étudiés en FTIR. Une hypothèse est la formation de structures issues de la déshydratation des groupes hydroxyles (pour une résine phénoxy). D'autres auteurs mettent en évidence la quinone méthide comme responsable du changement de couleur pour des époxys aromatiques [Allen et al., 2022; Mailhot et al., 2005].

Le tableau 2.2 résume les principaux travaux sur le jaunissement et montre la variété de matériaux, de vieillissements et de conclusions.

La bibliographie montre clairement que les groupes carbonyles sont à l'origine du jaunissement. Cependant, il semble complexe d'identifier clairement quel type de carbonyle est produit au cours de la réaction d'oxydation. Pour les époxys aromatiques, le groupe carbonyle quinone méthide semble être un bon candidat.

Une méthode de caractérisation colorimétrique et non-destructive va être développée à partir du changement de couleur des échantillons de polymère et des échantillons de composite.

| Auteurs | Matériaux | Type de vieillissement | Raison du jaunissement | Observation/mesures du jaunissement |
|----------------------------------|--|--|--|--|
| [Krauklis and Echtermeyer, 2018] | Résine époxy amine | Hygrothermique | groupes carbonyles | Analyse via FTIR |
| [Rosu et al., 2009] | Polyuréthane | Photo-oxydation | groupes carbonyles : quinone et imide | Analyse via FTIR et différence de couleur |
| [Kemari et al., 2019] | Polyéthylène réticulé (XLPE) | Thermo-oxydation | Double liaison : groupes vinyl et vinylidene | Analyse via FTIR |
| [Wu et al., 2022] | Résine époxy et vinylique ester | Thermo-oxydation, photo-oxydation et environnement naturel | Groupes chromophores : les carbonyles, les liaisons doubles, les quinones et les groupes conjugués | Analyse via FTIR (facteur de jaunissement). Le jaunissement est plus rapide par thermo-oxydation que par photo-dégradation |
| [Allen et al., 2022] | Résines époxy aromatiques | - | Carbonyles avec des cycles (benzène) : quinone, quinone méthide. Groupes carbonyles aromatiques : acetophénones, benzophénones, benzoates, vinyl benzoates et aromatiques dicétones. | Le jaunissement peut aussi venir de la cuisson et mise en force. |
| [Mailhot et al., 2005] | époxy aromatique : DGEBA durcie avec Jeffamine D2000 | Thermo-oxydation et photo-oxydation | Groupe carbonyle : quinone méthide | Analyse via FTIR et spectrométrie UV-Visible |
| [Rivaton et al., 1997] | Résine phénoxy | Thermo-oxydation et photo-oxydation | Groupe carbonyle : quinone méthide | Analyse via FTIR et spectrométrie UV-Visible. Le jaunissement est plus rapide par thermo-oxydation que par photo-dégradation |
| [Okamba-Diogo et al., 2014] | Polyamide 11 | Thermo-oxydation | Groupes carbonyles : soit des imides, soit des aldéhydes ou soit des acides carboxyliques ou leurs produits dérivés. | Analyse via FTIR et spectrométrie UV-Visible. |

Tableau 2.2 – Résumé de la bibliographie sur l'identification des processus de changement de couleur

2.3.5 Oxydation limitée par la diffusion (DLO)

La présence d'une couche oxydée, caractérisée par un gradient de couleur ou de propriétés mécaniques et chimiques dans l'épaisseur, est le résultat de la compétition entre la diffusion d'oxygène et les réactions chimiques d'oxydation. Si le taux d'oxydation est plus grand que le taux de diffusion d'oxygène ou que la réaction d'oxydation est complète, alors l'oxygène diffuse plus loin dans le polymère. On peut alors identifier un « front d'oxydation » qui pénètre en fonction du temps dans le matériau au fur et à mesure que l'oxygène se diffuse. Ce cas peut se produire dans différentes conditions : à condition ambiante quand l'échantillon est suffisamment grand, et de manière plus générale, quand l'oxygène réagit fortement avec le polymère et qu'il est consommé avant d'avoir pu diffuser (c'est le cas lors des vieillissements accélérés) [Celina, 2013].

Cette couche limite d'oxydation grandit avec le temps. L'épaisseur de la couche oxydée tend vers une asymptote, Zhang et al., 2016 estiment à 0.8 mm cette épaisseur dans leur cas).

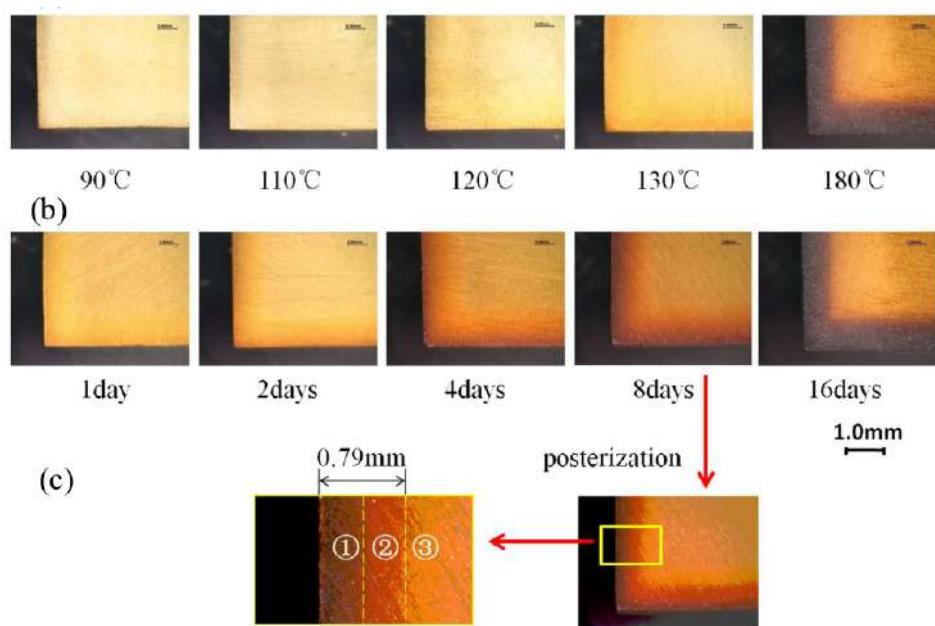


Figure 2.5 – Couche oxydée en fonction de la température et de la durée de vieillissement [Zhang et al., 2016].

La figure 2.5 montre l'évolution de la couche oxydée en fonction du temps et de la température. Trois zones caractéristiques se succèdent. En partant de l'extérieur de l'échantillon vers l'intérieur, la zone ① correspond à une zone où la réaction d'oxydation est terminée, la zone ② montre la zone de réaction en cours et enfin la zone ③ concerne le polymère non affecté par l'oxydation. La variation de propriété mécanique peut être corrélée à l'épaisseur de couche oxydée. Lorsque l'épaisseur de la couche oxydée atteint un plateau, alors les propriétés mécaniques cessent de varier [Zhang et al., 2016].

2.3.6 Étude de la fissuration d'un polymère oxydé

L'oxydation, à des niveaux d'avancement très élevés, peut conduire à l'apparition de fissures spontanées dans le polymère. Le phénomène de délamination entre fibres et matrice est bien connu dans le cas des composites [Gigliotti et al., 2016a; Minervino, 2013; Shin et al., 2020; Lafarie-Frenot et al., 2010]. Il est aussi possible de voir apparaître des fissures dans des échantillons de polymère. Le polypropylène vieillit par photo-oxydation (les potentiels énergétiques étant plus hauts qu'en thermo-oxydation, des phénomènes peuvent être exclusifs à la photo-oxydation) [Yakimets et al., 2004] ou par thermo-oxydation [Suresh et al., 2011] au bout de quelques jours. Les fissures apparaissent plus rapidement dans le cas d'un vieillissement photo-oxydant.

Des études montrent également des fissures sur des thermodurcissables (PMR15) après un vieillissement par thermo-oxydation [Bowles et al., 1993; Meador et al., 1996; Wu et al., 2022]. Schoeppner et al., 2008 expliquent que ces fissures apparaissent via le gradient de contraintes présent dans la couche oxydée : ces contraintes apparaissent à cause des changements chimiques de la thermo-oxydation.

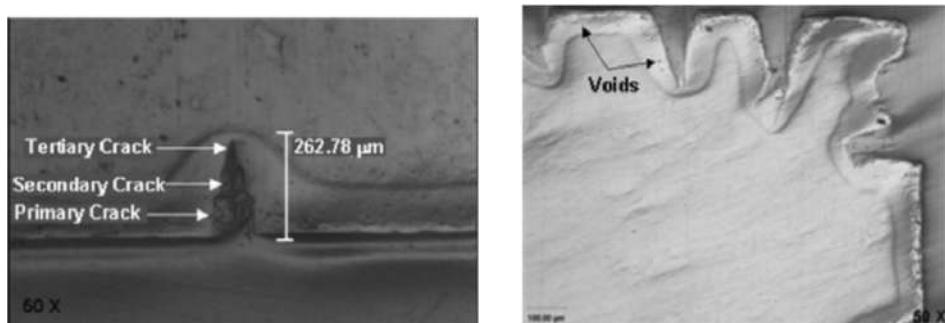


Figure 2.6 – Fissure sur un échantillon de PMR-15 vieilli à 343 °C [Schoeppner et al., 2008]

Celina 2013 rapporte que les époxys peuvent supporter des niveaux d'oxydation élevés ($> 10\%$) avant de voir apparaître des fissures. Le niveau d'oxydation est défini par l'auteur comme la part d'oxygène en masse consommé par l'ensemble du matériau. L'apparition de fissures accélère le processus de vieillissement en augmentant la surface d'interface comme le montre la figure 2.6. Des cavités peuvent également apparaître. Cette phase de dégradation est critique car en plus de la présence d'une couche oxydée où le polymère est fragile, la géométrie est modifiée. Ces fissures locales sont à l'origine d'une rupture du matériau plus globalement. L'apparition des fissures reste difficile à prédire et n'est pas systématique. La densité de fissures est accrue lorsque le vieillissement se fait sous charge [Humeau et al., 2018].

Les variations de propriétés mécaniques et de couleur seront utilisées dans cette étude pour caractériser l'oxydation. L'échantillon aura une épaisseur de 5 mm, donc une couche oxydée se mettra en place. Les techniques expérimentales utilisées (rugosité, indentation, colorimétrie) seront détaillées dans la partie 3.3.

2.4 Caractérisation expérimentale de l'oxydation

Cette partie présente de façon non exhaustive les techniques de caractérisation de l'oxydation utilisées et pertinentes pour cette thèse. Les essais gravimétriques ne seront pas évoqués alors qu'ils ont beaucoup été utilisés dans les années 2000. Le lecteur intéressé pourra consulter les références suivantes : [Bowles et al., 1994; Buch and Shanahan, 2000; Colin et al., 2001; Colin and Verdu, 2005]. Aucune étude n'a été trouvée autour de la variation de rugosité sur les polymères en fonction de l'oxydation.

2.4.1 Techniques de mesure des propriétés mécaniques

2.4.1.1 Des caractérisations mécaniques possibles

Des essais mécaniques peuvent être appliqués, notamment la DSC ou la DMA. La DSC (calorimétrie différentielle à balayage) consiste en la mesure d'une variation de chaleur (énergie interne) dans un échantillon. La température de l'échantillon est augmentée progressivement et la chaleur apportée pour cette augmentation est mesurée.

Cette mesure de capacité thermique permet de déduire des propriétés chimiques et l'état de la constitution du matériau. La DMA (analyse mécanique dynamique) mesure la réponse du matériau à des sollicitations mécaniques. Le module de stockage E' et de perte E'' sont déterminés pour différentes températures. La DMA permet de mettre en évidence les changements de phase du matériau à partir des variations de propriétés mécaniques.

La DSC est utilisée par plusieurs auteurs pour déterminer la température de transition vitreuse [Le Huy et al., 1992; Ernault et al., 2017a; Li et al., 2013]. La DMA est aussi utilisée pour déterminer les propriétés visco-élastiques du polymère : particulièrement le module de perte et de stockage ainsi que la température de transition vitreuse [Terekhina et al., 2013; Yang et al., 2015; Chocinski-Arnault et al., 2009].

Les échantillons peuvent aussi être découpés en films minces et alors des essais mécaniques et chimiques peuvent être réalisés sur des films [Ishida et al., 2022; Celina et al., 2021; Doblies et al., 2019; Down, 1986].

2.4.1.2 Mesure locale des propriétés mécaniques par indentation

L'indentation est une méthode d'essai mécanique permettant de faire des mesures de propriétés mécaniques à l'échelle locale. Cette technique est développée sur les polymères depuis plus de 30 ans et notamment depuis les papiers de Loubet et al., 1985 et de Oliver et Pharr 1992.

La figure 2.7 illustre un essai d'indentation piloté en force. L'essai débute à l'instant t_0 . Entre t_0 et t_1 , l'indenteur pénètre dans l'échantillon jusqu'à atteindre une force maximale prédefinie par l'expérimentateur. Ensuite l'indenteur est maintenu à cette force constante dans l'échantillon entre t_1 et t_2 . Puis une phase de décharge est contrôlée entre t_2 et t_3 . La dernière phase correspond à une relaxation du matériau entre t_3 et t_4 . À la fin de l'essai, une déformation plastique résiduelle du matériau peut subsister. Le temps de maintien en charge, $t_2 - t_1$, est optimisé pour contrer le caractère visco-élastique du polymère et obtenir une décharge purement élastique sur les premiers instants $t > t_2$. Plusieurs propriétés mécaniques peuvent être extraites de cet essai.

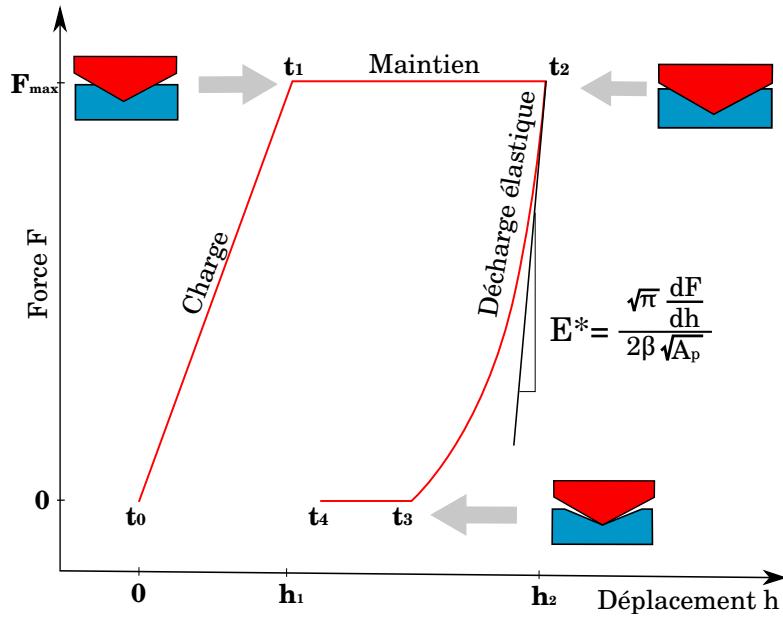


Figure 2.7 – Description d'un cycle d'indentation (d'après [Olivier et al., 2008]).

La dureté HV peut être extraite à partir de la déformation à la force maximale avec l'équation 2.24 où A_s est la surface de l'indenteur et F_{max} la force maximale appliquée pendant l'essai.

$$HV = \frac{F_{max}}{A_s} \quad (2.24)$$

Le caractère visco-élastique peut être caractérisé avec $CIT1$ qui est la profondeur relative de fluage, donné l'équation 2.25, où h_1 et h_2 sont les profondeurs aux temps t_1 et t_2 .

$$CIT1 = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \% \quad (2.25)$$

Pendant les premiers instants de la phase de décharge, le comportement du matériau est purement élastique et la pente de la courbe $\frac{dF}{dh}$ permet d'extraire le module élastique de décharge d'indentation EIT à l'aide de la relation 2.26 et de la loi de mélange 2.27 où β est un paramètre lié au type d'indenteur utilisé, A_p est la surface de contact de l'indenteur, E^* le module apparent, E_{ind} et ν_{ind} le module élastique et coefficient de Poisson de l'indenteur.

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} \frac{dF}{dh}}{2\beta \sqrt{A_p}} \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} + \frac{1 - \nu^2}{EIT} \quad (2.27)$$

La méthode d'exploitation des résultats d'essai sera décrite ultérieurement (voir partie 3.3.1) [Oliver and Pharr, 2004].

L'utilisation de l'indentation est fréquente [Pecora et al., 2021; Gigliotti et al., 2016a; Grandidier et al., 2015; Lafarie-Frenot et al., 2010]. Cependant, dans le cas d'un polymère, la dureté n'a pas vraiment de sens étant donné le caractère visco-élastique du matériau. En effet, la valeur de ce paramètre dépend certes de l'oxydation mais également de la vitesse de l'essai, de la force

maximale et du temps de maintien. En revanche, le module élastique d'indentation ne dépend que de l'oxydation.

Il est complexe de faire des caractérisations locales avec ces méthodes car les tests sont destructifs (découpe dans la couche oxydée pour tester « localement ») et les essais d'indentation sont sensibles à l'état de surface [Voyiadjis et al., 2017]. Dans cette thèse, il est nécessaire de comparer des couches oxydées des échantillons vieillis en four et en soufflerie (nécessité d'une mesure locale), et donc les essais d'indentation sont les plus pertinents de part l'échelle sondée (quelques micromètres) et leur mise en place. Le module d'indentation élastique à la décharge *EIT* sera la grandeur utilisée pour caractériser le degré d'avancement du processus d'oxydation.

2.4.2 Mesure des modifications chimiques par spectrométrie

La spectrométrie FTIR est la méthode d'analyse chimique la plus répandue depuis les années 2010 bien que Audouin et al., 1994 utilisaient déjà cette technique pour suivre les produits d'oxydation et notamment la concentration de carbonyle. Les groupes caractéristiques et les liaisons chimiques absorbent des longueurs d'onde infrarouge précises. Audouin et al., 1994 mesurent le spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde en suivant une loi de Beer-Lambert (équation 2.28) où C est la concentration de l'espèce cherchée, A son absorbance, ϵ son coefficient d'extinction et l l'épaisseur de l'échantillon.

$$C = \frac{A}{\epsilon l} \quad (2.28)$$

Au fur et à mesure que le processus d'oxydation évolue, les liaisons chimiques et leurs concentrations changent. Il est alors possible de relier la variation d'absorption A avec la concentration de liaisons C en fonction de l'avancement de l'oxydation. Cette technique est détaillée dans les travaux de El-Mazri et al., 2013. Elle est utilisée pour calibrer les modèles mécanistiques (notamment ceux de Colin, par exemple [Colin et al., 2020]).

L'inconvénient de la spectrométrie est la résolution spatiale (supérieure à 100 µm) qui ne permet pas de faire des mesures locales. Les essais mécaniques peuvent alors être une alternative comme nous le verrons ensuite, mais certains auteurs utilisent aussi de la µ-FTIR. Cette technique repose sur la découpe de films de 20 µm à 30 µm afin d'avoir un profil spatial des concentrations. Cette technique a été utilisée pour mettre en lien des changements locaux (comme les propriétés mécaniques) avec la chimie [Ji et al., 2024; Pliquet et al., 2021; Ernault et al., 2019; Mailhot et al., 2004].

Celina et al., [Celina et al., 2021] montrent la complexité et la difficulté d'identifier et quantifier les liaisons et groupes caractéristiques (notamment les carbonyles) en raison de la variété des coefficients d'extinction et l'identification des pics. L'identification des mesures FTIR dépend donc de l'incertitude sur l'espèce exacte, du coefficient d'extinction, de la déconvolution des pics, des variations instrumentales et des phénomènes d'interaction. Bien souvent les papiers (notamment ceux qui utilisent cette méthode pour identifier les modèles de cinétique chimique) ne précisent pas tous les détails et incertitudes autour des mesures FTIR [Celina et al., 2021]. De plus, cette méthode ne permet pas de capter toutes les liaisons.

Dans l'étude de la thermo-oxydation, on peut être tenté de mesurer la quantité d'oxygène consommée. Or, pour identifier l'oxygène consommée, la FTIR n'est pas suffisante car même dans l'hypothèse où les carbonyles sont quantifiés précisément (ce qui est loin d'être le cas), cette technique ne mesure pas les volatiles, les alcools ou les acides.

La spectroscopie FTIR peut aussi être utilisée pour étudier la thermo-oxydation via le « *carbonyl index* » qui est l'aire du pic normalisé par la hauteur correspondant aux carbonyles en fonction de l'oxydation. Ainsi, aucun paramètre n'est utilisé pour exploiter les mesures et donc n'a besoin d'être calibré. Néanmoins, cette technique ne sera pas utilisée dans ces travaux car ce dispositif expérimental n'est pas disponible au sein du laboratoire.

2.4.3 Mesure du jaunissement par colorimétrie

La mesure de la couleur est un bon moyen de comparer les différents échantillons soumis à des durées et des types de vieillissements variés pour analyser la thermo-oxydation. La mesure de couleur est avantageuse car elle est non destructive et rapide. Elle peut se faire par des techniques de spectrométrie comme la spectrométrie UV-visible ou par le changement de couleur en mesurant l'écart d'une couleur à une référence.

2.4.3.1 Spectrométrie UV-visible

De manière complémentaire à la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie UV-Visible permet de préciser les groupes chimiques en présence. Ce type de spectrométrie est utilisé pour identifier plus précisément les carbonyles. Mailhot et al., 2005 montrent une augmentation de l'absorbance entre 300 nm et 500 nm correspondant à la structure quinone methide qui est un type particulier de carbonyle en partie responsable du jaunissement. Cette bande d'absorption avait déjà été identifiée par Rivaton et al., 1997 lors du jaunissement d'un échantillon d'époxy vieilli par photodégradation sans être relié à un groupe chimique précis. De plus, Okamba-Diogo et al., 2014 trouvent une corrélation linéaire entre l'absorbance à 280 nm et la concentration de carbonyle. Cette corrélation est invariante selon la température ou la pression partielle.

Ainsi, la spectrométrie visible semble apparaître comme pertinente pour l'étude du jaunissement et elle sera développée dans ce travail de thèse. Bien qu'elle ait les mêmes limitations que la spectrométrie Infra-rouge (FTIR), notamment la résolution spatiale, elle sera utilisée pour valider l'utilisation de la mesure de couleur.

2.4.3.2 Mesure de différence de couleur

Les couleurs sont mesurées à partir d'une image enregistrée par une caméra. L'image est composée de pixels et chaque pixel contient l'information de couleur par le biais d'un triplet de couleur dans l'espace de couleur RGB. La mesure de différence de couleur repose sur la quantification de la variation de ce triplet et plusieurs quantités existent. La couleur est décrite dans un espace à trois ou quatre dimensions (RGB, HUV, LAB, XYZ, CMYK, ...).

Certains auteurs comme Wu et al., 2022 définissent un indice de jaunissement $YI = 100 \frac{1.28X - 1.06Z}{Y}$ (yellowness index) à partir d'une mesure dans l'espace XYZ.

D'autres, comme Rosu et al., 2009 et Spencer et al., 2023 utilisent la différence de couleur ΔE_{ab}^* (équation 2.29)

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (2.29)$$

où (L,a,b) est le triplet de couleur dans l'espace CIELAB. Cet espace est choisi car la variation de couleur dans cet espace est celle qui est la plus proche de la perception de l'oeil humain. Rosu et al., 2009 montrent que ce paramètre est suffisamment sensible pour caractériser la thermo-oxydation, toutefois ils n'exploitent pas cette mesure [Rosu et al., 2009]. Spencer et al., 2023 montrent la cohérence avec des mesures d'indentation, de FTIR et de spectrométrie X-ray EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) et mettent en avant que la mesure de couleur présente un gain de temps et de résolution spatiale en comparaison des deux précédentes techniques. Leur article révèle des tendances semblables entre le profil de changement de couleur, le module d'indentation (propriété mécanique) et l'indice carbonyle (issu de la spectrométrie IR). Toutefois, les auteurs ne cherchent pas à mettre en lien les différents profils entre eux. Ils comparent simplement différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour caractériser l'oxydation (qu'elle soit homogène ou hétérogène).

Des colorimètres peuvent être utilisés pour obtenir le triplet colorimétrique selon les normes mais ces appareils ne permettent pas une mesure locale (résolution spatiale semblable à celle des techniques de spectrométrie). L'inconvénient de ces méthodes est la forte dépendance de ces mesures à l'appareil photo utilisé et à ses paramètres, ainsi qu'à l'éclairage. L'intensité de chaque composante de couleur est une mesure dépendante des photons qui arrivent sur le capteur. Le nombre de chacun de ces photons varient en fonction de la source lumineuse ainsi que du temps d'ouverture de la caméra.

Au final, parmi les techniques de caractérisation de l'oxydation, la différence de couleur ΔE_{ab}^* sera utilisée pour caractériser l'oxydation, en parallèle de l'indentation.

2.5 Effet de l'environnement de vieillissement

Les essais d'oxydation sont principalement réalisés en four pour contrôler finement la température et la composition de l'air ambiant.

Afin de réduire le temps et le coût des essais, certains essais peuvent être conduits dans des environnements qui accélèrent le vieillissement (augmentation de la température et/ou pression). Il est essentiel de connaître les conséquences et les biais introduits par ces méthodes [Tandon et al., 2018].

2.5.1 Effet de la température sur la thermo-oxydation

L'oxydation est un processus chimique activé par la température selon une cinétique chimique représentée par une loi d'Arrhénius. Ainsi une élévation de la température entraînera une accélération de la thermo-oxydation [Tsotsis et al., 2001]. Dans le cas d'une résine epoxy, la plage de température de vieillissement est principalement comprise entre la température ambiante et la température de transition vitreuse du polymère.

En augmentant la température des conditions de vieillissement, des phénomènes négligeables à plus basse température, sont en concurrence avec l'oxydation. Notamment, proche de la température de transition vitreuse T_g , la mobilité moléculaire augmente drastiquement et des phénomènes comme la réticulation peuvent se produire et entraîner des différences, par comparaison à un vieillissement à plus basse température [Tsotsis et al., 2001; Celina, 2013]. En réalisant un vieillissement dans un environnement inerte (sous argon), Schoeppner et al., 2008 montrent que proche de la température de transition vitreuse T_g , le matériau subit une perte de masse à cause du vieillissement thermique (réarrangement du réseau moléculaire qui entraîne des réactions chimiques).

De plus, l'augmentation de la température réduit l'épaisseur de la couche oxydée [Colin et al., 2021] et augmente le gradient de propriété mécanique, diminuant les propriétés à rupture. Une augmentation de la température de vieillissement peut faire apparaître des contraintes internes par différence de dilatation thermique des composants, notamment dans le cas des composites [Schoeppner et al., 2008].

Le choix de la température est donc crucial [Dao et al., 2006]. Si la température est trop basse, le vieillissement physique, l'effet de l'humidité ou de la post-polymérisation peuvent dominer la thermo-oxydation. La température de transition vitreuse peut augmenter car la post-polymérisation prédomine sur l'oxydation à basse température de vieillissement. Au contraire, si la température est trop haute, la mobilité moléculaire est importante et la réticulation prédomine.

Pour des raisons de coût de fonctionnement des essais sur le banc BATH, les essais seront réalisés à une température de vieillissement 5 °C en-dessous de la température de transition vitreuse, soit 150 °C. Au vu de la bibliographie, il sera nécessaire de vérifier qu'aucun autre phénomène que la thermo-oxydation ne se produit ou alors il faudra en tenir compte dans l'analyse.

2.5.2 Effet de la pression sur la thermo-oxydation

L'augmentation de la pression permet également de réduire les temps des essais [Tsotsis, 2008] pour atteindre un niveau d'oxydation similaire. L'oxydation est directement liée à la pression partielle d'oxygène à l'interface de l'échantillon. Augmenter la fraction partielle d'oxygène ou augmenter la pression totale induit une augmentation de la quantité d'oxygène dans l'échantillon [Tandon et al., 2018].

Tsotsis et al., 2001 montrent que l'augmentation de pression change l'allure des courbes de variation de masse. L'augmentation de pression induit une plus grande proportion d'oxygène dans le matériau et donc une augmentation de masse dans les premiers instants. La perte de masse devient à terme plus importante sous pression. L'épaisseur de la couche oxydée est plus grande (l'oxygène se diffuse plus loin) et donc les propriétés mécaniques sont affectées plus en profondeur : par exemple, l'elongation à rupture est modifiée [Schoeppner et al., 2008].

L'augmentation de pression dans les fours est massivement utilisée car elle reste malgré tout une bonne manière pour accélérer la durée des essais [Kobayashi and Kobayashi, 2017; Tsotsis et al., 2001].

2.5.3 Effet des contraintes sur la thermo-oxydation

Il est pertinent d'étudier l'effet des contraintes car dans certaines méthodes d'usinage, des contraintes résiduelles peuvent être présentes dans le polymère. Popov et al., 1980 ont montré que les effets des contraintes résiduelles et des contraintes externes sont équivalents. Ainsi, l'application de contraintes extérieures lors d'un vieillissement est un facteur accélérateur sur l'oxydation. Schoeppner et al., 2008 montrent que l'application d'une charge (dans le domaine élastique du polymère) entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée. Sous contraintes, la diffusion d'oxygène augmente [Roy et al., 2006].

Aucune contrainte ne sera appliquée dans ce travail pour ne pas complexifier l'analyse des essais comparatifs en atmosphère statique et en soufflerie.

2.5.4 Limites de la transposition des essais accélérés aux conditions réelles

L'accélération des vieillissements par l'augmentation de la température ou de la pression des essais reste pertinente tant qu'il est possible de les relier aux conditions d'utilisation. La comparaison entre des échantillons vieillis en four (ou sous UV) et des échantillons vieillis dans un milieu ambiant montre que la transposition des résultats d'un environnement à un autre n'est pas forcément évidente [Ernault et al., 2017a]. Le facteur d'accélération diffère suivant la technique de caractérisation utilisée [Wu et al., 2022].

Mathew Celina 2013 montre que la transposition des résultats à haute température est vraie dans une certaine gamme de température. La figure 2.8 présente le facteur d'accélération a_T en fonction de la température.

Dans une gamme de température modérée (zone de validité de la loi d'accélération), une loi d'Arrhenius permet de corréliser les essais faits à différentes températures. L'équation 2.30 est un

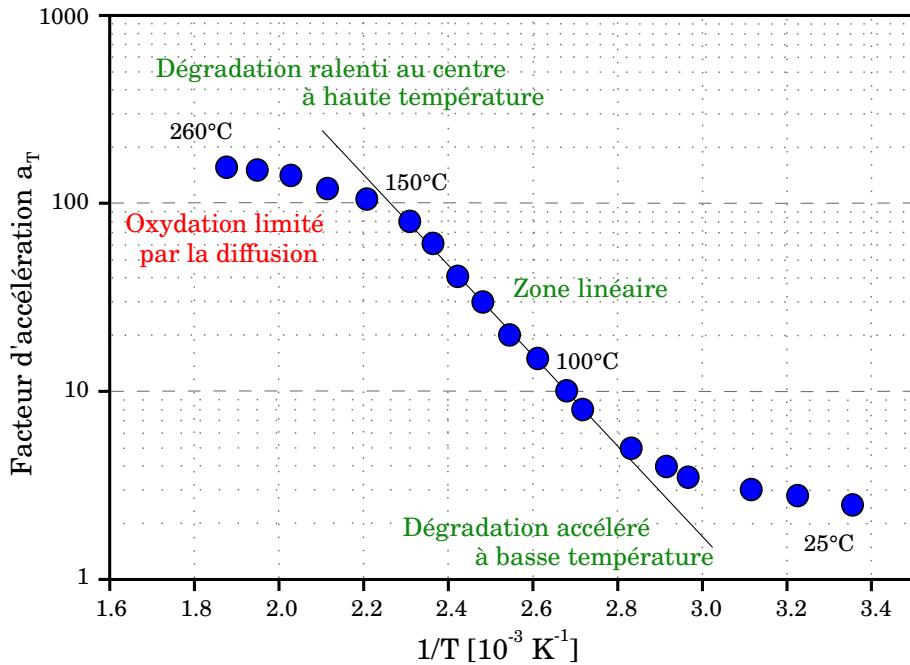


Figure 2.8 – Facteur d'accélération en fonction de la température (traduite et adaptée de [Celina, 2013]).

exemple d'une loi d'Arrhénius avec a_T un paramètre, A l'amplitude de la loi, R la constante des gaz parfaits, T la température et E_a l'énergie d'activation.

$$a_T = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.30)$$

Proche de la température ambiante, la dégradation est plus rapide que la loi d'Arrhenius (post-polymérisation, humidité, cyclage thermique, ...). A haute température, la dégradation est ralenti (diffusion d'oxygène moindre car la cinétique chimique devient très rapide) par rapport à la loi d'Arrhenius [Celina, 2013]. Dans cette thèse, une loi d'équivalence entre temps et température d'exposition sera établie (partie 4.4.1).

Colin et al., 2021 proposent une relation qui lie la pression et la température d'essai sous la forme d'une loi d'Arrhénius pour réaliser des essais afin d'avoir une épaisseur de la couche oxydée invariante (équation 2.31) :

$$P_{O_{2A}} = P_{O_{2N}} \exp \left[-\frac{2E_{TOL}}{(1-n)R} \left(\frac{1}{T_N} - \frac{1}{T_A} \right) \right] \quad (2.31)$$

où P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits, n un exposant d'une corrélation qui devient négligeable quand la concentration d'oxygène devient grande ($[O_2] > 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pour le DGEBF-CAF à 150 °C) et $E_{TOL} = \frac{1}{2}(E_D - E_r)$ avec E_D l'énergie d'activation de la diffusion et $E_r = 2E_3 - E_6$ avec E_3 et E_6 l'énergie d'activation des réactions 3 et 6 du modèle mécanistique présenté dans la partie 2.6.4. Ainsi, avec N la condition nominale et A la condition de vieillissement accélérée, pour un couple donné $(T_N, P_{O_{2N}})$, il est possible de trouver un couple de condition d'essai accéléré $(T_A, P_{O_{2A}})$.

Cette relation 2.31 permet de définir des conditions d'essais afin d'accélérer les essais en gardant une couche oxydée identique. Cependant, à haute température, la pression devient trop grande par rapport à ce qui est réalisable expérimentalement, qu'il n'est donc pas possible de garder une couche oxydée identique.

2.6 Modélisation de l'oxydation

Les essais de vieillissement peuvent être longs et coûteux et l'accélération des essais a des limites comme vu précédemment. Un moyen de réduire le nombre et la durée des essais est de modéliser l'oxydation.

La prédiction de l'oxydation par des modèles est un bon moyen d'anticiper la dégradation mais les modèles existants doivent être améliorés ainsi que le lien entre la chimie et les propriétés mécaniques des polymères [Celina, 2013].

Classiquement, la modélisation de l'oxydation repose sur la résolution d'une équation de réaction-diffusion de l'oxygène dans le polymère :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - r([O_2]) \quad (2.32)$$

où $[O_2]$ est la concentration d'oxygène, D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Le terme $r([O_2])$ est le taux d'oxygène consommé dans les réactions chimiques d'oxydation. Ce dernier terme, délicat à estimer, fait l'objet de différentes modélisations. Les conditions aux limites sur la concentration d'oxygène $[O_2]_0$ font elles aussi débat bien que la loi de Henry soit majoritairement utilisée [Grandidier et al., 2015].

2.6.1 Modèles empiriques

Historiquement, la première méthode pour modéliser le terme réactif est l'utilisation d'une loi empirique. Par exemple, McManus et Cunningham 1995 modélisent le terme réactif par une loi empirique de la forme de l'équation 2.33 avec r_0 une constante de proportionnalité, k la constante de réaction, a l'avancement de la réaction, n et p des ordres apparents.

$$r([O_2]) = r_0 k (1 - a)^n [O_2]^p \quad (2.33)$$

Les valeurs des constantes sont ajustées pour corroborer des essais, principalement des essais gravimétriques. D'autres lois empiriques existent (voir introduction de Colin et al., 2021) mais elles ont toutes l'inconvénient de reposer sur des paramètres dépourvus de sens physique et dont les valeurs sont ajustées suite à l'expérience. McManus et Cunningham 1995 concluent eux-même que leur modèle n'est pas utilisable pour faire des calculs prédictifs mais reste utile pour interpréter des mesures expérimentales.

2.6.2 Modélisation phénoménologique

Une manière de modéliser l'oxydation est de le faire par le biais des propriétés mécaniques. Cette méthode se base sur l'analogie entre la concentration d'oxygène et un paramètre mécanique d'oxydation γ défini via le module d'indentation local du polymère (propriété mécanique) [Minervino, 2013]. L'auteur met en place une loi phénoménologique pour estimer les variations de ce témoin d'oxydation en fonction du temps et de l'espace. Matteo Minervino 2013 propose alors un autre modèle basé sur le module d'indentation. À partir du travail de Olivier et al., 2008, l'idée de Minervino est d'utiliser le paramètre de vieillissement $\gamma = \frac{EIT}{EIT_0} - 1$ (EIT_0 est

le module d'indentation vierge). L'équation est définie en s'inspirant de l'équation d'équilibre d'une variable $k(\mathbf{x}, t)$.

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \nabla(k\mathbf{v}) + \nabla\mathbf{j}_{cond}[k] = \sigma_v[k] + \sigma_s[k] \quad (2.34)$$

où \mathbf{j} est une densité de flux conductif et σ_i sont les termes sources volumiques et surfaciques. L'équation phénoménologique de diffusion-réaction suivante est proposée :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + R(\gamma) \quad (2.35)$$

Le terme $R(\gamma)$ est modélisé par une loi de probabilité gaussienne. En effet, le terme de réaction est nul au début et à la fin de l'oxydation et suit une phase d'auto-accélération entre les deux. Ce modèle a l'avantage d'être rapide à résoudre et de n'avoir que 4 paramètres à identifier (ce qui est facile à appliquer sur des composites [Gigliotti et al., 2016b]). En revanche, la condition aux limites est estimée *a posteriori* à partir d'essais et le modèle est dépourvu de sens physique : une propriété mécanique ne diffuse pas dans un matériau. En revanche, cette modélisation a l'avantage de décrire des profils de propriétés mécaniques à moindre coût.

2.6.3 Modélisation à trois zones

Le modèle à trois zones développé par l'équipe de Tandon et al., 2006 se base sur la description de la couche oxydée. Ainsi, le matériau peut être dans trois états traduits par une fonction d'oxydation ϕ qui décrit la fraction de polymère encore vierge : oxydé ($\phi = \phi_{ox} < 1$), en cours d'oxydation (ϕ) ou vierge ($\phi = 1$).

Le modèle se base sur le calcul de la fonction d'oxydation 2.36 à chaque instant et sur une équation de réaction-diffusion (équation de type 2.32) de l'oxygène où le coefficient de diffusion est pondéré entre sa valeur à l'état vierge et à l'état oxydé.

$$\phi = \min \left(\phi_{ox}, \left(1 - \int_0^t \alpha(\zeta) R(\zeta) d\zeta \right) \right) \quad (2.36)$$

Le terme de réaction R est calculé à partir de l'expression semi-analytique de la thèse de Colin [Colin, 2000] et α est un coefficient de proportionnalité qui permet d'ajuster le modèle.

Ce modèle n'a que très peu de paramètres (coefficients de diffusion, paramètres de proportionnalité, taux de réaction et valeur de la variable oxydée) mais la fonction d'oxydation est déconnectée de tout sens physique, seule l'épaisseur de couche oxydée peut facilement en être extraite. Le calcul des propriétés mécaniques et chimiques est loin d'être évident avec ce modèle.

Behera et al., 2021 utilisent, par exemple, ce type de modélisation afin d'établir un modèle numérique reliant l'oxydation, aux déformations et à l'endommagement du matériau.

2.6.4 Modèle mécanistique

Bolland et Gee 1946 proposent un schéma mécanistique (une succession de réactions chimiques) afin de modéliser l'oxydation des polymères. Ces réactions chimiques sont un moyen d'accéder au taux de réaction d'oxygène dans le polymère, $r([O_2])$, ce qui permet de résoudre l'équation 2.32. Le modèle mécanistique sera amplement détaillé dans le chapitre 5.1. Basé sur une description

fine de la chimie, l'équation 2.32 devient alors l'équation 2.37 où le terme réactif est exprimé en fonction des espèces chimiques présentes lors de l'oxydation : $r([O_2]) = k_2[P^\bullet][O_2] - k_6[PO_2^\bullet]^2$ avec k_i les constantes de réaction et $[P^\bullet]$ et $[PO_2^\bullet]$ des radicaux libres.

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 \quad (2.37)$$

2.6.4.1 Description du modèle mécanistique

Le modèle mécanistique choisi dans cette thèse repose sur les travaux de Xavier Colin [Colin et al., 2020].

Le phénomène d'oxydation est décrit comme une suite de réactions radicalaires en chaîne qui impliquent trois étapes :

- ▷ La première réaction radicalaire est l'initiation : c'est la décomposition d'une espèce non radicale en deux radicaux libres. Dans notre cas, l'espèce non radicale est le groupe caractéristique hydroperoxyde $POOH$. A noter que ce n'est pas l'étape initiale : l'étape initiale résulte en la création d'hydroperoxyde mais ces réactions initiales ne sont pas prises en compte car elles sont très rapides. En effet, ces réactions radicalaires initiales ont lieu entre des radicaux à très faible concentration qui résultent en la création d'hydroperoxyde. De plus, dès lors que l'hydroperoxyde se décompose, cette décomposition devient alors le processus principal d'initiation (c'est la phase d'auto-accélération).
- ▷ La deuxième étape est la propagation où les radicaux libres P^\bullet préalablement créés réagissent avec l'oxygène dissout dans le polymère pour créer un autre radical libre PO_2^\bullet qui lui réagit avec les sites d'oxydation PH (liaison hydrogène de faible énergie).
- ▷ La troisième étape est la terminaison où les radicaux libres réagissent ensemble et avec eux-mêmes pour former des espèces « non radicales » c'est-à-dire, qui ne peuvent plus réagir.

Les radicaux sont écrits de telle manière que P réfère systématiquement à une partie ou à la chaîne moléculaire (monomère) du polymère et la suite désigne un groupe fonctionnel (par des lettres) ou un électron libre (par \bullet). Par exemple pour l'hydroperoxyde $POOH$: la chaîne moléculaire du polymère P possède le groupe fonctionnel hydroperoxyde OOH . Le tableau 2.3 illustre les espèces présentes dans ce modèle.

Cinq hypothèses majeures sont posées pour établir les enchaînements de réactions chimiques [Colin and Verdu, 2012] :

1. Un unique site d'oxydation PH est considéré.
2. La réaction est homogène dans l'espace : les espèces chimiques sont réparties uniformément.
3. L'initiation résulte uniquement de la décomposition de l'hydroperoxyde $POOH$.
4. L'hydroperoxyde est le seul produit de la propagation.
5. Les autres produits des réactions chimiques sont dus à l'initiation, à la terminaison ou à des réactions secondaires.

| Réactif | Notation | Structure chimique |
|-------------------|-----------------------|--|
| Sites d'oxydation | PH | $\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---N}(\text{---})_3$ |
| Hydroperoxyde | POOH | $\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---CH(OOH)---N}(\text{---})_3$ |
| Alkyle | P^\bullet | $\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---CH(\bullet)---N}(\text{---})_3$ |
| Péroxyde | PO_2^\bullet | $\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---CH(OO\bullet)---N}(\text{---})_3$ |

Tableau 2.3 – Formules chimiques des groupes caractéristiques en jeu lors de l'oxydation (polymère : DGEBF-CAF) [Colin et al., 2020].

Les réactions du modèle mécanistique sont alors :

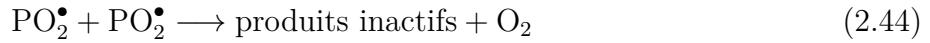
Initialisation :



Propagation :



Terminaison :



Les deux premières équations 2.38 et 2.39 traduisent l'initiation de l'oxydation par la décomposition (rupture de chaînes) de l'hydropéroxyde *POOH* en radicaux libres alkyles *P*• et peroxydes *PO*2•. L'hydropéroxyde peut se décomposer selon deux modes : unimoléculaire et bimoléculaire. La décomposition unimoléculaire a une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ mol⁻¹ [Pochiraju et al., 2012] et se produit donc à basse température (pour les époxyds, en-dessous de 220 °C). Au contraire, le mode bimoléculaire se produit à partir de 140 kJ mol⁻¹, donc à des températures plus hautes (pour les époxyds, au-dessus de 220 °C). La concentration de *POOH* a aussi une influence sur le mode de décomposition : Colin montre [Colin et al., 2020] que pour les époxyd-diamines, une concentration limite de *POOH* peut être écrite : $[\text{POOH}]_{\text{limite}} = k_{1u}/k_{1b} = 6.8 \cdot 10^3 \exp(-40000/RT)$. En dessous de cette concentration limite (dépendante de la température), le mode unimoléculaire prédomine. Dans certains cas, notamment pour établir des relations semi-analytiques, les auteurs ne considèrent qu'un seul des deux modes de décomposition. Le choix du mode de décomposition ne fait pas l'unanimité. [Colin et al., 2021; Khelidj et al., 2006] choisissent un mode bimoléculaire alors que [Colin and Verdu, 2005; Colin et al., 2001] utilisent un mode unimoléculaire. Dans le cadre de ce travail, les deux modes de décomposition seront pris en compte. Même si la température et la concentration initiale d'hydropéroxyde sont fixées, la variation de la concentration d'hydropéroxyde n'est pas monotone, il est alors possible de démarrer avec un mode unimoléculaire avant de passer avec un mode bimoléculaire [El-Mazry et al., 2013].

Au cours des réactions 2.40 et 2.41, les deux radicaux libres alkyles *P*• et peroxydes *PO*2• réagissent respectivement avec l'oxygène *O*2, présent et dissout dans le polymère, et les sites d'oxydation *PH*. Ces deux dernières réactions sont associées à la phase d'auto-accélération (propagation). Chimiquement, ces réactions augmentent drastiquement le nombre de ruptures de chaînes. Les sites d'oxydation *PH* désignent des groupes fonctionnels présents sur le monomère ou après polymérisation. Ces groupes sont susceptibles de réagir avec les radicaux libres par

rupture de liaison hydrogène $C - H$ (liaisons de plus faible énergie : atome d'hydrogène positionné en position α d'un hétéroatome (ici H ou O)). Dans le cas d'une époxy-diamine, trois sites sont présents : les groupes oxy-méthylènes, les groupes amino-méthylènes et les groupes méthanol. [Colin et al., 2021]. Ces trois groupes sont regroupés sous la dénomination PH . La quantité de site d'oxydation initiale peut alors être facilement déduite suite à la polymérisation du polymère.

Enfin, les radicaux alkyles P^\bullet et peroxydes PO_2^\bullet réagissent également entre eux et avec eux-mêmes (équations 2.42, 2.43 et 2.44) ce qui entraîne la terminaison du processus d'oxydation par la consommation des radicaux libres. Ces réactions sont à l'origine de réticulations qui changent les réseaux du polymère en des chaînes plus courtes et avec davantage de liaison double qui peut favoriser la polymérisation (si les conditions de températures sont atteintes) [Konica and Sain, 2021]. Le tableau 2.3 illustre les radicaux libres présents dans le processus d'oxydation.

Les produits inactifs sont les groupes : hydroxyles $P - OH$, carbonyles $P = O$, peroxydes $POOP$; des ponts alkyles-alkyles $P - P$ et : les scissions de chaîne S , les liaisons doubles F , les réticulations B . Néanmoins, ils ne seront pas détaillés ici.

2.6.4.2 Cinétique du modèle mécanistique

Ces réactions chimiques peuvent être traduites en un système d'équations différentielles d'ordre 1 en temps (taux de variation des espèces) et d'ordre 2 en espace (diffusion d'espèce). En effet, le taux de variation d'une espèce $d[X]/dt$ est la somme algébrique du produit des concentrations des réactifs des réactions élémentaires dans lesquelles l'espèce est impliquée. Par exemple, l'hydroperoxyde $POOH$ est présent dans les réactions 1u, 1b, 3 et 5. Les variations élémentaires sont alors respectivement $k_{1u}[POOH]$, $2k_{1b}[POOH]^2$, $k_3[PO_2^\bullet][PH]$ et $(1 - \gamma_5)k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet]$. L'équation 2.45 est l'égalité entre la variation temporelle de l'espèce et la somme algébrique des variations élémentaires.

Dans notre cas, on en déduit alors le système 1D suivant :

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\bullet][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \quad (2.45)$$

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\bullet][O_2] + k_3[PO_2^\bullet][PH] - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \quad (2.46)$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\bullet][O_2] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_6[PO_2^\bullet]^2 \quad (2.47)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -(2 + \gamma_1)k_{1u}[POOH] - (1 + \gamma_1)k_{1b}[POOH]^2 - k_3[PO_2^\bullet][PH]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 \quad (2.48)$$

L'équation (2.48) est l'équation de diffusion-réaction évoquée dans l'introduction du chapitre.

Le terme de réaction de l'oxygène est alors :

$$r([O_2]) = -k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2$$

Cette expression du terme réactif est basée sur un développement pourvu d'un sens physique puisqu'elle résulte d'une description chimique de l'oxydation.

Les conditions initiales et aux limites associées au système sont présentées dans le tableau 2.4.

La valeur initiale d'hydroperoxyde $POOH$ est estimée expérimentalement par des mesures chimiques (spectrométrie FTIR ou iodométrie) [Colin et al., 2021]. Cette valeur est parfois un paramètre d'optimisation entre l'expérience et la modélisation [Colin and Verdu, 2005]. La valeur est souvent prise à 1×10^{-2} mol L $^{-1}$ [Colin et al., 2021; Colin and Verdu, 2005] ou à 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ [Colin et al., 2020]. Les concentrations des espèces chimiques calculées ne sont pas grandement influencées par cette valeur. Cette valeur initiale est toujours surestimée pour prendre en compte des espèces chimiques difficiles à titrer mais qui participent aux premiers instants de l'oxydation [El-Mazry et al., 2013] (pour rappel, la majorité d'hydroperoxyde $POOH$ consommée dans le processus d'oxydation provient de la phase d'auto-accélération).

La valeur initiale de site d'oxydation PH est estimée à partir de la masse volumique de la matrice ρ , de la masse molaire du monomère $M_{monomere}$ et du nombre de groupes méthylène que peut donner un amide N_{methyl} selon l'expression : $[PH]_0 = \rho \cdot N_{methyl}/M_{monomere}$ [Ernault et al., 2019].

La valeur initiale et aux limites d'oxygène O_2 est estimée par la loi de Henry. La loi de Henry traduit l'équilibre d'oxygène à l'interface. La loi de Henry résulte de l'équilibre des potentiels chimiques à l'interface [Grandidier et al., 2015].

| Espèces | Conditions initiales $\forall z, t = 0$ | Conditions limites $\forall t, z = \pm L$ |
|----------------------------------|---|---|
| $[POOH]$ | $[POOH]_0 = 1 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ | — |
| $[P^\bullet]$ | 0 | — |
| $[PO_2^\bullet]$ | 0 | — |
| $[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}$ | 0 | — |
| $[PH]$ | $[PH]_0 = 14.4$ mol L $^{-1}$ | — |
| $[O_2]$ | $[O_2]_0 = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$ | $[O_2]_0 = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$ |

Tableau 2.4 – Conditions initiales et aux limites

Pour résoudre ce système, il faut connaître les 12 paramètres (diffusion, constante de réaction, rendement). [Colin et al., 2020] donnent ces paramètres pour les époxys.

- ▷ Les paramètres de diffusion sont :
 - ▷ Solubilité : $S_{O_2} = 1.45 \times 10^{-7}$ mol L $^{-1}$ Pa $^{-1}$
 - ▷ Diffusion : $D_{O_2} = 4, 7 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-20000}{RT}\right)$ m s $^{-2}$
- ▷ Les constantes de réaction k_i et rendements γ_i sont reportés dans le tableau 2.5.

| Polymère DGEBF-CAF | | | |
|---|----------------------|---|----------------------|
| Température 120 °C | | Température 150 °C | |
| k_{1u} (s ⁻¹) | 8×10^{-5} | k_{1u} (s ⁻¹) | 1.3×10^{-3} |
| k_{1b} (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 2.1×10^{-3} | k_{1b} (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 1.5×10^{-2} |
| k_2 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 1.0×10^8 | k_2 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 1.0×10^8 |
| k_3 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 2.5×10^{-1} | k_3 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 3.0 |
| k_4 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 8.0×10^{11} | k_4 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 8.0×10^{11} |
| k_5 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 3.0×10^{11} | k_5 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 3.0×10^{11} |
| k_6 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 7.7×10^4 | k_6 (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | 4.3×10^6 |
| γ_1 (%) | 60 | γ_1 (%) | 60 |
| γ_{CO} (%) | 25 | γ_{CO} (%) | 30 |
| γ_5 (%) | 50 | γ_5 (%) | 50 |

Tableau 2.5 – Valeurs des k_i et γ_i , d'après [Colin et al., 2020]

Les valeurs des constantes de réaction amènent quelques remarques :

1. k_1 fixe la période d'induction (période jusqu'à la phase d'auto-accélération), en d'autres termes, la facilité que l'hydroperoxyde a pour se décomposer. Pour les époxyds, le temps d'induction est très faible.
2. k_2 est fixée par les études issues de la littérature. Cette constante de réaction a une valeur très élevée car l'oxygène réagit très rapidement avec le radical libre.
3. k_3 traduit la facilité du polymère à s'oxyder : plus cette valeur est grande et plus le polymère s'oxyde rapidement. Elle évolue dans le même sens que k_1 . Sa valeur est déterminée par une relation basée sur l'énergie de la dissociation de la liaison $C - H$ mise en évidence par [Korcek et al., 1972] et utilisée dans [Colin et al., 2020; Ernault et al., 2019] par exemple.
4. k_4 et k_5 sont grandes car l'énergie d'activation de la réaction est proche de 0.
5. Le sens physique de cette constante k_6 n'est pas évident car la question concernant la mobilité moléculaire du radical (groupe caractéristique) peroxyde PO_2^\bullet reste ouverte. Les constantes de réaction de terminaison respectent l'ordre : $k_4 > k_5 >> k_6$ [Ernault et al., 2019].

Les valeurs des constantes de réaction sont estimées par itérations sur des expériences comme illustré dans [Colin et al., 2004] ou [Ernault et al., 2019].

Plus récemment, Colin et al., 2020 ont utilisé une loi de Mahieux et Reifsnyder pour exprimer les constantes k_3 et k_6 en fonction de la température, de la température vitreuse du matériau et des constantes cinétiques dans l'état vitreux et caoutchouteux. Par exemple, pour des époxyds réticulés par diamine, l'équation 2.49 est établie où $k_{6r} = 1.4 \times 10^{10}$ la valeur de k_6 dans le domaine caoutchouteux, $k_{6v} = 1.4 \times 10^5 \exp \left[-\frac{16000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) \right]$ la valeur de k_6 dans le domaine vitreux, T_v et T_r les températures qui délimitent la transition vitreuse.

$$k_6 = k_{6r} + (k_{6r} + k_{6v}) \exp \left[- \left(\frac{1/T - 1/T_v}{1/T_r - 1/T} \right)^{1,3} \right] \quad (2.49)$$

2.6.4.3 Résolution analytique du modèle mécanistique

Une résolution numérique de l'ensemble du système est coûteuse en ressources et peu utilisée en pratique. Ainsi des simplifications du modèle ont été faites. Des résolutions semi-analytiques du terme réactif existent. L'équipe de Audouin [Audouin et al., 1994] utilise alors une suite d'hypothèses pour proposer une solution semi-analytique approchée. Ils obtiennent le modèle hyperbolique de consommation d'oxygène $[O_2]$ suivant l'équation 2.50 avec $\alpha = k_2 \left(\frac{r_i}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$ et $\beta = \frac{k_2}{k_3[PH]} \left(\frac{k_6}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$ où les k_i et r_i sont des constantes de réaction.

$$r([O_2]) = \frac{\alpha [O_2]}{1 + \beta [O_2]} \quad (2.50)$$

Ce modèle hyperbolique est lié à la volonté d'obtenir une loi non-empirique de la réaction d'oxygène. Ils établissent ensuite une expression de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction du temps. Les nombreuses hypothèses demandent d'être réduites afin d'avoir une meilleure précision.

Depuis les années 2000, Xavier Colin [Colin, 2000] et son équipe continuent de proposer des expressions semi-analytiques du schéma mécanistique.

La résolution de modélisations semi-analytiques repose sur des hypothèses qui ont chacune une limitation, regroupées dans le tableau 2.6.

| Hypothèse | Limitation |
|--|--|
| Taux de conversion des sites d'oxydation faible : $[PH] \approx cste$ | Faux à partir d'un certain avancement de la réaction, atteint rapidement |
| Un seul mode de décomposition de l'hydroperoxyde $POOH$: unimoléculaire ou bimoléculaire. | En fonction de la température et de la concentration : $[POOH]_C = k_{1u}/k_{1b}$ bien que les deux puissent exister en même temps |
| État stationnaire atteint rapidement : $\frac{d}{dt} \approx 0$ | La période d'induction est de l'ordre de $3k_1^{-1}$ donc faux aux premiers instants |
| Relation entre les constantes de vitesse : $4k_4k_6 \gg k_5^2$ et $k_5^2 = 4k_4k_6$ | À vérifier pour le matériau et la température étudiée |

Tableau 2.6 – Hypothèses et limitations formulées par [Colin et al., 2020] pour établir son modèle analytique.

Dans sa thèse, Xavier Colin a utilisé ces hypothèses pour donner une expression plus précise que Audouin [Colin et al., 2001; Colin, 2000]. Il obtient l'équation 2.51 avec $r_0 = \frac{k_3^2[PH]^2}{k_6}$ la valeur du taux de réaction quand l'oxygène est en excès et $\beta = \frac{k_2k_6}{2k_5k_3[PH]}$.

$$r([O_2]) = 2r_0 \frac{\beta [O_2]}{1 + \beta [O_2]} \left(1 - \frac{\beta [O_2]}{2(1 + \beta [O_2])} \right) \quad (2.51)$$

Cette formule semi-analytique a été utilisée avec succès par d'autres auteurs sur des polymères ([Colin et al., 2001; Olivier et al., 2008]) et sur des composites à matrice organique (CMO) ([Olivier et al., 2009; Tandon and Pochiraju, 2010; Tandon et al., 2006]).

Plus récemment, Colin et al., 2021 proposent de réutiliser certaines hypothèses : le nombre de site d'oxydation reste constant ($[PH] \approx cste$), la décomposition de l'hydroperoxyde est seulement

bimoléculaire, l'état stationnaire est rapidement atteint. En revanche, la dernière hypothèse sur les constantes de réaction est remplacée par une nouvelle hypothèse : $[PO_2^\bullet] \propto m[POOH]$ et $[P^\bullet] \propto m'[POOH]^2$. Le domaine de validité de sa solution semi-analytique est ainsi étendue aux faibles concentrations d'oxygène :

$$r([O_2]) = 2r_0 \frac{\beta [O_2]}{1 + \beta [O_2]} \left(1 - \frac{\beta [O_2]}{2(1 + \beta [O_2])}\right) \left(\frac{1}{1 - b e^{-Kt}}\right)^2$$

où t désigne le temps, b est une constante et $K = 2(r_0 k_{1b})^{1/2} \frac{\beta [O_2]}{1+\beta [O_2]}$ est analogue à une constante de réaction.

L'hypothèse sur les sites d'oxydation *PH* est la plus forte et ne permet pas d'avoir une expression analytique à de forts taux de conversion. Actuellement, aucune résolution semi-analytique ne se passe de cette hypothèse.

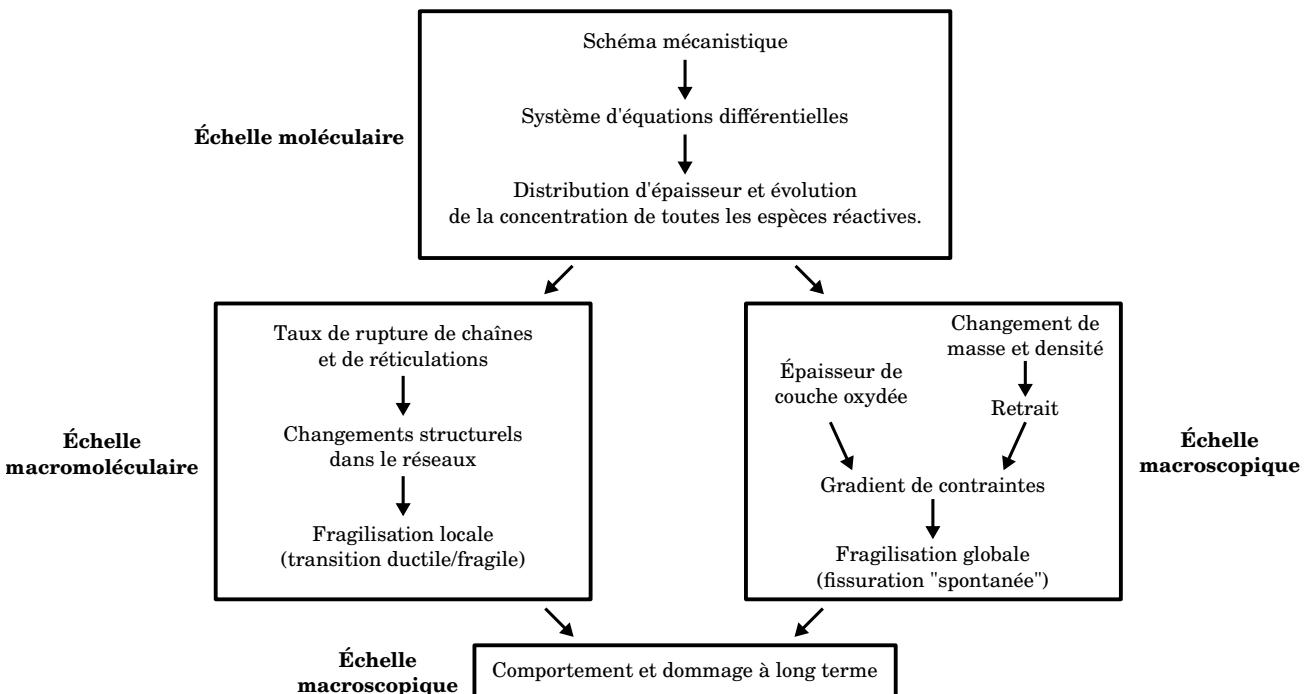


Figure 2.9 – Stratégie de calcul de la durabilité d'un composite (adaptée et traduite de [Colin and Verdu, 2005]).

La résolution numérique des équations est un moyen de s'affranchir de toutes les hypothèses et d'avoir une estimation plus fidèle de la consommation d'oxygène. Colin et Verdu 2005 proposent une méthodologie de calcul plus globale pour prédire la durabilité d'un composite comme illustré figure 2.9. Le cœur de la stratégie repose sur la résolution du schéma mécanistique avec différentes « couches » pour s'affranchir d'une ou plusieurs hypothèses. Les ruptures de chaîne et réticulations permettent de déduire les propriétés à rupture. Le changement de masse et les gradients de contraintes dans la couche limite oxydée permettent d'estimer les fissures locales afin d'améliorer la connaissance à long terme du matériau.

Ces vingt dernières années ont permis le développement de cette modélisation qui repose sur une connaissance chimique. La résolution semi-analytique permet de réduire le temps et le coût de calcul mais elle est fondée sur des hypothèses. La puissance de calcul actuelle permet

de résoudre directement les équations différentielles. Dans cette thèse, cette modélisation sera choisie, en se basant sur les travaux de Colin et al., 2020 qui donne un modèle global d'oxydation pour la famille des époxydes aromatiques. Le schéma mécanistique sera résolu numériquement.

2.6.5 Couplage entre modèle chimique et propriétés mécaniques

Lors de l'oxydation, les propriétés mécaniques du polymère sont affectées par l'oxydation (voir la partie 2.3). Pour résumer le processus chimique, les réactions entre les sites d'oxydation (liaison $C - H$ en position α des atomes les plus électronégatifs [Colin et al., 2020]) et l'oxygène (diffusé dans le polymère) entraînent des coupures de chaînes (création de radicaux libres) suivies par la création de liaisons chimiques irréversibles qui créent un nouveau réseau polymère avec des chaînes actives plus courtes et moins mobiles [Audouin et al., 1994; Fayolle et al., 2007; Rasoldier et al., 2008; Terekhina et al., 2013; Konica and Sain, 2021]. Les propriétés mécaniques de ce nouveau réseau sont donc différentes. Au-delà de cette compréhension physique, la modélisation du couplage est restreinte. Des auteurs considèrent seulement une corrélation entre une grandeur chimique et une grandeur mécanique ([Olivier et al., 2008; Larché et al., 2012; Ishida et al., 2022; Eibl, 2017]). D'autres utilisent des approches thermodynamiques ([Gigliotti et al., 2016b; Konica and Sain, 2020; 2021]). Plus récemment, quelques tentatives de couplage par réseau de neurones ont été publiées ([Ghaderi et al., 2022; Doblies et al., 2019; Valenzuela et al., 2016]) utilisant une régression entre différentes données.

2.6.5.1 Approche chimique

Une méthode pour calculer le rétrécissement et la déformation du matériau en fonction de l'oxydation se base sur la variation de volume [Colin and Verdu, 2005; Decelle et al., 2003]. Le schéma mécanistique permet d'estimer la perte de masse et la variation de masse volumique. Les auteurs calculent le retrait via le modèle mécanistique avec l'équation 2.52.

$$\text{Retrait} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta m}{m_0} - \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right) \quad (2.52)$$

La variation de masse est la somme du gain de masse par l'absorption d'oxygène et de la perte par les volatiles et l'eau, pondérés par la masse molaire. Les volatiles proviennent essentiellement des ré-arrangements de radicaux d'alkoxy. Ces volatiles sont regroupés sous forme d'une molécule moyenne V de masse molaire M_v . La variation de masse volumique est issue d'une loi empirique linéaire avec la masse atomique moyenne M_a . La masse atomique moyenne est calculée à partir de la variation de masse et de la composition atomique. Cette méthode repose sur une loi empirique et l'identification des paramètres (notamment liés à la molécule moyenne V).

L'utilisation de cette loi nécessite l'identification de plusieurs paramètres et elle est partiellement empirique.

2.6.5.2 Corrélation entre la chimie et les propriétés mécaniques

L'idée principale de ces corrélations est de dire que pour un niveau d'oxydation donné, il existe une unique quantité chimique et une unique valeur de propriété mécanique et ce quelle que soit la manière dont le polymère a été oxydé (en terme de temps et de pression). Très tôt des auteurs, notamment des chimistes, se sont intéressés à mettre en lien des paramètres chimiques et mécaniques. Dans les corrélations, on trouve souvent des concentrations d'espèces, de liaison, ou des ratios d'absorption issus de mesure de spectrométrie IR. Côté mécanique, les essais d'indentation sont répandus et nous retrouvons souvent le module élastique ou la dureté. Certains auteurs utilisent les propriétés à rupture ou en cisaillement. Sans être exhaustif, voici quelques corrélations entre deux grandeurs (l'une chimique, l'autre mécanique) issues d'expérimentations :

- ▷ Celina et al., 1998 mettent en vis à vis des profils de carbonyles et d'indentation et ils proposent de corrélérer l'augmentation de rigidité à l'augmentation de la concentration des groupes carbonyles et des réticulations, avec un succès relatif.
- ▷ Larché et al., 2012 utilisent une équation différentielle d'ordre 1 pour modéliser la dépendance au temps de cinq paramètres : concentration des liaisons $C - O - C$, l'absorption du pic des liaisons $C - N$, la température de transition vitreuse et la micro-dureté. La dépendance au temps est similaire pour tous ces paramètres et elle est la même entre la micro-dureté et l'absorption du pic des liaisons $C - N$. Les auteurs montrent aussi une dépendance linéaire de la micro-dureté en fonction de la température de transition vitreuse.
- ▷ Eibl 2017 met en corrélation la résistance au cisaillement interlaminaires (ILSS) avec un ratio d'intensité de FTIR et le point d'inflexion de courbe d'essai thermo-gravimétrique. L'auteur obtient une variation linéaire entre le point d'inflexion de l'essai gravimétrique et la ILSS.

D'autres auteurs se basent sur des modèles chimiques et donc des quantités calculées pour établir leur corrélation [Ishida et al., 2022]. Leurs études chimiques permettent de préciser l'espèce carbonyle la plus probable : l'imide. Les auteurs montrent une dépendance linéaire entre la ténacité et la température de transition vitreuse ainsi que l'accumulation des espèces oxydées (les imides dans son cas). La figure 2.10 montre la corrélation obtenue par l'auteur.

Olivier et al., [Olivier et al., 2008] font de même entre la consommation d'oxygène Q et le module d'indentation. Les auteurs calculent à l'aide d'une forme semi-analytique du modèle mécanistique la quantité d'oxygène consommée, qu'ils mettent en lien avec une mesure de module d'indentation. Cette corrélation montre le lien entre une quantité chimique et mécanique. Cette même démarche est reprise par Lafarie-Frenot et al., 2010 pour prendre en compte la variation de propriété mécanique dans un calcul d'éléments finis.

L'inconvénient de ces corrélations est qu'elles dépendent du matériau et pour certaines de la température (voir [Celina, 2013]).

Néanmoins, elles sont utiles car elles permettent de traduire des critères de fin de vie en mesure mécanique ou en quantité chimique (modèle) [Ishida et al., 2022; Eibl, 2017]. Ce dernier estime l'erreur de prédiction à 11 %.

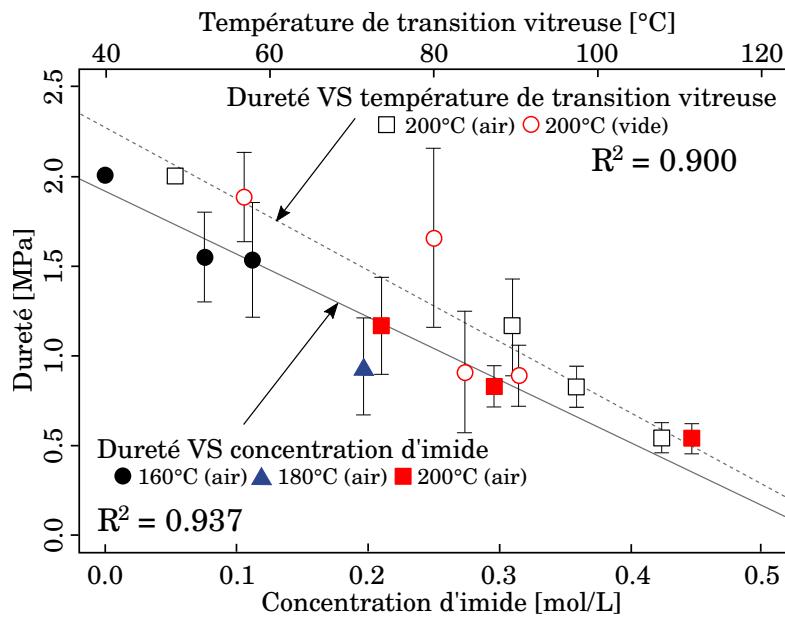


Figure 2.10 – Corrélation entre imide, tenacité, température de transition vitreuse (traduit et adapté de [Ishida et al., 2022]).

2.6.5.3 Approche thermodynamique

Une des premières approches thermodynamiques a été proposée par Gigliotti et al., [Gigliotti et al., 2016b]. Ce modèle permet, grâce à une loi de comportement visco-élastique fonction du niveau d'oxydation, d'estimer le déplacement d'un polymère lorsqu'il est soumis à une charge. La thermodynamique des processus irréversibles est utilisée dans cette approche. A partir de l'énergie libre d'Helmholtz ψ qui dépend des variables d'état V_e et des variables internes V_i , les forces thermodynamiques généralisées sont déduites. Les auteurs proposent une formulation de l'énergie libre d'Helmholtz ψ , en fonction d'un paramètre de vieillissement et d'un paramètre d'adoucissement. Cette modélisation permet finalement aux auteurs d'exprimer les paramètres visco-élastiques en fonction de l'oxydation.

Plus récemment, Konica et Sain [Konica and Sain, 2020] utilisent une méthode similaire mais la prise en compte de l'oxydation se fait à l'échelle moléculaire en se basant sur les réactions chimiques d'oxydation, via un modèle mécanistique simplifié. Les autrices rajoutent un terme de diffusion d'oxygène et un terme de réaction en plus du terme mécanique semblable à Gigliotti et al., 2016b dans l'expression de l'énergie libre. Cette fois, le module de cisaillement dépend de l'oxydation par la variable d'avancement de la réaction 2.40 (voir modèle mécanistique, partie 2.6.4) qui caractérise la quantité de rupture de chaîne. Une version améliorée de ce modèle est proposée par la même équipe [Konica and Sain, 2021] en ajoutant un terme de fissure qui permet de suivre la propagation de fissure. La modélisation mécanique proposée est novatrice, elle dépend directement de la structure du polymère, plus particulièrement de la longueur des chaînes actives et d'un paramètre d'endommagement.

Cette approche thermodynamique élégante permet de lier les échelles. Cependant elle repose sur une modélisation des mécanismes, qui peut-être empirique. Dans tous les cas, ces modèles dépendent de nombreux paramètres qu'il est délicat de connaître *a priori*. Il est alors nécessaire

d'estimer les paramètres via des expériences. Alors que Gigliotti et al., 2016b confrontent leur modèle à des résultats expérimentaux, Konica et Sain 2020; 2021 n'ont pas encore ce genre de confrontation. De plus, le maillage doit avoir une taille de maille plus petite que la plus petite taille considérée (échelle moléculaire). Ce sont ces modèles qui couplent le mieux la chimie et la mécanique actuellement à travers des considérations énergétiques.

Des détails sur la méthodologie de l'approche thermodynamique peuvent être trouvés dans [Beurle et al., 2020].

2.6.5.4 Approche par réseaux de neurones

Un réseau de neurones est un assemblage de plusieurs couches. Généralement, une couche d'entrée envoie ses données à des couches cachées pour finir sur la couche de sortie. La valeur des neurones est le produit scalaire entre les valeurs de la couche précédente et des pondérations. Pendant le processus d'apprentissage, les pondérations sont apprises par le réseau pour minimiser l'erreur de la quantité en sortie. Les réseaux de neurones sont utilisés dans la prédiction de la dégradation de polymère. Dans le cas des vieillissements humides, Valenzuela et al., 2016 utilisent un réseau de neurones dense pour prédire la prise de masse de polymère à partir de ses propriétés physiques dans un vieillissement humide, notons que les auteurs utilisent peu de données pour l'entraînement. Wang et al., 2019 utilisent un type de réseau semblable, pour prédire la perte de masse d'un échantillon de PVC soumis à de la pyrolyse entre un échantillon vierge et un vieilli (thermo-oxydé). D'autres types de réseaux peuvent être utilisés comme les réseaux récurrents (effet de mémoire sur des séries temporelles) avec lequel Nguyen et al., [Nguyen et al., 2021] prédisent la déformation d'un polymère soumis à des contraintes et de l'humidité. Les données d'entraînement sont issues de simulations par éléments finis et non de mesures comme dans les publications précédentes.

Les réseaux de neurones sont également utilisés pour analyser des expériences et notamment les spectres de FTIR. Enders et al., 2021 utilisent un réseau de neurones avec en entrée un spectre de FTIR pour extraire en sortie les groupes fonctionnels présents. Plus proche du sujet de cette thèse, Doblies et al., 2019 utilisent un réseau de neurones pour lier les données issues d'une mesure FTIR à la dégradation d'un polymère. Les données sont traitées avant d'être utilisées comme entrée du réseau pour augmenter la précision. Une réduction de bruit, une normalisation, une interpolation puis une intégration, et une extraction des caractéristiques (fréquences, hauteur de pic) est classiquement faite. Ils prédisent au final la résistance ultime à la traction, la température et le temps d'exposition. Les auteurs montrent que l'étape de pré-traitement diminue de 3 à 10 fois l'erreur sur les prédictions avec une réduction du temps de calcul. Les auteurs ne font pas de prédiction et notent que le réseau est entraîné pour une géométrie, un appareil FTIR et un jeu de paramètres de mesures donnés. Néanmoins, ce travail montre la pertinence d'utiliser des réseaux de neurones pour coupler la chimie et la mécanique en l'absence de modèle physique.

Une approche encore plus originale est proposée par Ghaderi et al., 2022. Les auteurs modélisent le comportement d'un essai macroscopique d'un élastomère vieilli par thermo-oxydation et humidité. Contrairement à de nombreuses modélisations, ils partent de l'échelle macroscopique pour descendre à l'échelle des chaînes de polymère. Le comportement de ces chaînes est lui

modélisé par un réseau de neurones. Pour calculer le comportement macroscopique, ils utilisent un système multi-agent : un échantillon d'élastomère est une multitude de chaînes (une chaîne est un agent). Ces chaînes interagissent entre elles selon des lois connues et prises en compte dans leur modèle global.

Les réseaux de neurones sont de plus en plus utilisés et étudiés avec de nombreuses applications en physique pour faire des modèles prédictifs. Leurs résultats se montrent performants mais ils n'améliorent pas la compréhension de la physique [Ghaderi et al., 2022]. Les réseaux informés par la physique (PINN) semblent également prometteurs bien qu'aucun papier n'ait été trouvé sur le thème de la dégradation des polymères.

Bilan

Plusieurs conclusions émanent de cette revue bibliographique. D'abord, l'effet de l'environnement sur le vieillissement par thermo-oxydation est traduit en une condition aux limites, qui jusque là, traduit principalement l'effet d'une variation de pression. Les environnements de vieillissement plus réalistes ne sont pas suffisamment étudiés comme notamment l'effet d'un écoulement. Dans ce cas, la condition aux limites pourrait être modifiée. La dégradation des polymères dans ces environnements doit être maîtrisée afin de prévoir les modifications des propriétés (notamment mécaniques). En particulier, la thermo-oxydation entraîne une modification chimique (dans les liaisons et les groupes fonctionnels présents) qui se traduit de différentes manières : le matériau devient plus fragile, rigide, change de couleur, de masse volumique, ...

Ensuite, les méthodes de caractérisation se basent sur ces changements pour étudier la thermo-oxydation. Par exemple, les essais d'indentation utilisent le changement de propriétés mécaniques, cette méthode de mesure permet de sonder localement les propriétés du polymère et donc de caractériser la couche oxydée. Néanmoins, la résolution spatiale de cette technique de caractérisation est faible.

Enfin, la modélisation de la chimie de la thermo-oxydation est maîtrisée mais aucun modèle n'est capable de lier la chimie aux variations de propriétés mécaniques. Différentes approches sont utilisées, notamment des approches empiriques basées sur des corrélations. Néanmoins, ces couplages ne sont pas universels et doivent être adaptés à chaque matériau. Dans le but de mieux comprendre l'effet d'un écoulement sur la thermo-oxydation, des échantillons d'époxy vieillis en four et en soufflerie à des températures et pressions semblables vont être étudiés. Les méthodes de mesures d'indentation, de rugosité et de colorimétrie permettront de caractériser l'oxydation des échantillons. Enfin, une modélisation reposant sur le modèle mécanistique combiné à un réseau de neurones permettra de prédire les variations de propriétés mécaniques dans le but de réduire le nombre et la durée des essais expérimentaux.

CHAPITRE

3

Matériaux et moyens expérimentaux

Les environnements de vieillissement et les techniques de caractérisation de la thermo-oxydation utilisés dans cette thèse sont expliqués dans ce chapitre. Après avoir présenté le matériau étudié, les environnements de vieillissement en four et en soufflerie seront décrites. Les champs de pression et de température auxquels les échantillons sont soumis sous écoulement seront déterminés grâce à des mesures expérimentales et un calcul numérique RANS. Enfin, les méthodes de mesures de module d'indentation et de changement de couleur seront présentées, afin de caractériser la thermo-oxydation.

Sommaire

| | | |
|---------|--|----|
| 3.1 | Choix du matériau | 55 |
| 3.2 | Conditions de vieillissement en four et en soufflerie | 56 |
| 3.2.1 | Vieillissement en four | 56 |
| 3.2.2 | Vieillissement en soufflerie | 57 |
| 3.2.2.1 | Veine d'essai pour le vieillissement des échantillons | 57 |
| 3.2.2.2 | Caractérisation aérothermique de la veine d'essai en température et pression | 58 |
| | Mesures de pression | 59 |
| | Mesure de la température | 60 |
| 3.2.2.3 | Simulation numérique RANS de l'écoulement et des champs de température | 64 |
| | Validation de la simulation aérothermique fluide/structure | 68 |
| 3.3 | Techniques expérimentales de caractérisation de l'oxydation | 72 |
| 3.3.1 | Caractérisation par indentation | 72 |
| 3.3.1.1 | Préparation des échantillons | 72 |
| 3.3.1.2 | Paramètres d'essai d'indentation | 73 |
| 3.3.1.3 | Post-traitement d'un essai d'indentation | 74 |
| 3.3.2 | Caractérisation par microscopie : rugosité | 77 |
| 3.3.3 | Caractérisation de l'avancement de l'oxydation par colorimétrie | 78 |
| 3.3.3.1 | Spectrométrie UV-Visible | 78 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.3.3.2 | Différence de couleur ΔE_{ab}^* et temps équivalent t^* sur un polymère | 79 |
| | Mesure de changement de couleur ΔE_{ab}^* | 80 |
| | De la différence de couleur ΔE_{ab}^* vers un paramètre intrinsèque t^* | 82 |
| | Lien entre module d'indentation <i>EIT</i> et le changement de couleur ΔE_{ab}^* | 84 |
| | Validation de l'équivalence temps-température-pression | 85 |
| | Validation du temps équivalent t^* | 86 |
| | Validation de la prédiction de propriété mécanique <i>EIT</i> | 87 |
| | Limitations de la méthode | 88 |
| 3.3.3.3 | Application aux composites | 89 |

D'une part, la bibliographie a montré un besoin de réaliser des vieillissements dans des conditions réalistes car les vieillissements en four ne permettent pas de reproduire toutes les conditions auxquelles le matériau peut être exposé au cours de sa durée de vie. Ainsi, une veine d'essai d'une soufflerie aérothermique a été conçue, réalisée et utilisée afin de fournir des conditions de vieillissements réalistes. Ce dispositif expérimental inédit permet de reproduire les conditions de température et d'écoulement présents autour des pièces des moteurs d'avion. L'écoulement dans la veine d'essai a été caractérisé par des mesures locales de pression et de température afin de maîtriser finement les conditions de température et de pression (paramètres influents de l'oxydation). Ces mesures ponctuelles ne suffisent pas pour connaître la distribution de température dans tous les échantillons de polymère et la pression aux interfaces. Une simulation RANS fluide moyennée a été mise en place pour obtenir les informations manquantes. Cette simulation, validée par les mesures expérimentales, donne une connaissance des champs de pression et de température, en tout point de la veine d'essai.

D'autre part, l'état de l'art sur les techniques expérimentales montre l'insuffisance de résolution spatiale (FTIR ou même indentation) pour caractériser les couches oxydées. L'indentation est également très sensible à l'état de surface de l'échantillon. Ce chapitre propose une technique originale par son application basée sur la mesure du changement de couleur des échantillons d'epoxy et de composite. Cette mesure est validée et corrélée avec l'indentation qui est une méthode connue et couramment utilisée. L'équivalence établie entre le module d'indentation et le changement de couleur permet alors de passer d'une mesure à l'autre. Cette méthode est aussi applicable aux matériaux composites sous réserve d'apporter quelques précautions au traitement d'images.

3.1 Choix du matériau

La résine polymère étudiée dans cette thèse est une résine epoxy diamine PR520 fabriquée par Cytec Engineered Materials (semblable à [Colin et al., 2020; Pecora et al., 2021]) et proche chimiquement de la résine DGEBA-CAF. La cuisson et la mise en forme ont entièrement été réalisées par SAFRAN. Les échantillons sont reçus en forme et polymérisés.

Pour des raisons d'intégration dans la soufflerie (voir partie 3.2.2.1), les échantillons ont une forme particulière (figure 3.1). La surface carrée utile d'exposition est de 8×8 mm pour un échantillon d'une épaisseur de 5 mm. Les vieillissements en four et en soufflerie ont été réalisés avec la même forme d'échantillon pour n'avoir aucune influence de la géométrie sur le processus d'oxydation.

Les propriétés mécaniques de la résine proviennent de la documentation technique et d'articles. Les différentes valeurs des propriétés mécaniques et des grandeurs thermo-physiques sont regroupées dans le tableau 3.1.

Des échantillons de composite seront également utilisés : ces composites sont composés de fibres de carbone tissées et d'une matrice polymère identique aux échantillons de polymère. Pour des raisons de confidentialité, le schéma de tissage n'est pas fourni. La forme des échantillons de composite est la même que ceux de polymère, pour les vieillissements en four et en soufflerie, pour ne pas induire de biais expérimental.

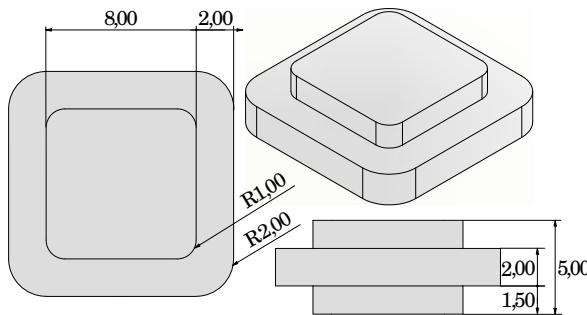


Figure 3.1 – Plan des échantillons de résine polymère et de composite.

| Sources | Température de transition vitreuse T_g (°C) | Module élastique E (GPa) | Coefficient de Poisson ν | Masse volumique ρ (kg m ⁻³) | Capacité thermique C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹) | Conductivité thermique λ (W m ⁻¹ K ⁻¹) |
|-------------------------------|---|--------------------------|------------------------------|--|--|---|
| Documentation technique Cycom | 160 | 4 | 0.4 | 1250 | 1100 | 0.192 |
| [Pecora et al., 2021] | 159 (vierge) 154 (oxydé) | - | - | - | - | - |
| [Stickler and Ramulu, 2001] | - | 3.54 | 0.38 | - | - | - |
| [Hao et al., 2022] | - | 4.278 | - | - | - | - |

Tableau 3.1 – Propriétés mécaniques de la résine PR520.

3.2 Conditions de vieillissement en four et en soufflerie

Deux environnements de vieillissement ont été utilisés dans ce travail. Le premier environnement est un four avec des conditions d'air statique. L'avantage de cet environnement est de pouvoir facilement maîtriser les conditions en température (cinétique chimique) et en pression (quantité d'oxygène disponible à l'interface). Cet environnement est utilisé en laboratoire pour étudier la thermo-oxydation induite par le vieillissement. Le second environnement est une soufflerie pour générer un écoulement chaud autour d'échantillons pour reproduire les conditions que subissent les aubes de FAN d'un moteur d'avion en composite.

3.2.1 Vieillissement en four

Un four Memmert a été utilisé pour réaliser les vieillissements sous air en four. Les échantillons utilisés pour faire la comparaison entre le four et la soufflerie ont été vieillis à 150 °C sous air à pression atmosphérique (pression partielle d'oxygène de 0.21 bar) entre 10 h et 1000 h.

D'autres échantillons ont été vieillis dans des conditions différentes en température et pression d'oxygène pour à la fois valider la technique de caractérisation par colorimétrie développée en partie 3.3.3 et optimiser le couplage chimico-mécanique dans la modélisation présenté en partie 5.2.2.

Des échantillons ont été vieillis à 140 °C sous air à pression atmosphérique pendant 60 h, 80 h et 100 h.

Le vieillissement d'échantillons a aussi été réalisé sous pression d'oxygène dans une enceinte Topin à 150 °C et à une pression partielle d'oxygène $P_{O_2} = 0.445$ bar pendant 20 h, 40 h, 60 h, 80 h et 100 h ainsi qu'à une pression partielle d'oxygène $P_{O_2} = 2$ bar pendant 96 h.

Les différents vieillissements sont résumés dans le tableau 3.2.

| T (°C) | P_{O_2} (bar) | Durée (h) | Essais |
|--------|-----------------|---------------------|--|
| 150 | 0.21 | de 10 à 1000 | Référence (four, pression atmosphérique) |
| 140 | 0.21 | 60, 80, 100 | Colorimétrie et modélisation (four, pression atmosphérique) |
| 150 | 0.445 | 20, 40, 60, 80, 100 | Colorimétrie et modélisation (enceinte Topin) |
| 150 | 2 | 96 | Colorimétrie et modélisation (enceinte Topin) |

Tableau 3.2 – Résumé des essais de vieillissement en condition d'air calme (four).

3.2.2 Vieillissement en soufflerie

La soufflerie BATH (Banc AeroTHERmique), sur le site de Prometée de l'institut Pprime, a été adaptée pour réaliser les vieillissements. Cette soufflerie peut fournir des conditions d'écoulement proches de Mach 1 et des températures comprises entre l'ambiente et 900 °C. Les détails techniques de l'installation sont développés dans les travaux de Arun Subramanian 2022. Une veine différente de celle utilisée par Subramanian a été développée, validée et utilisée ici (figure 3.2).

Cette nouvelle veine permet de vieillir des échantillons à environ 150 °C, à des pressions comprises entre 1 bar et 2 bar et pour des durées jusqu'à 100 h. La soufflerie nécessite de faire des essais interrompus car la veine est ouverte et la consommation d'air est importante. Aussi, le banc expérimental n'est pas automatisé. En pratique, des durées de 5 h sont réalisées quotidiennement. Le temps caractéristique de la réponse thermique de l'échantillon à l'écoulement est de l'ordre de 5 min. Cette durée est alors négligeable devant la durée du vieillissement journalier.

3.2.2.1 Veine d'essai pour le vieillissement des échantillons

Une nouvelle veine a été produite pour atteindre les conditions de vieillissement rencontrées par les moteurs (voir tableau 3.3).

La figure 3.2 montre les éléments principaux constituant la veine d'essai. L'air chaud passe d'abord dans un convergent (à droite sur la figure) afin de réduire la section et d'accélérer l'écoulement. La veine a une section de passage de 50 mm de large et 16 mm de haut. Les échantillons

| Paramètres | Valeur cible |
|--------------------|---|
| Vitesse écoulement | Mach = 0.9 |
| Température | 150 °C dans l'ensemble de l'échantillon |
| Pression totale | 1.85 bar |
| Durée | jusqu'à 100 h |
| Débit | 250 g s ⁻¹ |

Tableau 3.3 – Conditions de vieillissement souhaitées dans la veine de la soufflerie BATH.

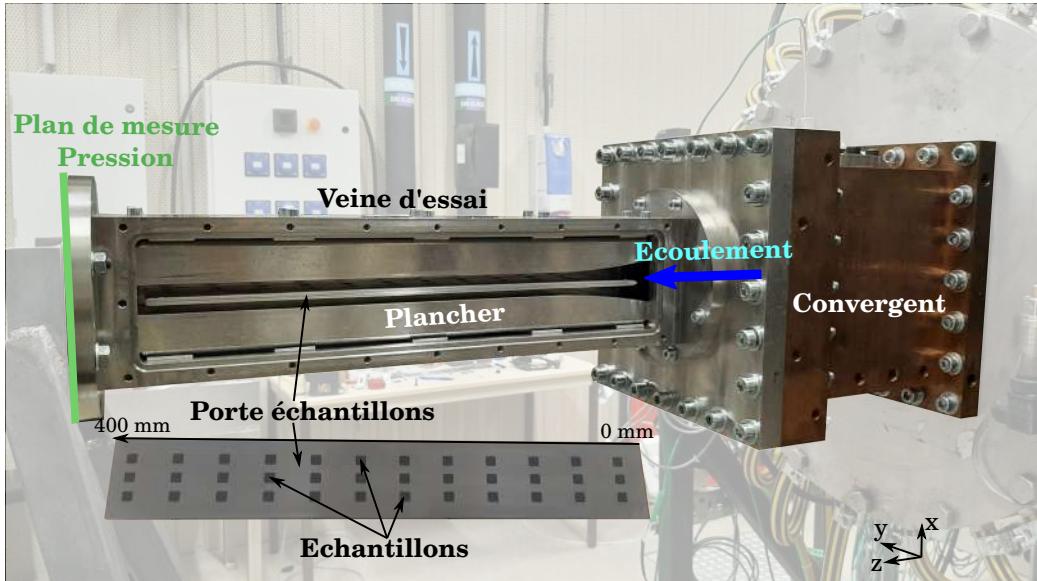


Figure 3.2 – Photo de la veine d'essai.

sont placés dans un support d'échantillons (porte échantillons) pour que les échantillons soient soumis à l'écoulement des deux côtés et aient une température la plus homogène possible et proche de la température de l'écoulement. La plaque support des échantillons sépare l'écoulement en deux sections de manière symétrique. Ce support permet de mettre simultanément jusqu'à 36 échantillons en 3 colonnes de 12 échantillons. Les planchers permettent une dernière réduction de section pour atteindre les conditions d'écoulement souhaitées proches de la vitesse du son.

La veine est fabriquée en acier inoxydable pour sa tenue en température et afin de limiter les transferts de chaleur entre les échantillons et les parois de la veine d'essai. De part sa faible conductivité thermique ($\lambda \approx 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), les pertes thermiques par diffusion dans les échantillons sont ralenties et minimisent le gradient de température dans les échantillons latéraux d'une même abscisse. Ce point est détaillé à la fin de la partie.

3.2.2.2 Caractérisation aérothermique de la veine d'essai en température et pression

La caractérisation de la veine consiste à mesurer la température des échantillons et la pression de l'écoulement en sortie de la veine. Les conditions totales de pression (équation 3.1) et de température (équation 3.2) en amont de la veine sont de 1.85 bar et de 161 °C. La température totale du fluide est supérieure à la température de vieillissement des échantillons car des pertes thermiques existent dans la veine d'essai.

$$P_t = P_s + \frac{1}{2} \rho V^2 \quad (3.1)$$

$$T_t = T_s + \frac{1}{2C_p} V^2 \quad (3.2)$$

Mesures de pression

Les mesures de pression sont réalisées avec une sonde Pitot d'un diamètre intérieur de 0.5 mm et un diamètre extérieur de 1 mm. Ainsi la précision absolue de positionnement de la sonde est d'un diamètre, soit 1 mm. La précision de positionnement relative entre deux points est liée aux bancs robotisés de déplacement d'une précision inférieure à 0.01 mm. Cette sonde est reliée à un capteur de pression d'une plage de mesure de 0 bar à 2.5 bar. La sonde utilisée est une PTX 5072 TA A2 CA H0 PA, elle délivre une intensité comprise entre 4 et 20 mA. Chaque point d'acquisition est la moyenne de 20 mesures réalisées à une fréquence de 10 Hz, soit pendant 2 s. Le plan de sondage est affleurant au porte échantillons afin d'éviter de faire des mesures dans son sillage, zone non représentative des conditions d'exposition des échantillons.

La figure 3.3 montre les positions des profils de mesure de pression dans le plan de sondage. Ces profils permettent de quadriller la section de sortie et de vérifier la symétrie du profil.

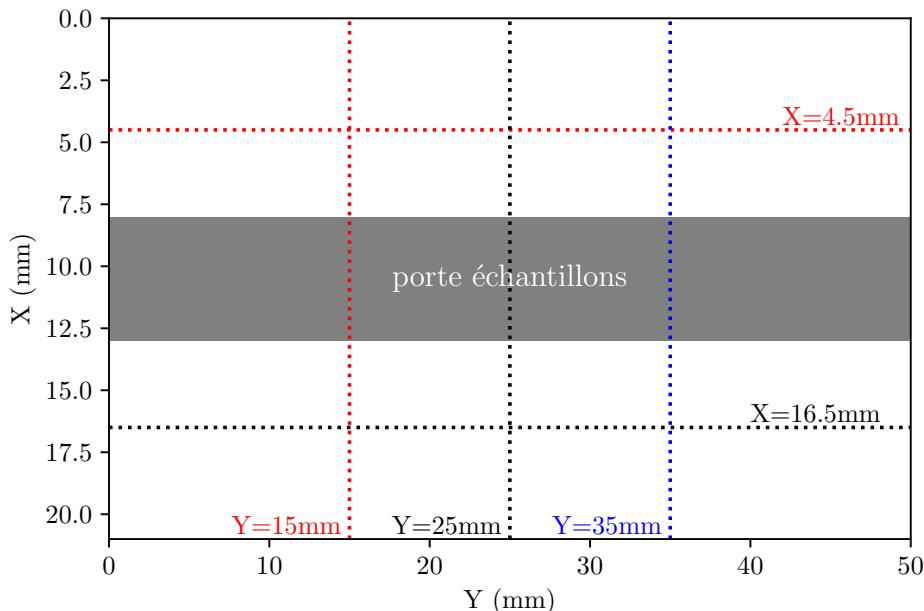
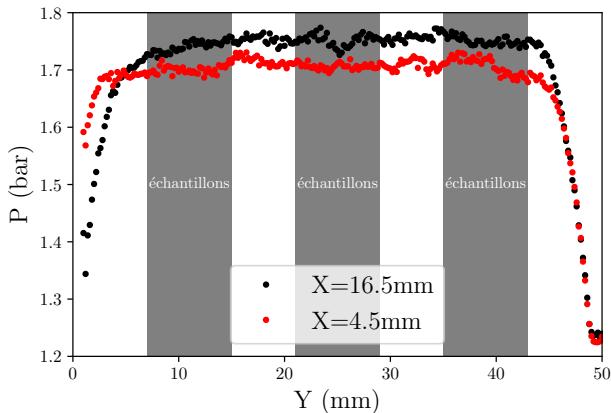
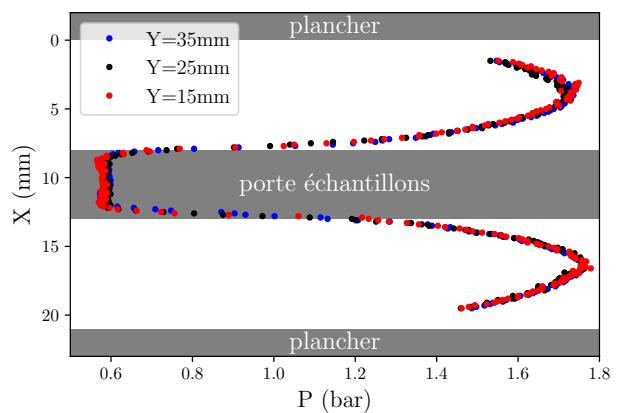


Figure 3.3 – Positionnement des plans de mesures de pression en sortie de la veine d'essai.

Les figures 3.4a et 3.4b montrent les résultats des sondages de pression totale. La figure 3.4a présente les profils de pression qui valident la symétrie des écoulements de part et d'autre du porte échantillons et donc des deux faces des échantillons. Au centre de la veine, la pression mesurée est presque égale à la pression totale en amont de la veine (perte de charge très faible grâce aux formes optimisées de la veine). Les fluctuations de pression observées sur le profil sont dues à des variations de débits massiques d'air liées à la régulation de l'écoulement et à l'existence



(a) Profils de pression horizontaux en sortie de la veine (valeur de X constante). Les zones grisées représentent la position des échantillons.



(b) Profils de pression verticaux en sortie de la veine (valeur de Y constante). La pression est représentée sur l'axe horizontal. La zone grisée représente la position du porte échantillon.

Figure 3.4 – Mesures de pression totale en sortie de veine. À $z = 400$ mm, le zéro étant au début du porte échantillon.

de vibrations de la sonde Pitot. Proche des parois, en $Y = 0$ mm et $Y = 50$ mm, la pression totale diminue en raison du développement des couches limites. Aucun échantillon n'est présent en face de ces couches limites et on peut alors considérer que la pression totale est constante en sortie de la veine. La figure 3.4b présente les profils de pression dans la direction normale aux échantillons. L'intérêt est notamment de quantifier les épaisseurs des couches limites subies par les échantillons. Le profil de pression est symétrique ce qui valide les remarques précédentes. Au milieu du profil (figure 3.4b), le plateau de pression totale compris entre $Y = 7.5$ mm et $Y = 12.5$ mm montre la dépression dans le sillage du porte échantillon. Au milieu de la section de passage, on retrouve la pression totale. Les autres zones de variation montrent les couches limites sur les planchers et le porte échantillon. Les trois profils se superposent parfaitement ce qui montre l'homogénéité de l'écoulement dans la veine. Les couches limites se développent autour du porte échantillon présentant des profils symétriques entre la partie haute et basse de l'échantillon.

Ces mesures de pression valident la vitesse de l'écoulement proche de Mach 1 au centre et en fin de veine car la pression totale est égale à 1.85 bar d'après la relation de Saint-Venant (équations 2.6 et 2.5). Les conditions aérodynamiques sont donc homogènes sur les échantillons.

Mesure de la température

Les mesures de température ont été obtenues avec un thermocouple de type K de quelques dizaines de micromètre de diamètre (dont le temps de réponse dans cet écoulement est de l'ordre de 10 ms). La fréquence d'acquisition est de 1 Hz. Chaque mesure est une moyenne de 50 points. La précision absolue d'un thermocouple de type K est de 1 °C avec une précision relative de 0.1 °C.

La température adimensionnée θ est tracée pour différentes températures totales T_{total} en fonction de la température mesurée T et de la température ambiante $T_{ambiente}$ (équation 3.3).

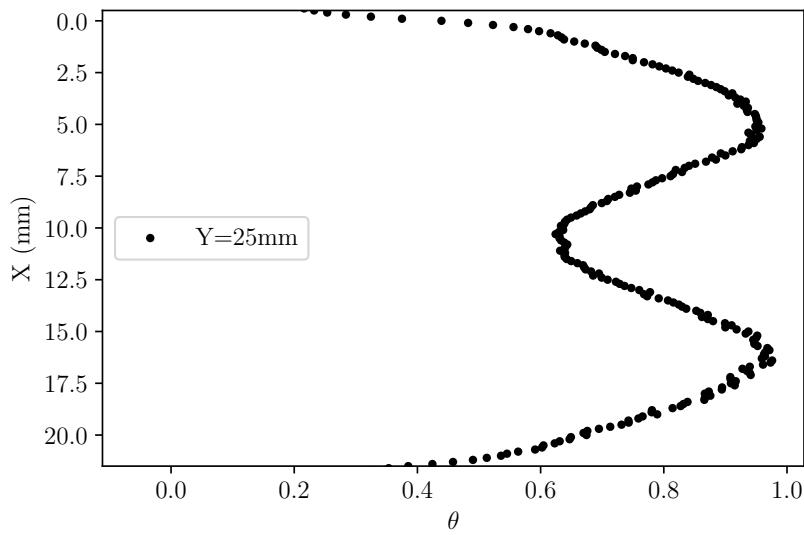


Figure 3.5 – Profil transversal de température adimensionnée θ au centre de la veine en sortie.

$$\theta = \frac{T - T_{ambiante}}{T_{totale} - T_{ambiante}} \quad (3.3)$$

La figure 3.5 montre un profil de température dans la direction normale des échantillons au centre de la veine. Les deux bosses symétriques montrent que la distribution de température de l'écoulement est aussi symétrique.

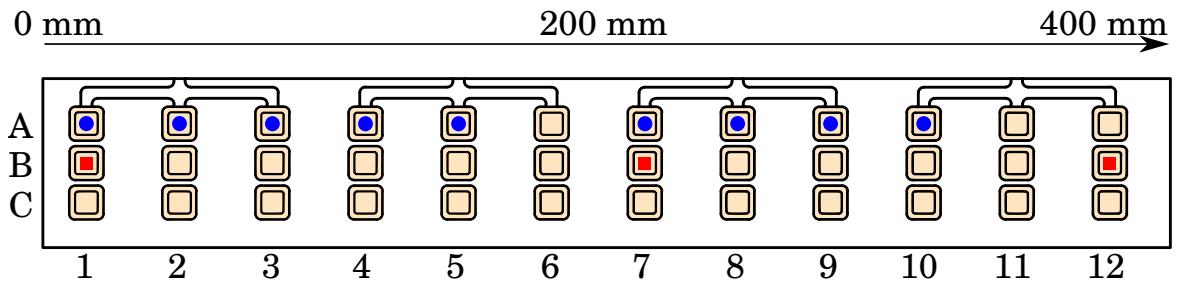


Figure 3.6 – Positionnement des thermocouples dans les échantillons. Les échantillons bleus désignent ceux de la rangée A et les rouges ceux de la rangée B. Le code couleur est conservé sur les figures 3.7 et 3.8.

Des thermocouples ont été coulés dans certains échantillons pour mesurer et vérifier leur température durant le vieillissement. La figure 3.6 montre la position des échantillons instrumentés dans le porte échantillons. Les échantillons bleus désignent ceux de la rangée A et les rouges ceux de la rangée B. Le code couleur est conservé sur les figures 3.7 et 3.8. La distance est prise à 0 au bord d'attaque du porte échantillons. La distance au bord d'attaque du porte échantillons augmente dans le sens de l'écoulement.

La figure 3.7 montre l'évolution de la température dans les échantillons. La température des échantillons est décroissante dans le sens de l'écoulement car la couche limite thermique s'épaissit en fonction de la distance au bord d'attaque et entraîne une légère réduction des transferts thermiques convectifs entre l'air et le porte échantillon pour un même flux perdu par conduction

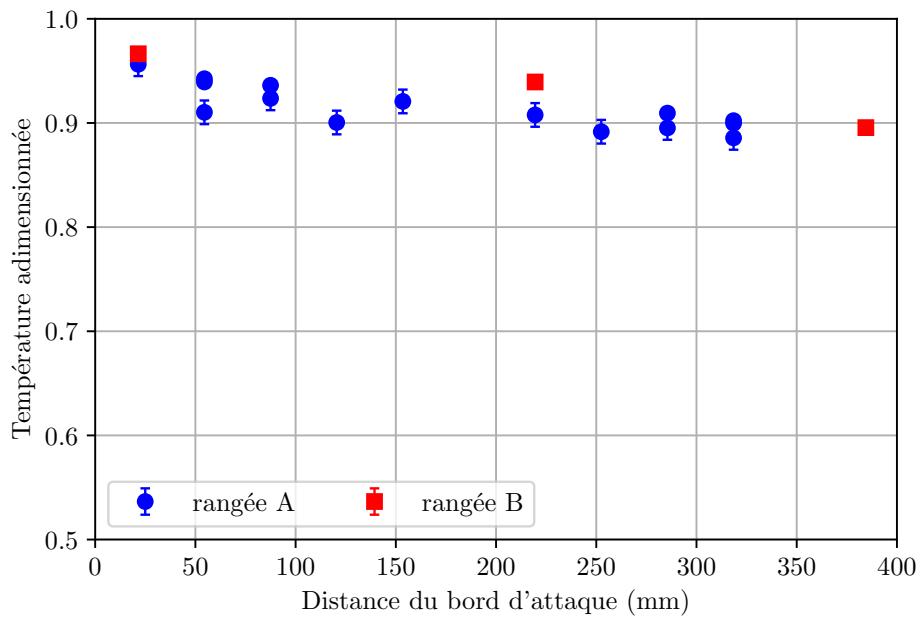


Figure 3.7 – Température adimensionnée dans les échantillons dans les rangées A (bleu) et B (rouge).

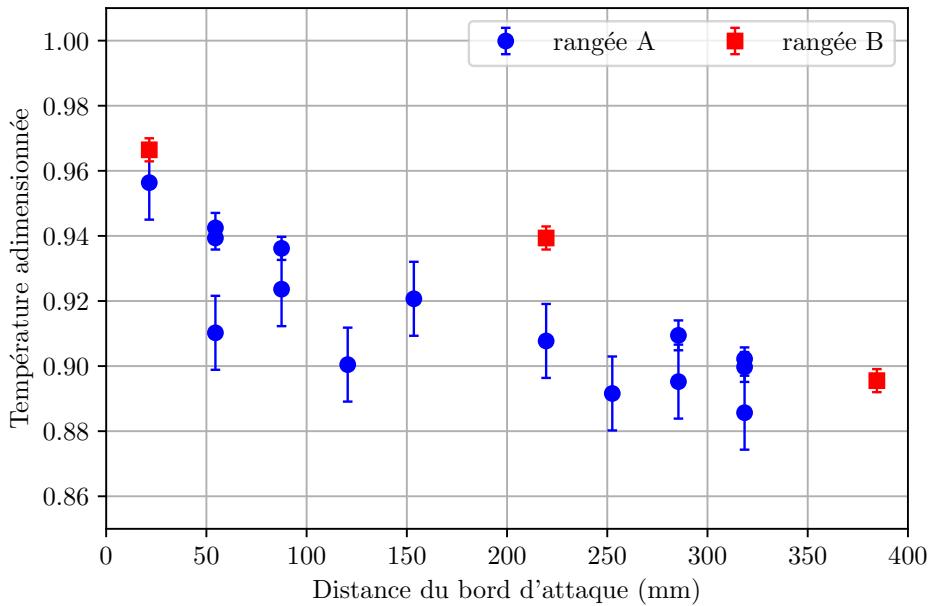


Figure 3.8 – Zoom de l'échelle de température adimensionnée dans les échantillons.

dans les parois de la veine. Les températures adimensionnées ont été obtenues avec plusieurs températures totales d'écoulement. Tous les profils se superposent. En zoomant sur la variation de température (figure 3.8), l'écart de température totale extrême est de 0.06 ce qui correspond à 10 °C pour une température totale d'écoulement de 161 °C.

Plus spécifiquement pour une température totale de 161 °C, la figure 3.10 montre le positionnement des points de mesure. Des thermocouples ont été insérés dans des échantillons placés dans les rangées A (centre) et B (côté). La figure 3.9 montre les valeurs de température réelle des échantillons pour une température totale de 161 °C en fonction de la position longitudinale et latérale des échantillons sur le porte échantillon. L'inhomogénéité de température maximale dans les échantillons est d'environ 10 °C.

Les gradients de température se concentrent dans les échantillons (voir figure 3.18) latéraux et dans les parois, zones de plus faible conductivité thermique. Les pertes latérales vers l'extérieur induisent un gradient de température entre la température totale du fluide 161 °C et la température de l'environnement autour de la veine d'essai 20 °C. La pente des gradients de température est inversement proportionnelle à la conductivité et donc les gradients de température sont importants dans les échantillons ($\lambda \approx 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ contre dans l'inox $\lambda \approx 16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

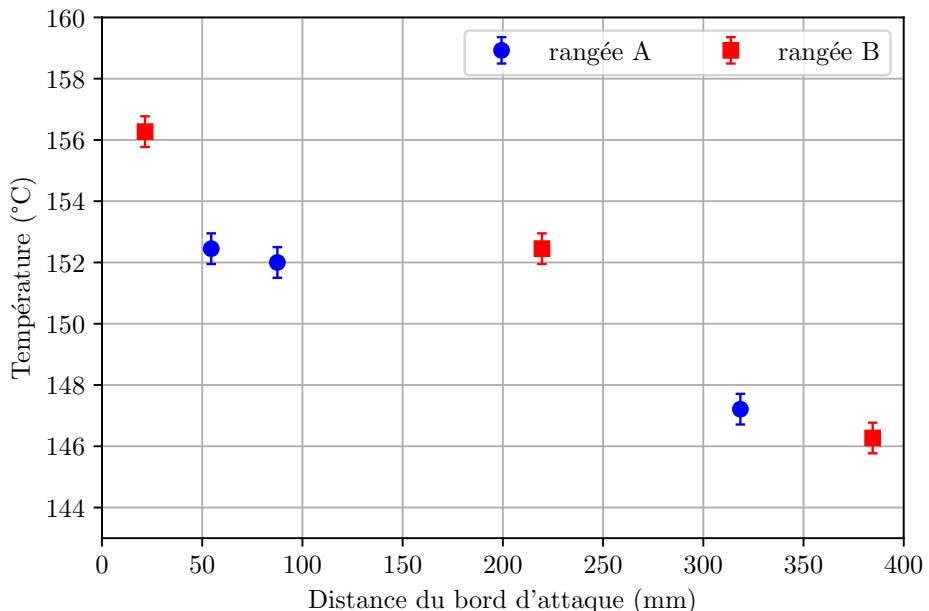


Figure 3.9 – Mesure de température pour une température totale d'écoulement de 161 °C.

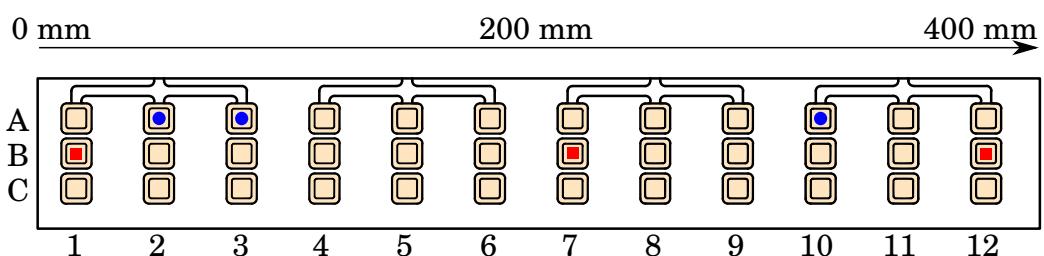


Figure 3.10 – Positionnement des thermocouples dans les échantillons lors des essais à une température de 161 °C.

Dans la suite, les échantillons seront positionnés en priorité dans la rangée du centre et autour de la position 200 mm pour avoir des conditions de vieillissement en température et en pression

proche du four. Bien que ces mesures nous renseignent sur les conditions de vieillissement, elles sont incomplètes car elles ne sont que ponctuellement connues. Pour pallier cette faiblesse et afin de concevoir et dessiner les formes aérodynamiques de la veine, une simulation numérique aéro-thermique moyenne RANS a été réalisée avec le logiciel StarCCM+ et a été validée aux points de mesures existants. Les résultats issus de la simulation RANS permettront de connaître le champ de température et de pression en tout point et notamment autour des échantillons.

3.2.2.3 Simulation numérique RANS de l'écoulement et des champs de température

La simulation numérique permet de connaître les conditions de pression et d'écoulement à l'interface de chaque échantillon ainsi que le champ de température en tout point de l'échantillon. Mettre en place des mesures expérimentales aussi complètes est difficile à l'intérieur de la veine à cause des accès limités. Il est également essentiel de connaître les couches limites dynamiques et thermiques car elles sont le siège des échanges thermiques et massiques.

Une simulation moyenne est suffisante étant donné les durées d'exposition, de plusieurs dizaine d'heures : une simulation Reynolds-Average-Navier-Stokes (RANS) tridimensionnelle permet d'estimer la pression, la température et les couches limites à l'interface. La figure 3.11 montre la vue en coupe de la géométrie de la veine d'essai qui est simulée, très proche de la géométrie réelle.

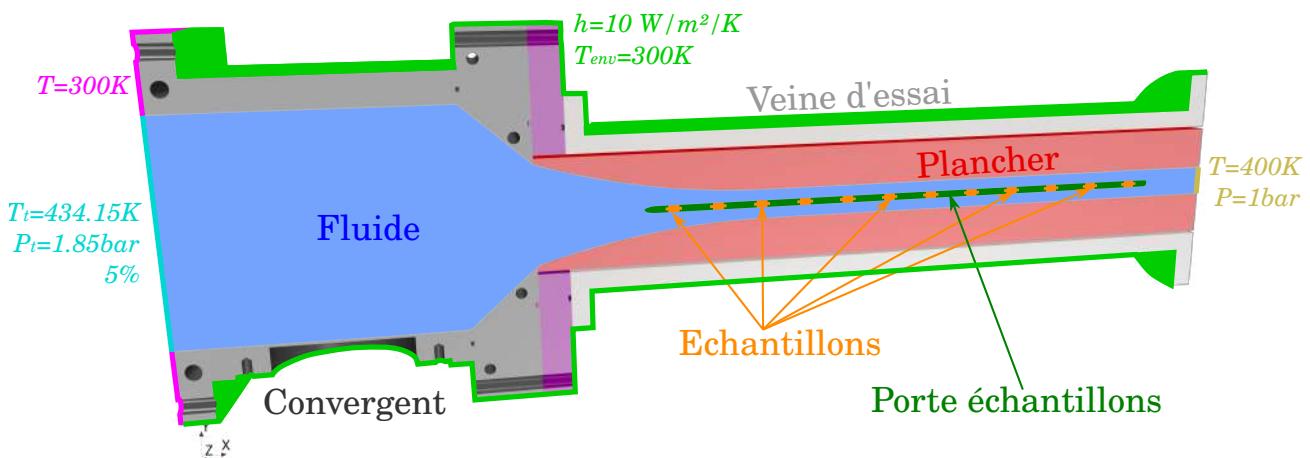


Figure 3.11 – Géométrie 3D de la veine d'essai utilisée pour les simulations fluides. Les conditions aux limites en température et pression sont illustrées.

Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement (Navier-Stokes) et d'énergie moyennées sont résolues dans le fluide. L'équation de conservation de l'énergie est également résolue dans les parties solides. Les conditions aux limites des parties solides, en contact avec l'environnement extérieur au banc, sont de la convection naturelle ($h = 10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ et $T_{env} = 300 \text{ K}$, en vert sur la figure 3.11). La température de la surface en contact avec la chambre de tranquillisation (surface de gauche du convergent), en pourpre sur la figure 3.11, est fixée et constante pour représenter l'inertie thermique de cette pièce (300 K). Pour le fluide, le modèle de turbulence $k - \omega - SST$ de Menter en écoulement compressible est choisi pour fermer les équations.

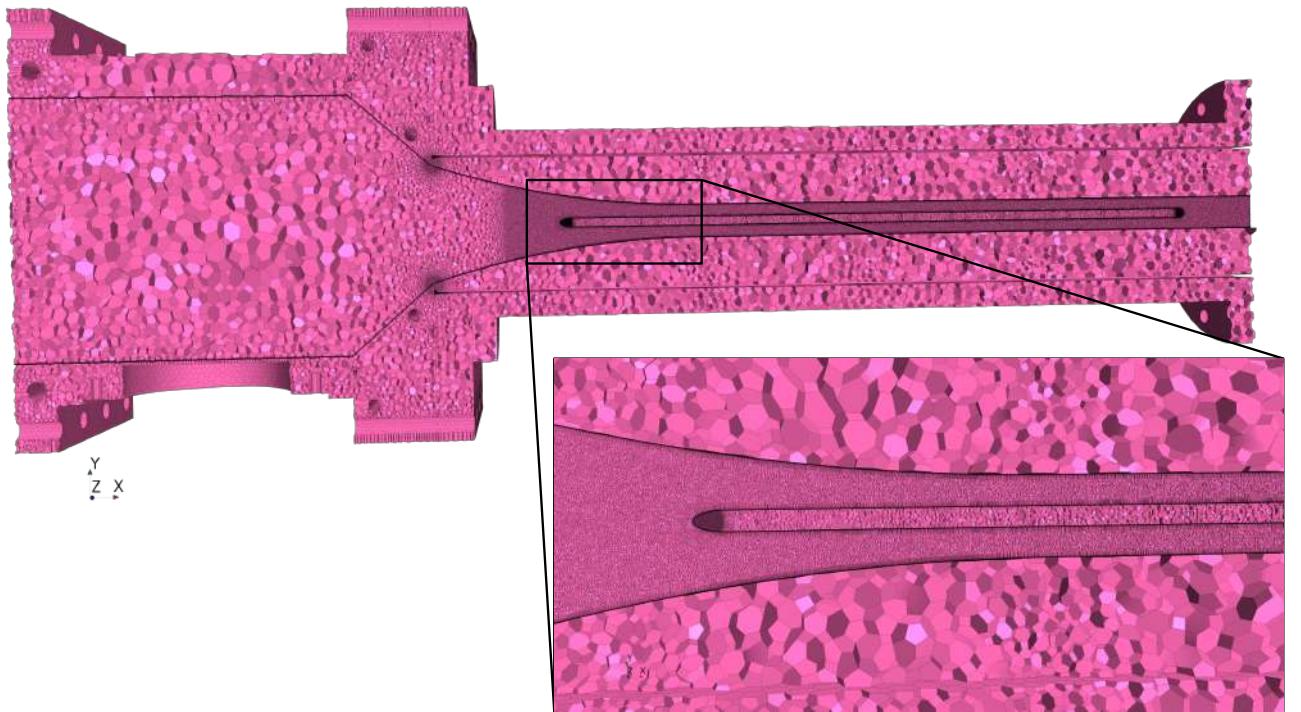


Figure 3.12 – Maillage utilisé pour la simulation RANS de la veine d'essai.

Ce modèle, avec un maillage adapté grâce aux mailles dans la couche limite (figure 3.12, hauteur de maille très faible en proche paroi), permet de simuler le plus fidèlement possible les couches limites, ce qui est primordial pour avoir une estimation des coefficients d'échanges thermiques aux interfaces fluide/solide. Les conditions aux limites du domaine fluide à l'entrée (en cyan sur la figure 3.11) sont les grandeurs totales : une pression totale P_t de 1.85 bar et une température totale T_t de 434.15 K avec un taux de turbulence de 5% (valeur issue des mesures de [Subramanian, 2022]). A la sortie, la pression statique doit être égale à la pression atmosphérique (1 bar, soufflerie ouverte) et la température statique est estimée par les lois de Saint-Venant (équations 2.6 et 2.6) à 400 K (en jaune foncé sur la figure 3.11). La figure 3.12 montre le maillage utilisé pour les simulations.

Le flux de chaleur entre la paroi et le fluide dans la *sous-couche visqueuse* s'échange par conduction dans le fluide car la vitesse du fluide dans cette zone est proche de zéro et le phénomène d'advection est nul. Pour calculer précisément les flux convectifs, il faut générer un maillage très fin en proche paroi pour résoudre l'écoulement dans la *sous-couche visqueuse*. En général, la première maille doit être à une distance $Y^+ = 1$. Pour limiter le nombre total de mailles, on utilise généralement un maillage appelé *couche de prisme*. C'est un maillage dont la taille de maille augmente en fonction de la distance à la paroi selon un taux de croissance constant.

Le modèle $k - \omega - SST$ est très sensible aux conditions proches de la paroi, il est donc crucial de bien représenter la couche limite turbulente. Le maillage doit être suffisamment raffiné près des parois pour capturer les gradients de vitesse et garantir la précision des prédictions de la turbulence. Pour se faire, le maillage est choisi avec une couche de prisme dont la hauteur de première maille respecte la condition $Y^+ < 1$ (voir partie 2.1.3) avec un grandissement

géométrique de raison 1.2. Le grandissement permet de réduire le nombre total de mailles et bien mailler la couche limite et les zones de fort gradient de vitesse. Néanmoins, pour ce type de maillage, le nombre de mailles dans la couche limite est très grand et représente près de 60 % du nombre de mailles totale dans notre cas.

La hauteur de la première maille en proche paroi est choisie pour être suffisamment petite pour décrire la couche limite dynamique et thermique. Sa hauteur est de 1×10^{-6} m. En effet, le nombre de Reynolds de la couche limite est alors (x désigne la distance depuis le début du porte échantillons) :

$$Re_x = \frac{x \rho U}{\mu} = 32360$$

en utilisant la corrélation de coefficient C_f de frottement de Schlichting :

$$C_f = (2 \log_{10}(Re_x) - 0.65)^{-2.3} = 7.55 \times 10^{-3}$$

La contrainte de frottement pariétale τ_w est alors :

$$\tau_w = \frac{1}{2} C_f \rho U_\infty^2 = 301 \text{ N m}^{-2}$$

La vitesse de friction u_* est alors :

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} = 19 \text{ m s}^{-1}$$

Enfin, la hauteur de maille adimensionnée Y^+ est déduite :

$$Y^+ = \frac{y \rho u_*}{\mu} = 0.66 < 1$$

Ce calcul montre que le choix du maillage est adapté au modèle de fermeture utilisé pour la simulation de la couche limite car la sous couche visqueuse sera maillée ($Y^+ < 1$).

La simulation aérothermique est réalisée sur le logiciel StarCCM+. Le maillage du fluide et du solide est de 34 millions de mailles. La couche limite est maillée avec 25 couches de prisme et un taux d'agrandissement de 1.2 sur 1.25 mm. La simulation est calculée sur 48 CPU avec 8 GB par CPU Intel Xeon Gold 6252 @ 2.10GHz et prend environ 10 h.

La figure 3.13 montre l'évolution du nombre de Mach Ma le long de l'écoulement. De la position -200 mm à 0 mm, l'augmentation du nombre de Mach est due au changement de section de la veine ainsi qu'à la restriction de section subie par la présence des planchers. De la position 0 mm à 90 mm du bord d'attaque, cette forte augmentation du nombre de Mach est due à la présence du porte échantillons et aux planchers qui réduisent eux aussi la section. De la position du bord d'attaque de 90 mm à 380 mm, l'augmentation du nombre de Mach est due à l'épaississement de la couche limite dynamique. La variation de la morphologie de la couche limite dynamique est représentée en figure 3.14.

La variation longitudinale du nombre de Mach est liée à la variation de la pression statique. L'augmentation de l'un entraîne la diminution de l'autre. La pression totale ($P_T = P_s + \frac{1}{2} \rho V^2$) est quant à elle constante ce qui montre l'absence de choc dans l'écoulement. Seules les pertes

de charge (perte par frottement visqueux aux parois) entraînent une légère diminution de la pression totale. Par ailleurs, la pression totale en fin de porte échantillons est bien égale aux mesures présentées en figure 3.4.

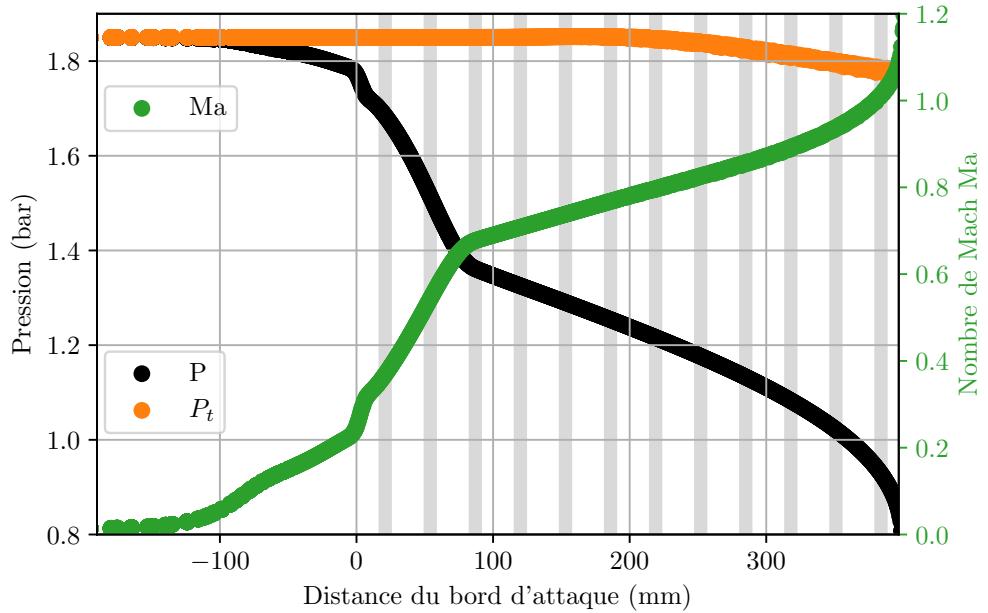


Figure 3.13 – Évolution du nombre de Mach, de la pression statique et de la pression totale en vis-à-vis du porte échantillons. En gris, la position des échantillons dans l'écoulement.

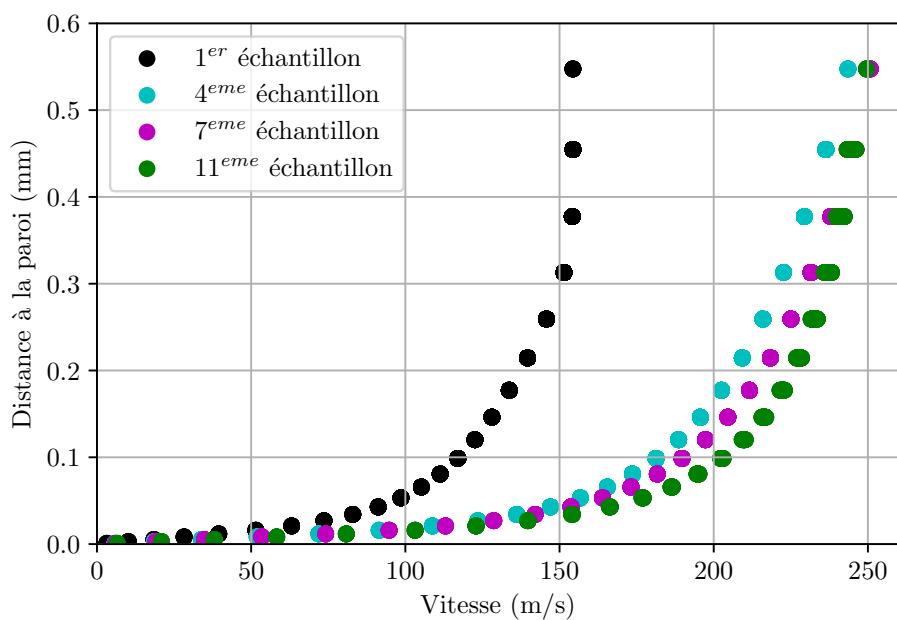
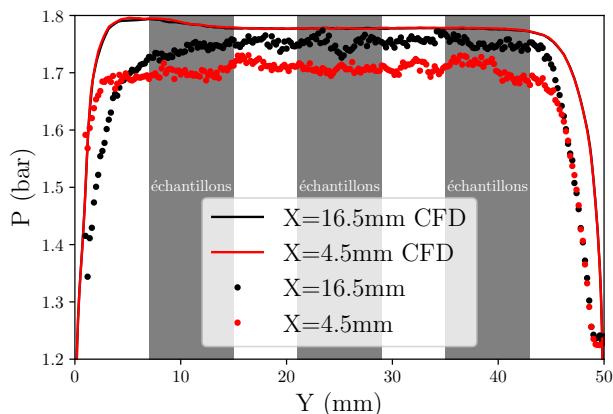


Figure 3.14 – Profils de vitesse en proche paroi en face du 1^{er}, 4^{ème}, 7^{ème} et 11^{ème} échantillon.

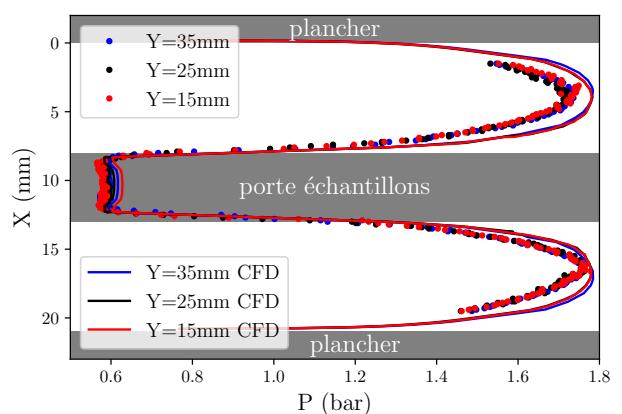
L'objectif de cette simulation est de vérifier la distribution homogène de température de tous les échantillons. La figure 3.17 montre la température de tous les échantillons, estimée par la simulation en leurs barycentres. Les gradients de température dans les échantillons et les écarts entre les échantillons (rediscutés en figure 3.18) sont inévitables et indépendants du choix des formes géométriques de la veine.

Validation de la simulation aérothermique fluide/structure

La simulation numérique sera validée si la comparaison des mesures de pression et de température dans les échantillons montre que ces valeurs sont très proches. Les figures 3.15a, 3.15b et 3.16 reprennent les points expérimentaux présentés dans la partie 3.2.2.2. Les courbes ajoutées sont issues de la simulation numérique RANS.



(a) Comparaison entre mesure et simulation numérique sur les profils de pression à la sortie de la veine. Les zones grisées représentent la position des échantillons.



(b) Comparaison entre mesure et simulation numérique sur les profils de pression à la sortie de la veine. La zone grisée représente la position du porte échantillon.

Figure 3.15 – Comparaison des profils de pression mesurés et calculés. Les points expérimentaux sont déjà présentés en figure 3.4.

Sur les figures 3.15a et 3.15b, les profils de pression totale issus de la simulation numérique et les résultats expérimentaux montrent un bon accord. Plus précisément, la simulation surestime d'environ 5 % la pression totale au centre de la veine : cet écart est considéré comme acceptable. De plus, l'épaisseur de la couche limite dynamique issue de la simulation est sous-estimée, certainement à cause du développement plus faible de la turbulence dans la simulation par rapport à celle se développant dans la veine d'essai, qui présente des petites rugosités et des jeux dans le montage qui ne sont pas modélisés. Les transferts de chaleur et de masse simulés devraient donc être légèrement surestimés car l'épaisseur des couches limites correspondantes simulées est plus faible, donc le gradient de température ou d'espèce plus important et l'échange surestimé.

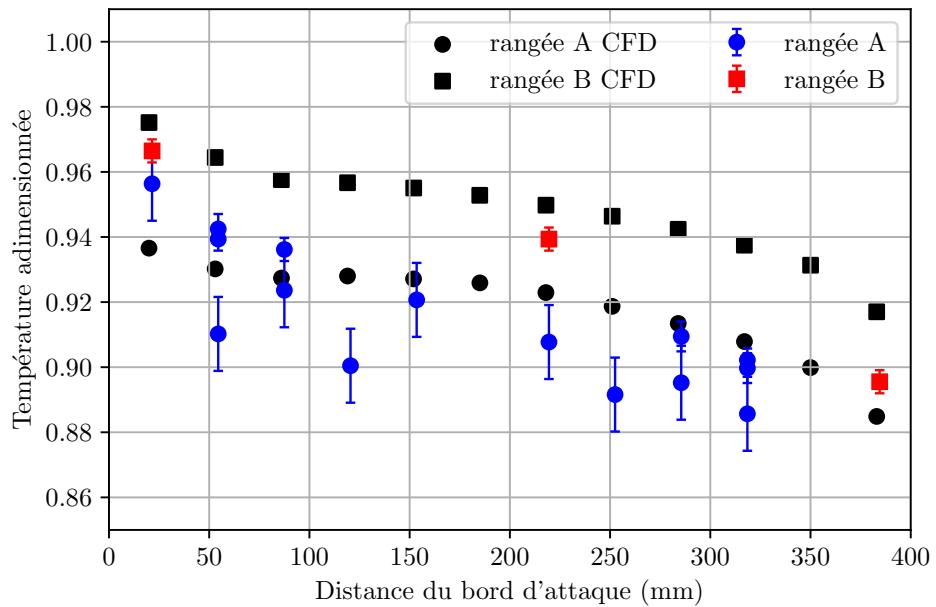


Figure 3.16 – Comparaison des profils de température en fonction de la distance du bord d'attaque entre les résultats de la simulation numérique et les mesures expérimentales dans les échantillons.

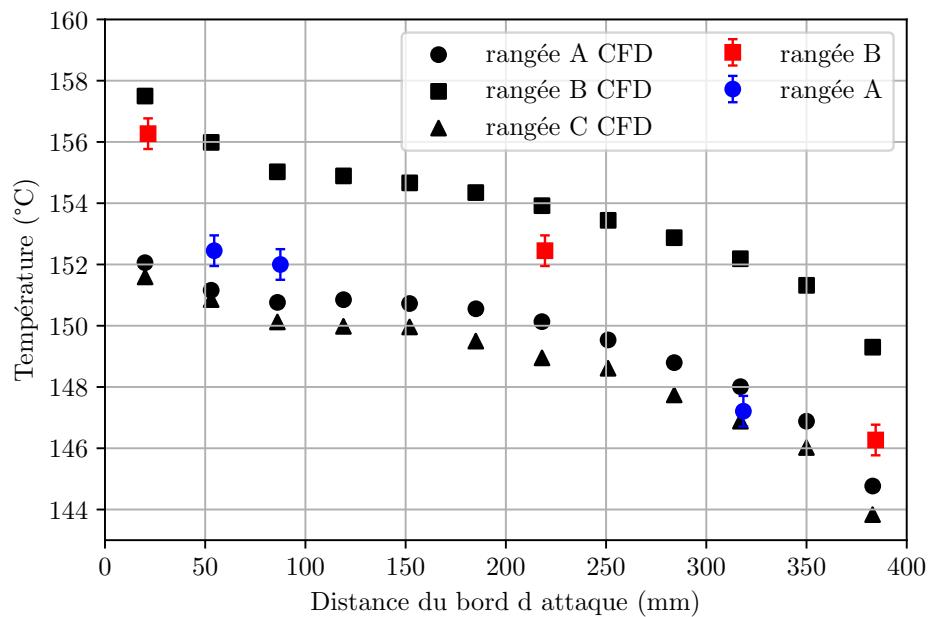


Figure 3.17 – Comparaison des profils de température en fonction de la distance du bord d'attaque entre les résultats de la simulation numérique et les mesures expérimentales dans les échantillons avec une température totale de 161 °C.

Sur la figure 3.16, la tendance des températures décroissante avec la distance au bord d'attaque est bien maîtrisée. Cependant, une surestimation est à noter quelle que soit la température totale. Plus précisément, pour une température totale de 161 °C, les résultats sont présentés sur la figure 3.17. La température des échantillons de la rangée centrale issue de la simulation est surestimée d'environ 1.5 °C. Les rangées latérales montrent une distribution de température symétrique. L'accord est bon entre les températures calculées par la simulation et celles mesurées sur le banc d'essai.

Ainsi, la simulation numérique est validée par les mesures expérimentales de pression et de température. La pression et donc le nombre de Mach varie linéairement avec la position des échantillons. À noter que la soufflerie se contrôle en débit et en température totale. Pour cette raison, il n'est pas possible d'avoir une maîtrise plus précise sur les conditions subies par les échantillons qui permettent de valider la simulation aéro-thermique, qui donne accès à la pression et à la température en face de chaque échantillon. Entre les rangées d'échantillons, la pression statique varie entre 1.7 bar et 0.9 bar avec une plage de variation plus faible entre le 3^{ème} et le 10^{ème} échantillon (la pression varie entre 1.35 bar et 1.1 bar). La température varie entre 157 °C et 150 °C dans la rangée centrale avec une tendance de la simulation à surestimer cette grandeur. De même, entre le 3^{ème} et le 10^{ème} échantillon, la température varie seulement entre 155 °C et 152 °C. Sur une même rangée, la température dans l'échantillon du milieu est homogène ; en revanche, l'échantillon latéral présente un gradient de température important, de l'ordre de 10 °C sur 8 mm comme illustré sur la figure 3.18.

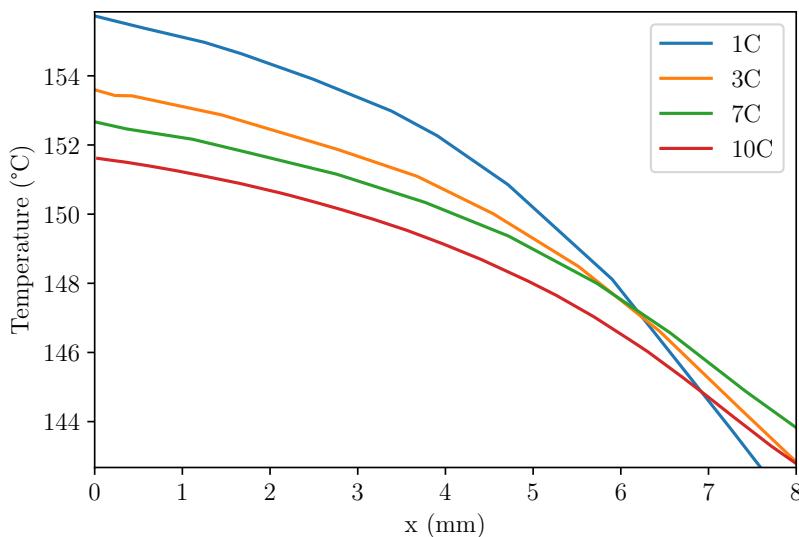


Figure 3.18 – Profils de température dans les échantillons latéraux du porte échantillons.

La figure 3.18 montre les profils de température dans l'échantillon en fonction de la position. La position $x = 0$ mm correspond au bord de l'échantillon du côté du centre de la veine et la position $x = 8$ mm correspond à l'autre bord de l'échantillon du côté de la paroi de la veine. En raison des pertes par conduction dans les parois et de la faible conductivité thermique du polymère, un gradient de température se concentre dans l'échantillon.

Pour conclure, cette étude aérothermique de la veine d'essai montre, grâce à des mesures expérimentales et des résultats issus d'une simulation numérique de la pression et de la température que les échantillons en soufflerie subiront une variété de conditions de vieillissement. Cette diversité de conditions de vieillissement permettra de comprendre le rôle de la pression statique et de la température de l'écoulement sur l'oxydation. La simulation montre que la température sera homogène dans les échantillons de la rangée centrale. Les échantillons latéraux subiront un gradient de température.

3.3 Techniques expérimentales de caractérisation de l'oxydation

3.3.1 Caractérisation par indentation

La caractérisation par l'indentation est utilisée par de nombreux auteurs [Celina et al., 1998; Mailhot et al., 2004; Olivier et al., 2008; Minervino, 2013; Grandidier et al., 2015; Gigliotti et al., 2016b; Pecora et al., 2020] pour caractériser la couche oxydée. La préparation des échantillons est classique et la méthode de post-traitement d'Oliver et Pharr 2004 a été utilisée.

3.3.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons vierges ou vieillis sont découpés puis polis afin d'accéder à la couche oxydée.

Les deux demis échantillons sont placés côté à côté après avoir été ébavurés et maintenus à l'aide d'un élastique métallique. L'enrobage se fait dans un moule silicone avec une résine époxy ayant pour mélange : 15 volumes de résine pour 2 volumes de durcisseur.

La surface est polie pour diminuer la rugosité en vue des essais d'indentation (rugosité inférieure à 10 fois la profondeur d'indentation). Une polisseuse automatique est utilisée dont les étapes sont détaillées dans le tableau 3.4. Il est à noter que les étapes n°5 et 6 sont faites avec des solutions aqueuses de particules diamantées et qu'entre chaque étape un nettoyage par ultrason est fait. Dans le cas d'un échantillon vierge, faire une coupe et un profil d'indentation permet de vérifier qu'il n'y a pas d'effet d'enrobage et que la matière est homogène en profondeur.

La figure 3.19 montre un échantillon coupé, enrobé et poli.

| Étape | Papier ou solution | Temps | Sens de rotation (plateau vs support) | Vitesse de rotation du plateau | Vitesse de rotation du support | Force |
|-------|--------------------|-------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 1 | SiC P1000 18 µm | 3 min | contre sens | 300 tr/min | 300 tr/min | 20 N |
| 2 | SiC P2000 10 µm | 4 min | même sens | 300 tr/min | 300 tr/min | 10 N |
| 3 | SiC P4000 5 µm | 4 min | contre sens | 300 tr/min | 300 tr/min | 10 N |
| 4 | MD mol 3 µm | 2 min | contre sens | 100 tr/min | 50 tr/min | 10 N |
| 5 | MD Nap 1 µm | 4 min | même sens | 100 tr/min | 50 tr/min | 10 N |

Tableau 3.4 – Paramètres de polissage.



Figure 3.19 – Échantillon découpé, enrobé et poli. La couche oxydée est la zone brune sur le pourtour de chaque moitié d'échantillon.

3.3.1.2 Paramètres d'essai d'indentation

L'indenteur utilisé est une pointe sphérique de rayon $5\text{ }\mu\text{m}$ avec un support conique à 60° . Cette pointe a été choisie pour sa petite taille (mesures très locales) et son faible taux de déformation plastique.

Les essais d'indentation sont contrôlés en force avec une charge maximale de 5 mN . Les temps caractéristiques des essais sont résumés dans le tableau 3.5.

Pour chaque essai, une grille d'indentation de 280 à 350 indentations est réalisée : 28 à 35 indentations avec un pas de $15\text{ }\mu\text{m}$ pour caractériser la couche oxydée (à partir du bord vers l'intérieur de l'échantillon). Le pas est choisi pour éviter que les zones sollicitées plastiquement n'interagissent, soit un pas supérieur à 6 fois la profondeur maximale d'indentation. Cette ligne de mesures est répétée 10 fois avec un pas de $50\text{ }\mu\text{m}$ pour moyenner les mesures. Une courbe de type force-déplacement est obtenue de chaque indent et elle est présentée sur la figure 3.20.

| | | | |
|---|---------------------------------|-------------------|---------------|
| Dérive thermique | 30 s | Temps de charge | 15 s |
| Temps de décharge | 15 s | Temps de maintien | 20 s |
| Vitesse de contact | $0.5\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ | Charge maximale | 5 mN |
| Forme de l'indenteur : Sphérique $R = 5\text{ }\mu\text{m}$ | | | |

Tableau 3.5 – Paramètres des essais d'indentation.

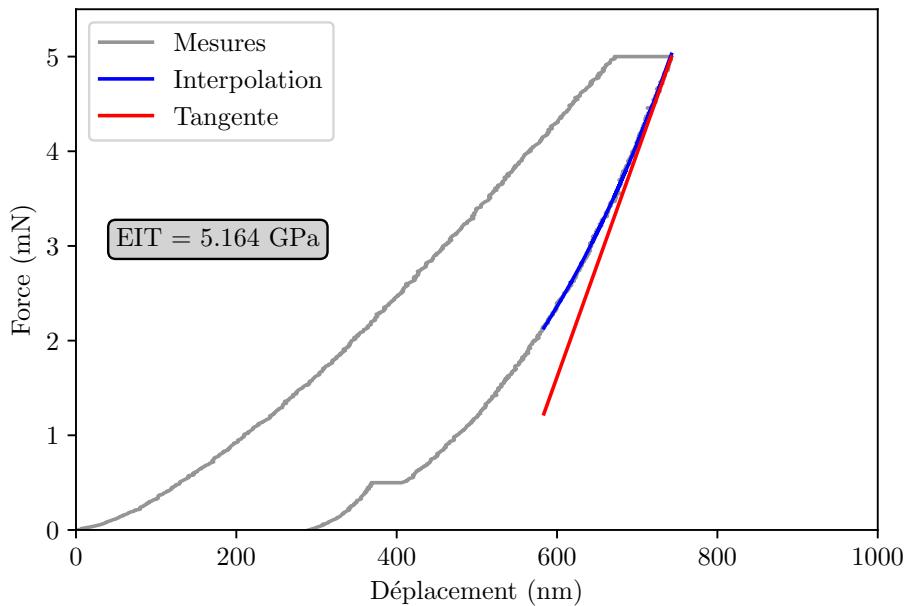


Figure 3.20 – Courbe force-déplacement d'un essai d'indentation instrumentalisé. Les points gris sont les mesures brutes, en bleu l'interpolation de la décharge et en rouge la tangente à la décharge ainsi que le module déduit issu du post-traitement.

3.3.1.3 Post-traitement d'un essai d'indentation

La courbe force-déplacement mesurée (figure 3.20) est traitée pour en déduire le module élastique d'indentation EIT à la décharge. Le module élastique apparent (ou réduit) E^* est lié à la pente à la décharge $\frac{dF}{dh}$ par :

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} \frac{dF}{dh}}{2\beta \sqrt{A_p}} \quad (3.4)$$

où β est un paramètre dépendant de la géométrie de la pointe et A_p est la surface de contact projetée. Pour une pointe de révolution (sphérique) : $\beta = 1$.

Pour déterminer le module élastique d'indentation EIT , une loi de mélange est utilisée tenant compte des propriétés mécaniques de la pointe (coefficient de Poisson ν_{ind} et module élastique d'indentation E_{ind}), du polymère (coefficient de Poisson ν et module élastique d'indentation EIT) et de la mesure du module apparent (E^*) :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} + \frac{1 - \nu^2}{EIT} \quad (3.5)$$

Plus précisément, le post-traitement des courbes reprend la méthode d'Oliver et Pharr [Oliver and Pharr, 2004] et se décompose en plusieurs étapes illustrées dans la figure 3.21 :

- ▷ Les 80 % des premiers points de la décharge sont sélectionnés.
- ▷ Une fonction d'interpolation de type puissance est identifiée à la décharge.
- ▷ La pente au début de la décharge est calculée à partir de la fonction d'interpolation, le comportement de la décharge est considéré purement élastique lors des premiers instants.
- ▷ L'aire de contact A_p a été étalonnée en fonction de la profondeur de contact pour tenir compte de la forme et de la taille réelle de l'indenteur, comme détaillé ci-après.
- ▷ Le module d'indentation apparent E^* est calculé.
- ▷ Le module élastique d'indentation EIT est déduit de l'équation 3.5.

La surface projetée de contact A_p est une valeur cruciale. Elle est fonction de la hauteur de contact h_c . Cette hauteur h_c correspond à la profondeur de pénétration réelle de la pointe (qui est différente du déplacement de l'indenteur puisque la surface se déforme). h_c est calculée avec la formule de [Oliver and Pharr, 1992] : $h_c = h_{max} - \epsilon \frac{F_{max}}{S}$ avec ϵ un paramètre géométrique égal à 0.75 pour une pointe sphérique. Connaissant cette hauteur de contact, la surface de contact projetée A_p est soit calculée à partir d'une corrélation d'étalonnage pour tenir compte de la vraie forme de l'indenteur, soit avec une formule théorique.

Si l'on suppose un indenteur de forme parfaite, alors l'aire de contact s'écrit pour un indenteur sphérique $A_p = \sqrt{h_c(2R_{ind} - h_c)}$ avec R_{ind} le rayon de l'indenteur.

Une calibration de la pointe permet de déterminer une expression précise entre la surface A_p et la profondeur h_c . Une série d'indentation à différentes profondeurs a été faite sur de la silice fondu. La silice est un matériau référence avec un module d'élasticité connu. La figure 3.22a présente les courbes déplacement-force obtenues pour la silice fondu. Ces courbes sont post-traitées en utilisant les étapes présentées dans la figure 3.21 jusqu'à connaître la profondeur

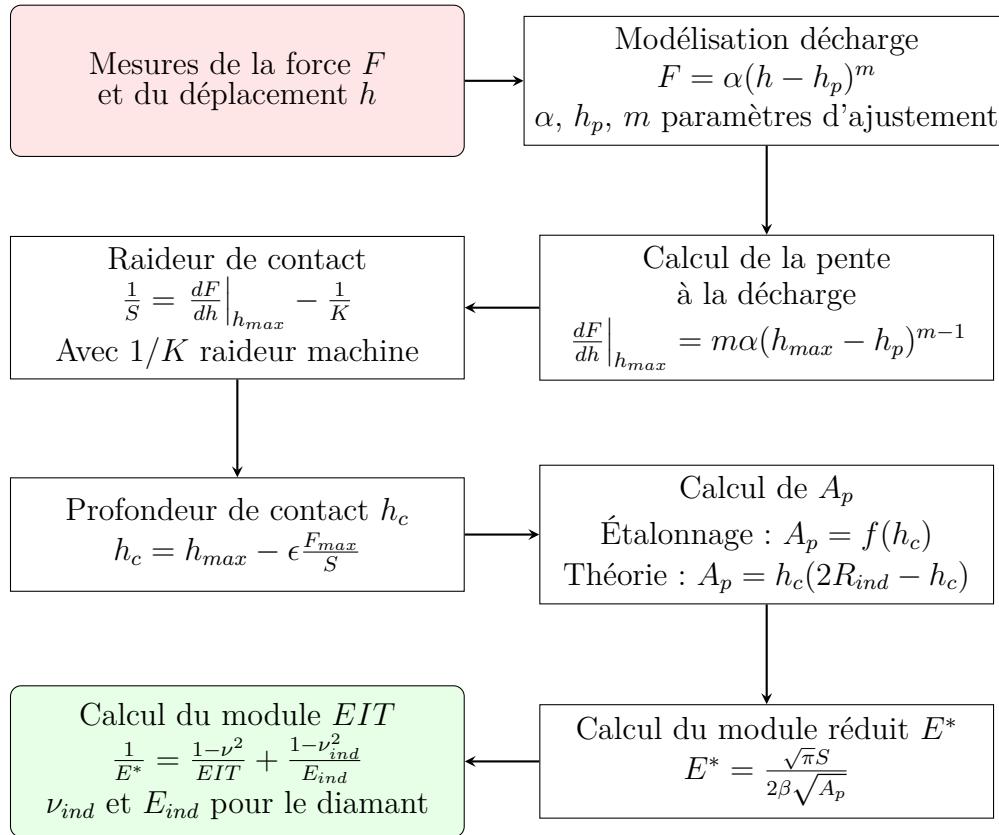
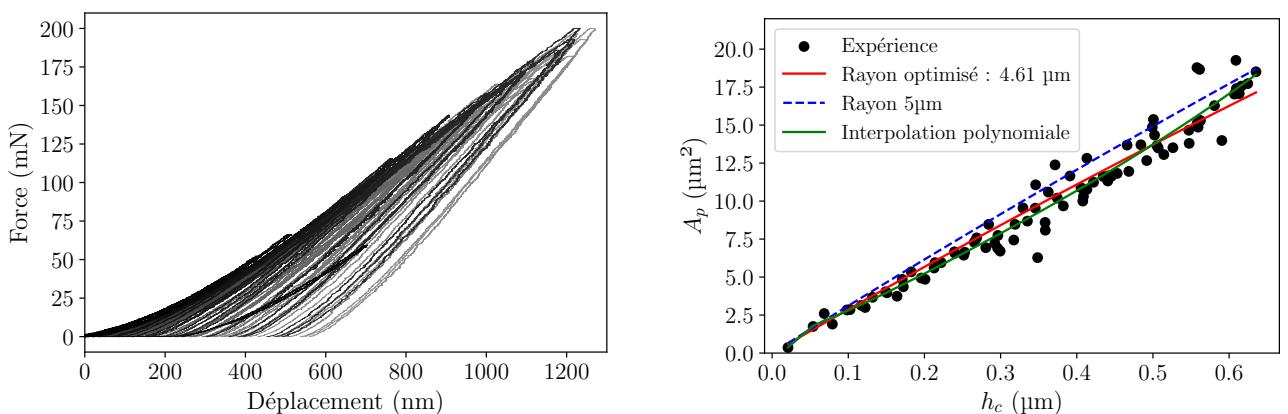


Figure 3.21 – Étapes du post-traitement par la méthode d’Oliver et Pharr [Oliver and Pharr, 2004].



(a) Courbe force-déplacement sur de la silice fondu pour calibrer la forme de la pointe.

(b) Courbe de calibration de la surface de contact de la pointe en fonction de la profondeur de déplacement. Les interpolations sont faites pour une sphère parfaite de rayon 4.61 μm et 5 μm et une fonction polynomiale.

Figure 3.22 – Détermination de la fonction d’aire (DAF) en vue du post-traitement des essais d’indentation.

de contact h_c . Le module élastique de la silice fondu est connue et égale à 69 GPa et son coefficient de Poisson est de 0.17. Ainsi, la formule 3.5 puis 3.4 est inversée pour calculer la surface de contact projetée A_p et obtenir la figure 3.22b qui met en lien la profondeur de contact et l'aire de la surface projetée (points noirs). Trois courbes sont interpolées dans le nuage de points. Les courbes bleue et rouge visent à comparer les points expérimentaux et la formule théorique de l'aire projetée pour une pointe sphérique : $A_p = \pi h_c(2R_{ind} - h_c)$, en bleu pour un rayon de 5 µm et en rouge avec un rayon qui minimise l'interpolation, soit un rayon de 4.61 µm. Enfin, la courbe violette est une interpolation polynomiale de la fonction de la forme 3.6.

$$A_p(h_c) = ah_c^2 + bh_c + ch_c^{1/2} + dh_c^{1/4} + eh_c^{1/8} + fh_c^{1/16} \quad (3.6)$$

Cette fonction de calibration, appelée *Diamond Area Function* (DAF) (étalonnage de A_p en fonction de h_c) est utilisée pour le calcul du module élastique d'indentation *EIT*.

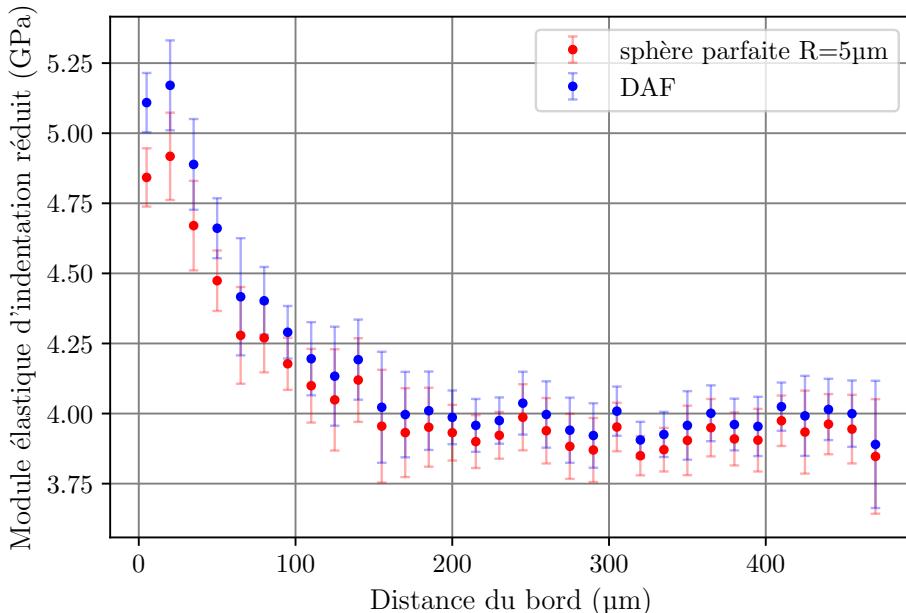


Figure 3.23 – Profils d'indentation estimés par le calcul de la surface de contact en considérant une sphère parfaite ($R = 5 \mu\text{m}$) (rouge) et avec la Diamond Function Area DAF (bleu).

La figure 3.23 montre deux profils d'indentation (vieillis en four pendant 200 h à 150 °C) calculés avec deux fonctions d'aires différentes : une avec la loi polynomiale (DAF) et l'autre avec la formule théorique pour un rayon de 5 µm. La figure 3.23 montre que la formule théorique surestime l'aire, ce qui se traduit par un module d'indentation plus faible, par rapport au module obtenu avec la fonction d'aire (DAF). Notons que l'écart n'est pas constant entre chaque point mais qu'il est plus important pour les mesures dans la couche oxydée car l'erreur sur la surface entre une sphère idéale et la fonction d'aire n'est pas constante (figure 3.22b).

3.3.2 Caractérisation par microscopie : rugosité

Pour suivre l'évolution de l'état de surface qui pourrait être altéré par les forces de cisaillement du fluide, des mesures de rugosité sont faites. À l'aide d'un microscope Alicona Infinite Focus, une mesure de rugosité peut être faite sur la face exposée à l'environnement. Le microscope permet de faire des mesures de rugosité en respectant les normes ISO 4287 et ISO 4288. Quatre paramètres liés à la rugosité sont calculés :

- ▷ R_a : rugosité arithmétique moyenne : $R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$
- ▷ R_q : rugosité quadratique moyenne : $R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l z^2(x) dx}$
- ▷ R_z : moyenne de la hauteur pic à creux du profil
- ▷ R_{sm} : distance moyenne entre deux irrégularités

Cette mesure de rugosité se décompose en plusieurs étapes :

1. Mesure de la surface : la surface est reconstruite en 3D. La luminosité et le contraste sont ajustés afin de pouvoir mettre en focus tous les points. La résolution verticale R_v et latérale R_l dépendent de la rugosité. A noter que plus la résolution est fine et plus la mesure est précise, bien que le temps d'acquisition soit grand. Les conditions suivantes doivent être respectées :

$$R_v < \frac{R_q}{2,5} \quad ; \quad R_l < \frac{R_{sm}}{10}$$

2. Suppression de la forme générale du profil : la surface acquise peut être inclinée ou avoir une forme globale qui affecte la mesure de rugosité. Il est alors nécessaire de la supprimer. Dans notre cas, la surface n'a pas de forme spécifique mais peut présenter une inclinaison. Ainsi, un polynôme d'ordre 3 est utilisé pour supprimer la forme du profil.
3. Afin de décorrélérer les ondulations de surface de la rugosité, un filtre est utilisé. Ce filtre de paramètre L_c va supprimer toutes les ondulations dont la taille caractéristique est supérieure à L_c . Dans notre cas, le profil est aléatoire et compte tenu des rugosités, on peut se référer au tableau 3.6.

Ce filtre impose la longueur minimale du profil sur lequel les mesures sont faites. En pratique, la rugosité est inférieure à 2 μm sur tous nos échantillons et le paramètre de coupure du filtre $L_c = 800 \mu\text{m}$ est majoritairement utilisé. Les profils analysés font environ 5 mm.

| Interval de R_a | L_c | Longueur du profil |
|--|--------------------|--------------------|
| 0.02 μm - 0.1 μm | 250 μm | 1.25 mm |
| 0.1 μm - 2 μm | 800 μm | 4 mm |
| 2 μm - 10 μm | 2500 μm | 12.5 mm |

Tableau 3.6 – Valeur du paramètre de filtre en fonction de la rugosité rencontrée.

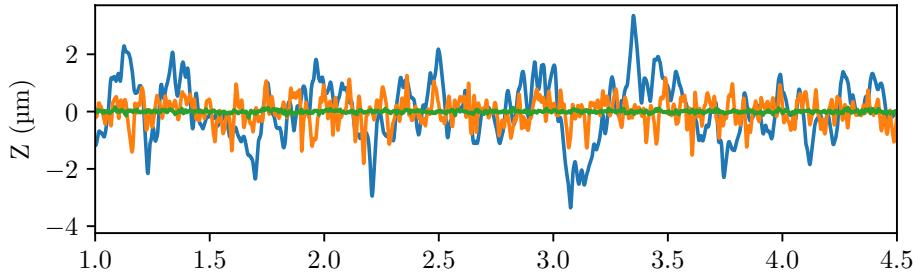


Figure 3.24 – Fluctuation autour d'un profil de référence pour réaliser les mesures de rugosité. Le profil bleu a une rugosité arithmétique de $0.75 \mu\text{m}$, le profil orange a une rugosité arithmétique de $0.45 \mu\text{m}$ et le profil vert a une rugosité arithmétique de $0.05 \mu\text{m}$.

À l'issue de ces étapes, un profil de hauteur autour du plan de référence est obtenu. La figure 3.24 présente 3 profils qui correspondent à 3 états de surface d'échantillon différents. Les statistiques sont ensuite calculées sur ces profils. Dans la figure 3.24, le profil bleu a une rugosité arithmétique de $0.75 \mu\text{m}$, le profil orange a une rugosité arithmétique de $0.45 \mu\text{m}$ et le profil vert a une rugosité arithmétique de $0.05 \mu\text{m}$.

3.3.3 Caractérisation de l'avancement de l'oxydation par colorimétrie

La spectrométrie et la différence de couleur sont des techniques expérimentales qui permettent de suivre les changements chimiques (processus irréversibles) lors de la thermo-oxydation. Les réactions chimiques entre l'oxygène et le polymère créent des nouvelles liaisons chimiques chromophores qui absorbent certaines longueurs d'onde. Le jaunissement peut alors être mesuré pour suivre l'oxydation. La définition d'un temps équivalent t^* estimé avec le changement de couleur est introduit dans [Doria et al., 2024] et sera aussi utilisé ici.

3.3.3.1 Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Vis est une méthode de caractérisation des groupes caractéristiques chimiques impliqués dans l'oxydation [Allen et al., 2022; Okamba-Diogo et al., 2014; Mailhot et al., 2005]. Le jaunissement est la résultante de l'augmentation de l'absorptivité des faibles longueurs d'onde du visible (violet, bleu). Le noircissement résulte lui d'une augmentation globale de l'absorptivité. Pour capter ce phénomène, des mesures de spectrométrie UV-Visible sont faites.

Une source lumineuse illumine les échantillons et un spectromètre (USB4000 de OceanOptics) mesure le spectre de la source lumineuse réfléchie par la surface du matériau. Notons que l'absorptivité (α), la réflexivité (ρ) et la transmitivité (τ) sont liées par l'équation 3.7. Ainsi, en négligeant la transmitivité, la mesure du spectre réfléchi est équivalente à la mesure de l'absorptivité ($\alpha = 1 - \rho$).

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (3.7)$$

Le spectromètre USB4000 compte le nombre de photons reçus par longueur d'onde entre 350 nm et 1000 nm avec une précision de 2.3 nm et le transforme en une intensité. L'appareil est

incliné de 45° avec l'échantillon pour éviter les reflets selon la normale de l'échantillon de la source lumineuse.

Le spectre mesuré est très dépendant de la source lumineuse car l'intensité mesurée est proportionnelle à : $I_{light}(\lambda)\rho(\lambda)$ avec $I_{light}(\lambda)$ l'intensité de la source lumineuse et $\rho(\lambda)$ la réflexivité de l'échantillon.

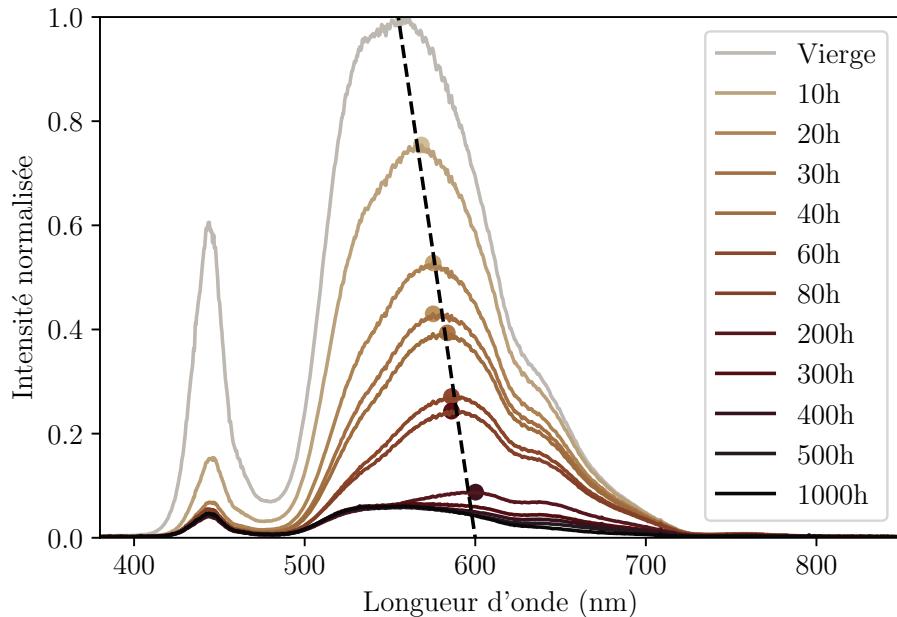


Figure 3.25 – Spectre d'une source lumineuse LED réfléchie sur des échantillons vieillis pendant différentes durées. Le double pic d'intensité est caractéristique d'une lumière LED. Au fur et à mesure que l'oxydation augmente, l'intensité réfléchie diminue et donc l'absorbance augmente.

La source lumineuse utilisée est la lampe LED annulaire du microscope Feyence VHX-7000, microscope utilisé pour la mesure de changement de couleur ΔE_{ab}^* . Le temps d'intégration du spectromètre est de 100 ms. Les spectres mesurés seront adimensionnés par l'intensité maximale mesurée sur l'échantillon vierge, référence de l'oxydation.

La figure 3.25 montre l'intensité normalisée réfléchie d'une source lumineuse LED sur les échantillons vierge et vieillis à différentes durées en fonction de la longueur d'onde. Le double pic d'intensité est caractéristique d'une lumière LED. Au fur et à mesure que l'oxydation augmente, l'intensité réfléchie diminue et donc l'absorbance augmente.

3.3.3.2 Différence de couleur ΔE_{ab}^* et temps équivalent t^* sur un polymère

Cette méthode d'imagerie a été développée dans l'article [Doriat et al., 2024] dans le but de palier le défaut de résolution spatiale de la spectrométrie ou de l'indentation. Les essais sont également plus rapides et non destructifs sans nécessiter une préparation de la surface. En effet, les images prises au microscope donnent une mesure de la couleur sur chaque pixel. La résolution spatiale est alors la résolution de l'image et elle est égale à 2.5 μm dans notre cas.

La mesure de changement de couleur est directement liée à la composition chimique de l'échantillon et aux concentrations de certains groupes caractéristiques. Pour chaque spectre

de réflexion d'un échantillon caractérisé sur la figure 3.25, un ratio de réflexivité R est défini (équation 3.8) pour obtenir une quantité intégrée :

$$R = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} N_s(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} N_v(\lambda) d\lambda} \quad (3.8)$$

avec $N_i(\lambda)$ l'intensité reçue par le spectromètre à la longueur d'onde λ , s est l'échantillon vieilli et v l'échantillon vierge (référence). $\lambda_{min} = 350$ nm et $\lambda_{max} = 800$ nm sont les bornes d'intégration.

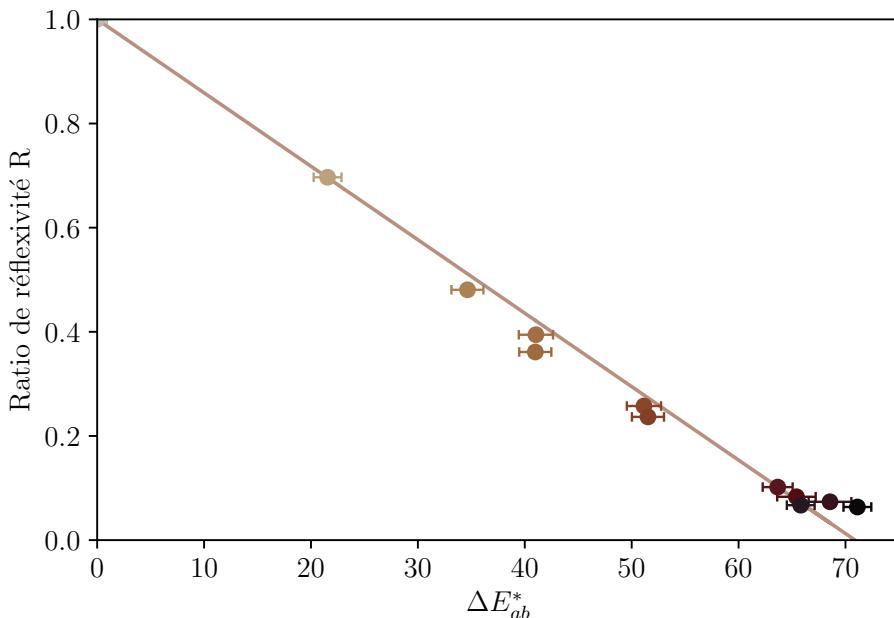


Figure 3.26 – Variation du rapport de réflexivité R en fonction de la différence de couleur ΔE_{ab}^* d'échantillons vieillis.

La figure 3.26 montre la variation du rapport de réflexivité R en fonction de la différence de couleur ΔE_{ab}^* d'échantillons vieillis. Une dépendance linéaire entre ces deux paramètres montrent que la mesure de changement de couleur peut être directement liée à la spectrométrie et donc aux changements chimiques de l'oxydation.

Mesure de changement de couleur ΔE_{ab}^*

Les images ont été obtenues à l'aide d'un microscope optique Feyence VHX-7000 avec une double lentille à un grossissement de x20. La résolution, donc le grossissement, peut être augmentée en fonction du besoin. La caméra du microscope a un capteur CMOS avec une résolution de 6144×4608 pixels, soit $2.5 \mu\text{m}$ par pixel. Chaque pixel a une dynamique de 16 bits. La luminosité est prise égale à 4 ms avec l'éclairage annulaire LED. Ces paramètres d'éclairage permettent d'avoir une gamme de couleur la plus étendue possible entre un échantillon vierge, blanc, et un échantillon oxydée, noir. Toutes les images sont sauvegardées en format TIFF en couleur sRGB sans compression.

Pour chaque pixel, il est alors possible d'extraire les coordonnées de couleur sRGB, converties en coordonnées CIELAB grâce à la bibliothèque OpenCV de Python. Cet espace de couleur est

plus homogène vis-à-vis de la sensibilité de l'oeil humain. L^* est la luminosité, a^* un paramètre entre le vert et le magenta et b^* un paramètre entre le bleu et le jaune.

Le changement de couleur ΔE_{ab}^* entre deux échantillons, par exemple vierge v (référence) et vieilli s , est défini par la norme euclidienne entre les deux coordonnées de couleur (équation 3.9). L'oeil humain peut détecter un changement de couleur $\Delta E_{ab}^* = 2$.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_v - L_s)^2 + (a_v - a_s)^2 + (b_v - b_s)^2} \quad (3.9)$$

Les coordonnées de couleur CIELAB de l'échantillon vierge sont moyennées sur plusieurs échantillons et égales à $(73.7, 0.5, 3.7) \pm (0.6, 0.4, 0.4)$. Les coordonnées peuvent varier entre 0 et 100 pour L^* et entre -127 et 128 pour a^* et b^* . La variation de couleur entre les échantillons vierges est due aux différences de matières. Bien que ce soit le même matériau testé, des hétérogénéités dans le matériau entraîne une dispersion de mesure. La différence de couleur entre les échantillons vierges est de $\Delta E_{ab}^* = 0.8$, égale à l'erreur concernant la variabilité de matière, des effets d'éclairage ou petite rugosité.

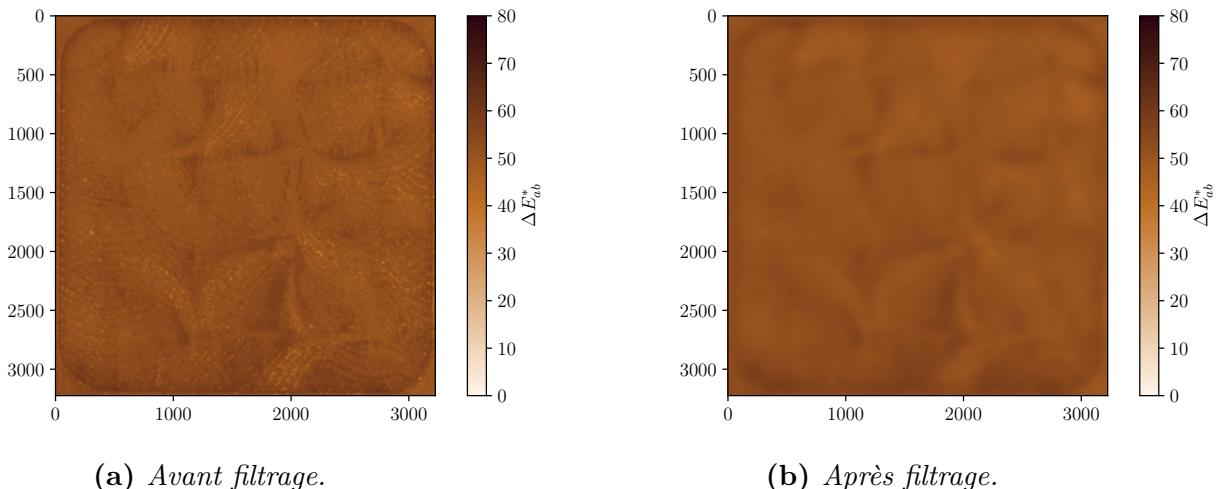


Figure 3.27 – Effet de l'application d'un filtre gaussien (de paramètre 30 et taille 120 pixels) sur la mesure du changement de couleur ΔE_{ab}^* . Les variations de couleur liées aux rugosités et traces d'usinage sont lissées.

Pour un échantillon vieilli, la grandeur ΔE_{ab}^* est calculée entre la valeur CIELAB du pixel et la valeur moyenne CIELAB correspondant à l'échantillon vierge. Dans le cas où le vieillissement est considéré homogène sur l'échantillon, un filtre gaussien de paramètre 30 et de taille 120 pixels est appliqué pour limiter les variations de couleur associées à la rugosité. La figure 3.27 illustre l'effet de ce filtre sur un échantillon vieilli 80 h en four à pression atmosphérique. Les variations de couleur liées aux rugosités et traces d'usinage sont lissées après l'application du filtre.

La figure 3.28 montre des exemples de valeur de changement de couleur pour des échantillons vieillis en four à 150 °C entre 10 h et 1000 h.

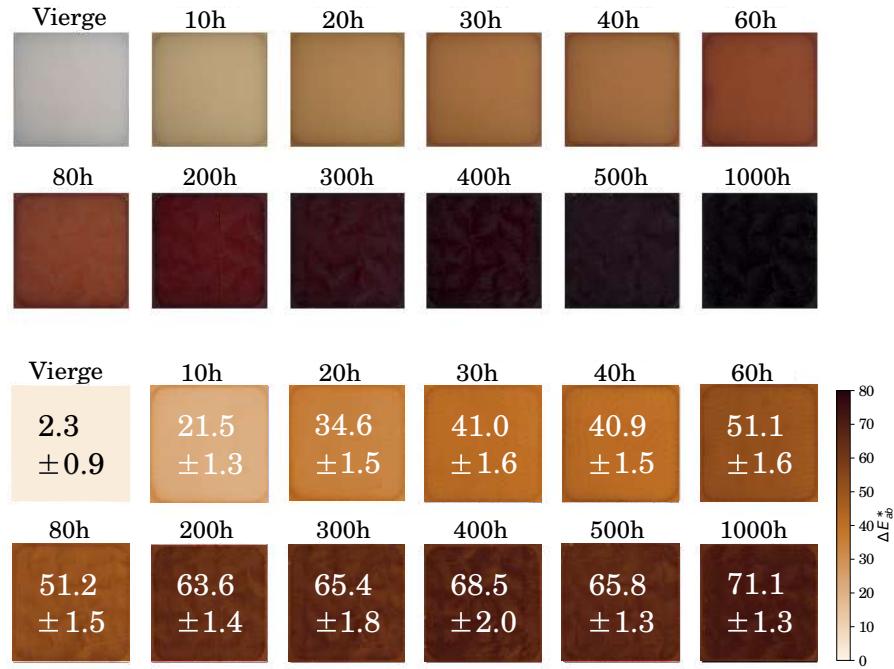


Figure 3.28 – Exemples de valeur de changement de couleur par rapport à l'échantillon vierge pour des échantillons vieillis en four à 150 °C entre 10 h et 1000 h. En haut, les photos des échantillons. En bas, les champs de différence de couleur calculés. La valeur moyenne et celle d'un écart type est écrite sur chaque échantillon.

De la différence de couleur ΔE_{ab}^* vers un paramètre intrinsèque t^*

L'inconvénient majeur de la différence de couleur ΔE_{ab}^* est la dépendance au dispositif expérimental et notamment, à la source lumineuse utilisée ou bien au temps d'exposition de la caméra. Pour palier ce défaut, un paramètre intrinsèque à l'oxydation est défini : le temps équivalent t^* . Ce paramètre corrige les différentes conditions de mesure colorimétrique.

Le temps équivalent t^* décrit le niveau d'oxydation atteint pour une différence de couleur donnée. Ainsi, pour une valeur de changement de couleur, le temps équivalent t^* est le temps qu'il faudrait exposer un échantillon dans des conditions de référence, ici un vieillissement en four à 150 °C sous 0.21 bar d'oxygène (air à pression atmosphérique), pour obtenir le même changement de couleur. Pour des échantillons vieillis dans les conditions de référence, le temps équivalent est égal au temps d'exposition. Ainsi, il est possible d'établir une corrélation entre le changement de couleur et le temps d'exposition qui deviendra le temps équivalent à partir des échantillons vieillis et caractérisés dans les conditions de référence : 150 °C sous 0.21 bar d'oxygène. Il est possible de relier le temps équivalent t^* au temps réel d'exposition en faisant apparaître un facteur d'accélération a (ou de ralentissement) tel que $t^* = at$ avec t le temps d'exposition réel. ([Celina et al., 2013; Gillen et al., 2015; Gijsman et al., 2016; Celina et al., 2019]). Ce facteur a a déjà été établi dans le cas de vieillissements homogènes sous pression mais cette définition avec la différence de couleur permet une définition plus large même si les conditions d'exposition varient.

Des échantillons ont été vieillis dans les conditions de référence entre 10 h et 1000 h (Fi-

gure 3.28) pour établir une corrélation permettant d'estimer les paramètres de la corrélation 3.10.

La courbe de calibration entre t^* et ΔE_{ab}^* est définie en traçant le changement de couleur ΔE_{ab}^* entre les échantillons vieillis dans les conditions de référence et l'échantillon vierge en fonction de la durée d'exposition. Le changement de couleur considéré est la moyenne sur toute la surface du changement de couleur d'un échantillon sachant que l'oxydation des échantillons de référence, vieillis en four, est homogène. Les points expérimentaux sont alors interpolés par la loi de calibration (équation 3.10) et les paramètres sont : $a = 66.8$, $b = 0.09$ et $c = 0.64$.

$$\Delta E_{ab}^*(t^*) = a \left(1 - e^{-bt^{*c}}\right) \quad (3.10)$$

La figure 3.29 montre la loi de calibration obtenue. La corrélation est bonne ($R^2 = 0.97$) et la dispersion des points semble être principalement due aux différences liées à la fabrication des échantillons et aux hétérogénéités entre échantillons. Les barres verticales sont définies par l'écart-type de changement de couleur ΔE_{ab}^* calculé sur la surface de l'échantillon.

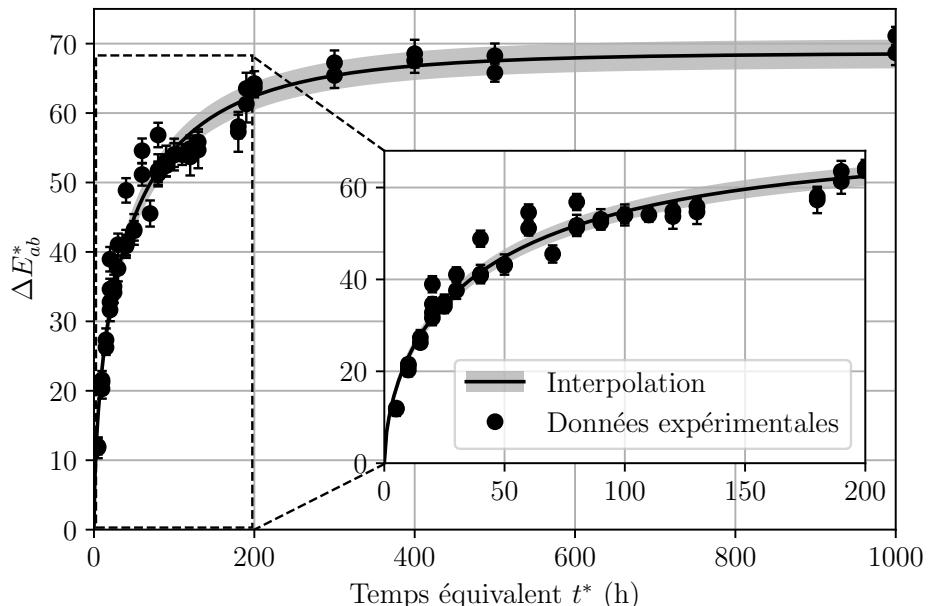


Figure 3.29 – Loi de calibration entre le changement de couleur ΔE_{ab}^* et le temps équivalent t^* pour des échantillons vieillis en four à $T = 150^\circ\text{C}$ et $P = 0.21 \text{ bar}$. Un zoom est inséré sur la plage de forte variation du paramètre.

Cette loi permet alors de corrélérer la mesure de changement de couleur ΔE_{ab}^* au paramètre de temps équivalent t^* . Les sources d'erreur et la précision de ce paramètre est de l'ordre de 10 % comme montré dans [Doriat et al., 2024]. De plus, la figure 3.29 montre que la sensibilité du changement de couleur est très importante pour les faibles temps d'oxydation. Rapidement, à partir de 300 h, la valeur asymptotique est atteinte et le changement de couleur ne permet plus de caractériser le processus d'oxydation.

Lien entre module d'indentation EIT et le changement de couleur ΔE_{ab}^*

La différence de couleur peut aussi être reliée au changement de propriété mécanique, et la mesure de ΔE_{ab}^* permettra d'obtenir des prédictions de propriétés mécaniques (partie 5.4) sur des échantillons non préparés et avec une bonne résolution spatiale, de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$, bien meilleure que celles permises par les mesures d'indentation permettent.

Les échantillons vieillis dans les conditions de référence sont de nouveau utilisés : une caractérisation du module d'indentation dans la couche oxydée est réalisée ainsi qu'une mesure de changement de couleur dans la profondeur de l'échantillon. Une unique loi de corrélation est alors obtenue qui permet de relier les modifications chimiques et mécaniques. La figure 3.30 montre ce lien et les données sont interpolées par l'équation 3.11 avec les paramètres $a = 80$, $b = 1.3$ et $c = 0.5$.

$$\Delta E_{ab}^*(EIT) = a \left(1 - e^{-b(EIT-4)^c}\right) \quad (3.11)$$

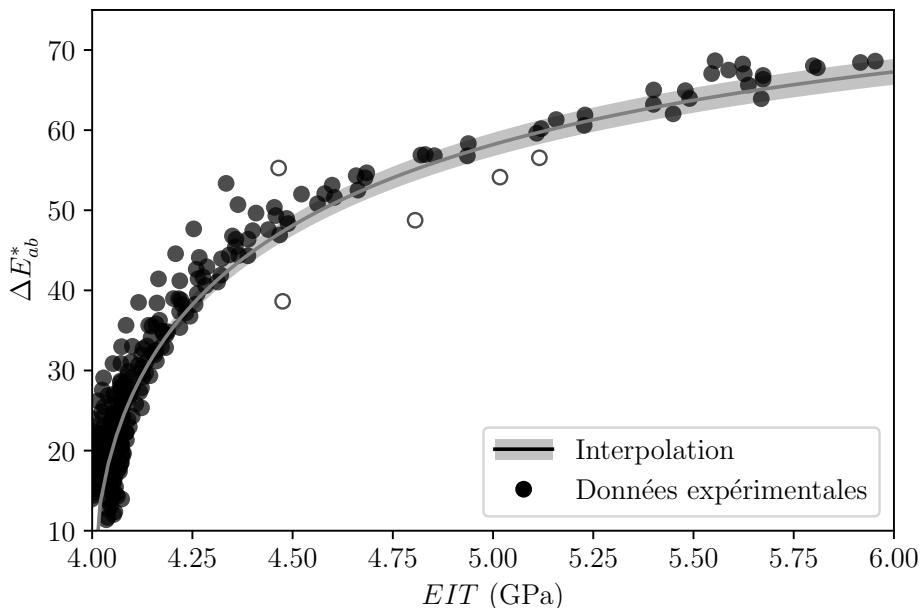


Figure 3.30 – Loi de calibration entre le changement de couleur ΔE_{ab}^* et le module d'indentation EIT pour des échantillons vieillis en four à $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 0.21\text{ bar}$. Les points évidés sont ceux proches du bord subissant un biais expérimental lié aux mesures d'indentation et de couleur.

Ces deux corrélations (équations 3.10 et 3.11) sont les calibrations de la méthode qui permettent de passer du changement de couleur ΔE_{ab}^* à deux paramètres, le temps équivalent t^* et le module d'indentation EIT , uniquement liés à l'oxydation. Ces corrélations sont valables même pour des essais dans d'autres conditions de vieillissement, tant que l'équivalence temps-température-pression est valable. Cette validité sera discutée au paragraphe suivant.

Validation de l'équivalence temps-température-pression

Cette méthode de caractérisation suppose que le processus de thermo-oxydation n'est pas modifié lorsque les conditions de vieillissement varient et donc qu'il est possible d'atteindre un même état de vieillissement en ajustant les paramètres de temps, de température et de pression d'exposition.

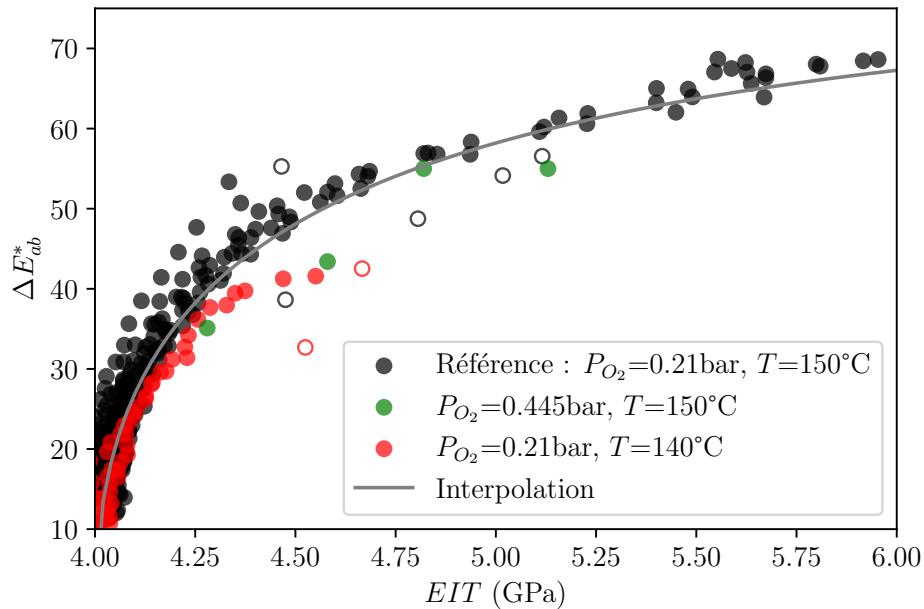


Figure 3.31 – Validation de l'équivalence temps-température-pression. Les points noirs sont ceux issus de vieillissement dans les conditions de référence, les points colorés sont issus de conditions de vieillissement différentes. Les points évidés sont ceux proches du bord subissant un biais expérimental lié aux mesures d'indentation et de couleur.

La figure 3.31 montre en noir les points déjà présentés dans la figure 3.30 auxquels sont ajoutés des points issus de vieillissement dans d'autres conditions de pression et de température. Ces points semblent être superposés selon la corrélation établie précédemment ce qui prouve que malgré la modification de condition de vieillissement, le lien entre la couleur et la propriété mécanique reste valide, les processus de vieillissement ne semblent donc pas modifiés en changeant les conditions de vieillissement, au moins dans la gamme vérifiée. Le domaine de validité de cette équivalence est certainement plus large que ce qui est montré ici. De nombreux travaux ont montré cette validité (voir [Celina, 2013]).

Validation du temps équivalent t^*

Ce paragraphe vise à valider l'utilisation du temps équivalent et donc de la corrélation 3.10. Une première méthode pour valider l'utilisation du temps équivalent est d'estimer le facteur d'accélération a , pour des conditions de vieillissement différentes des conditions de référence ($P_{O_2} = 0.21 \text{ bar}; T = 150^\circ\text{C}$). Sur la figure 3.32, la différence de couleur ΔE_{ab}^* est tracée en fonction du temps équivalent t^* en ayant ajusté le facteur d'accélération a pour obtenir une unique courbe. Ce facteur d'accélération est ajusté pour que les points colorés soit alignés avec la variation de couleur des points noirs, obtenus pour un vieillissement dans les conditions de référence. Pour les conditions ($P_{O_2} = 0.445 \text{ bar}; T = 150^\circ\text{C}$), points verts, le facteur d'accélération est alors estimé à $a = 1.2$. Pour les conditions ($P_{O_2} = 0.21 \text{ bar}; T = 140^\circ\text{C}$), points rouges, le facteur d'accélération est estimé à $a = 0.4$.

A noter que lorsque $a > 1$, les conditions de vieillissement accélèrent l'oxydation par rapport aux conditions de référence alors que $a < 1$ montre un ralentissement.

Une deuxième manière de valider l'utilisation de ce paramètre est de réaliser une prédiction de temps équivalent pour des échantillons vieillis dans les conditions de référence. La valeur de ce paramètre t^* n'est connu que pour des échantillons vieillis dans les conditions de référence, il est alors égal au temps d'exposition. Un champ de différence de couleur est calculé sur un échantillon (qui n'est pas utilisé dans la corrélation 3.10), le temps équivalent est estimé avec la corrélation 3.10 et sur la figure 3.33 une densité de probabilité est estimée. Cette prédiction est comparée avec le temps d'exposition connu. La figure 3.33 montre la prédiction de temps équivalent. À noter que ces points n'ont pas été utilisés dans l'établissement de la corrélation mais uniquement pour la validation. La prédiction de t^* doit être égale au temps d'exposition, dans ce cas 30 h, 70 h et 110 h.

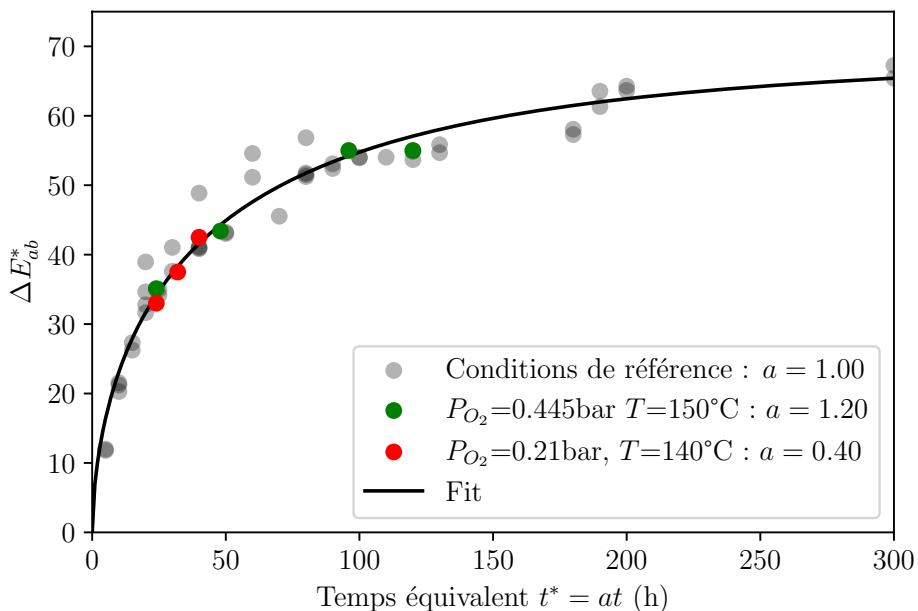


Figure 3.32 – Estimation du facteur d'accélération a pour deux environnements de vieillissement différents des conditions de référence.

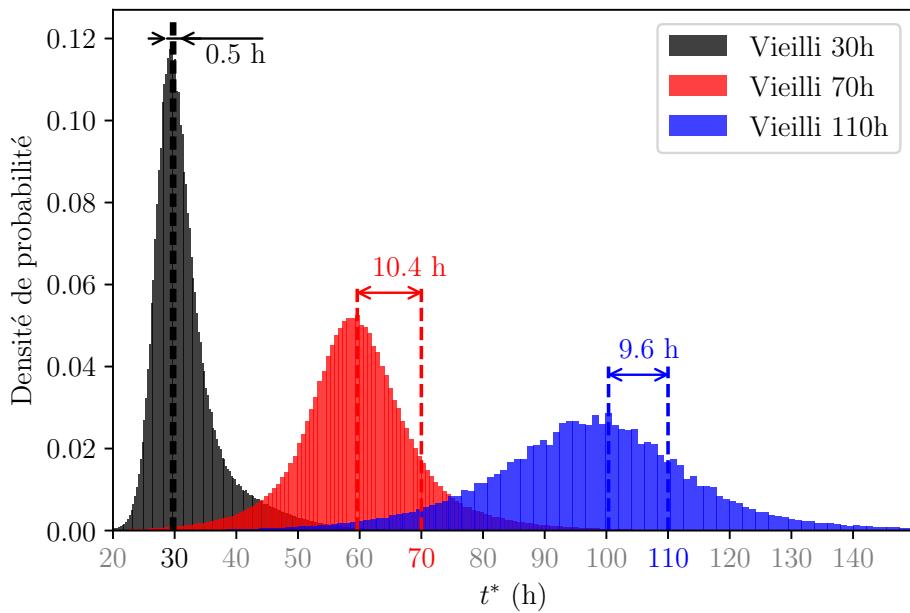


Figure 3.33 – Estimation du temps équivalent pour des échantillons vieillis dans les conditions de référence.

| | 30 h | 70 h | 110 h |
|---------------------|------|------|-------|
| t^* (h) | 29.5 | 59.6 | 100.7 |
| Erreur relative (%) | 1.7 | 14.8 | 8.7 |

Tableau 3.7 – Validation du temps équivalent comme un paramètre quantitatif.

Le tableau 3.7 montre l'écart entre les valeurs connues et estimées du temps équivalent t^* . Au maximum, une erreur de 15 % est notée, ce qui valide l'utilisation du temps équivalent t^* comme un traceur de l'avancée de l'oxydation et une variable extensive de l'oxydation.

Validation de la prédition de propriété mécanique EIT

Enfin, la dernière corrélation reliant le changement de couleur ΔE_{ab}^* au changement de propriété mécanique EIT doit être validée (équation 3.11). Cette corrélation a été utilisée pour prédire le profil de module d'indentation d'un échantillon vieilli à 140 °C sous 0.21 bar d'oxygène. Une mesure de couleur est réalisée sur une coupe d'un échantillon. En utilisant la corrélation 3.11, le changement de couleur ΔE_{ab}^* est converti en module d'indentation EIT. Par ailleurs, ce module d'indentation est mesuré pour évaluer la précision de la prédition.

La figure 3.34 montre une prédition en ligne noire du profil d'indentation et les points mesurés expérimentalement en bleu. Pour chaque point, l'erreur calculée selon la formule 3.12 est représentée en magenta. Au maximum, une erreur de 4 % est notée, sauf pour le point le plus au bord, position où la mesure d'indentation et de couleur est la moins précise. La prédition reste très fiable. Les limitations de la méthode sont discutées dans le prochain paragraphe.

$$Error = \frac{|EIT_{\text{estimé}} - EIT_{\text{mesuré}}|}{EIT_{\text{mesuré}}} \quad (3.12)$$

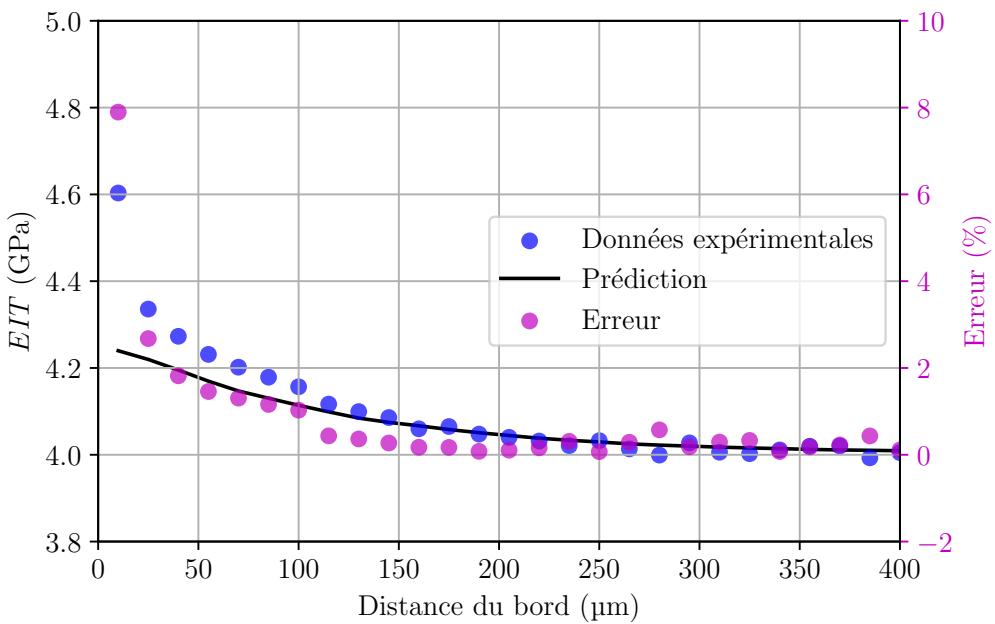


Figure 3.34 – Validation de la prédition de module d'indentation EIT à partir d'une mesure de changement de couleur Δ_{ab}^* .

Limitations de la méthode

La différence de couleur ΔE_{ab}^* est une méthode efficace pour étudier la caractérisation expérimentale de l'oxydation. La durée de la mesure est plus rapide et une meilleure résolution spatiale que les techniques usuelles telle que l'indentation. Le recours à un temps équivalent permet de limiter le défaut majeur de dépendance à l'éclairage et la caméra. Malgré tout, la méthode colorimétrique comporte des limitations :

- ▷ Condition d'exposition et validité : l'utilisation de cette corrélation est valide tant que l'équivalence temps-température-pression est valide. Notamment, à haute température (au-delà de la température de transition vitreuse) d'autres processus physiques peuvent se coupler avec la thermo-oxydation. Également à basse température, du vieillissement humide peut se coupler avec la thermo-oxydation par exemple. La validité de cette équivalence est plus largement détaillée dans [Celina, 2013].
- ▷ Caractérisation des hauts niveaux d'oxydation : Lorsque l'oxydation atteint des niveaux proches de la saturation, le changement de couleur n'est plus suffisamment notable pour que la méthode soit encore efficace. Cette méthode est plus efficace pour des faibles taux d'oxydation. Les variations de couleur ne sont plus suffisantes au delà de 300 h dans notre cas. Aussi, les incertitudes deviennent supérieures aux variations de couleur mesurées. Il serait possible de changer les conditions d'éclairage pour étendre cette gamme de validité notamment avec un éclairage infrarouge.
- ▷ Diffusion de lumière dans l'échantillon : Les échantillons n'étant pas parfaitement opaques, une partie de la lumière transmise à travers l'échantillon est diffusée et affecte la mesure avec notamment des différences entre les mesures de surface homogène (tous les pixels

voisins ont la même couleur) ou d'une couche oxydée (chaque pixel voisin a une couleur différente avec une variation rapide). Une manière de limiter cet effet est d'établir une corrélation sur des mesures dans les couches oxydées.

De manière plus générale, la mesure de couleur présente des limites communes avec les autres méthodes de caractérisation :

- ▷ la rugosité : les réflexions sur les rugosités affectent les mesures en augmentant l'écart-type des mesures.
- ▷ l'échantillon : Des variations de couleur, même à l'état vierge, dues à une légère hétérogénéité peuvent également affecter les mesures. Cette variation reste faible face à l'amplitude de variation du changement de couleur ($\Delta E_{ab}^* < 2$).
- ▷ l'incertitude associée à la durée du temps d'exposition : ce point est rarement discuté mais peut affecter les mesures sur des faibles temps de vieillissement. Le temps de montée en température induit une incertitude sur le vrai temps d'oxydation. L'équation de la chaleur simplifiée (en négligeant les transferts radiatifs) est : $\rho C_p V \frac{\Delta T}{\Delta t} = h S \Delta T$ avec ρ la masse volumique, C_p la capacité thermique, V le volume, T la température, Δt le temps de montée en température, h le coefficient d'échange, et S la surface d'échange. La constante de temps est estimée à : $\Delta t \approx 4$ min. Ainsi, l'échantillon sera à 95 % de la température de vieillissement en 12 min. Par exemple, pour un échantillon vieilli 20 h à 150 °C, l'erreur sur la durée d'exposition est d'environ 1 %.

3.3.3.3 Application aux composites

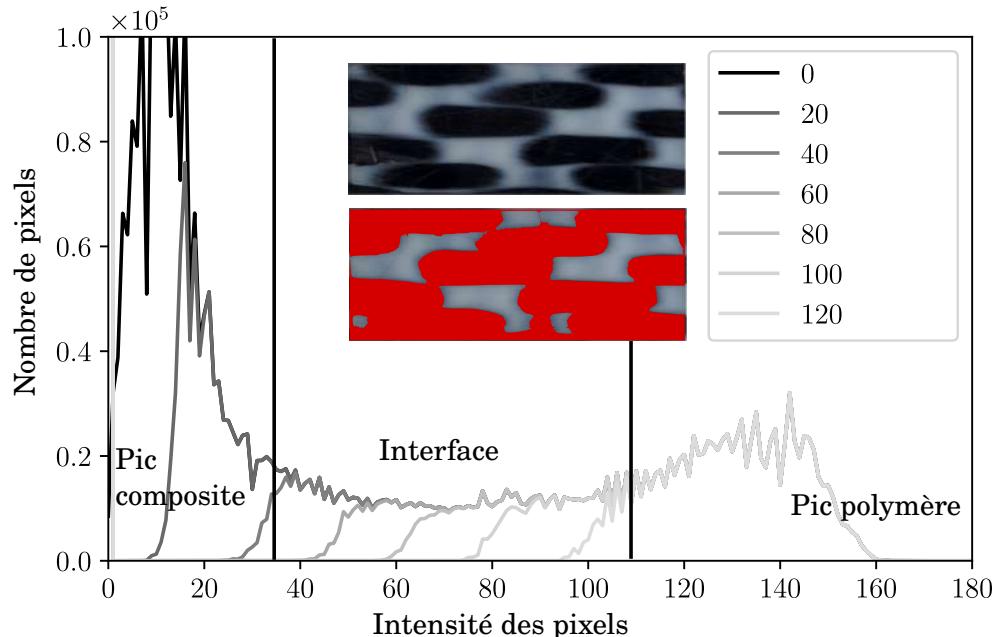


Figure 3.35 – Histogramme des niveaux de gris sur une image d'un échantillon de composite vierge en échelle de gris. Une photo de l'échantillon utilisé pour tracer l'histogramme ainsi que le masque calculé sont montrés.

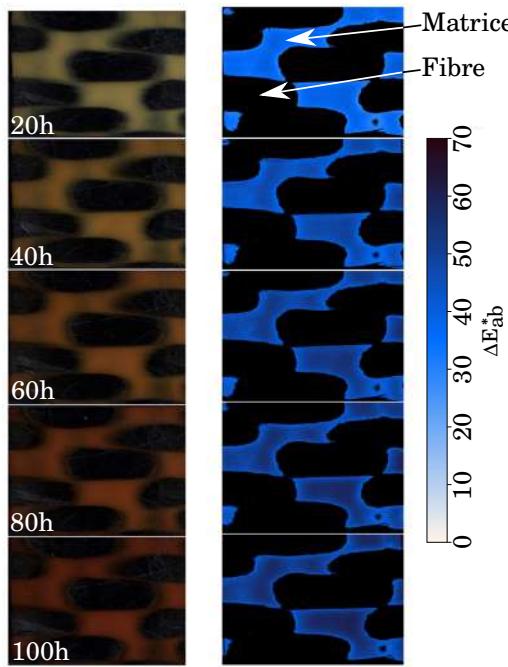


Figure 3.36 – La colonne de gauche montre les images brutes d'un même échantillon à plusieurs durées de vieillissement en four à 150 °C. À droite, le champ de changement de couleur ΔE_{ab}^* des échantillons vieillis avec le masque des fibres en noir.

La présence de fibres, en noir sur la figure 3.35, nécessite quelques adaptations dans la méthode. À présent, les échantillons sont comparés à eux-mêmes dans l'état vierge pour prendre en compte la présence de fibres, le positionnement des fibres entre les différents échantillons n'étant pas superposable.

- ▷ Chaque image issue du composite vieilli est repositionnée automatiquement par rapport à sa référence mesurée à l'état vierge. L'image est rognée suivant les bords de l'échantillon et une rotation est appliquée. L'angle de rotation est déterminé automatiquement en trouvant l'angle qui permet de faire correspondre au mieux l'échantillon de référence avec une précision de 0.1°. La fonction Python de la bibliothèque OpenCV « cv2.matchTemplate » est utilisée pour calculer la corrélation d'images.
- ▷ Un masque est ensuite calculé pour supprimer les fibres des images et ne garder que la résine polymère époxy. L'image est convertie dans l'espace colorimétrique HSV et une valeur seuil est déterminée pour filtrer toutes les couleurs trop sombres, correspondantes aux fibres. La figure 3.35 montre un histogramme sur une image d'un échantillon vierge en échelle de gris. Cet histogramme contient deux bosses : la première correspond aux couleurs foncées, caractéristiques des fibres ; la seconde aux couleurs claires dues à la matrice polymère. Sur cette figure, deux images ont été ajoutées, elles montrent l'échantillon sur lequel l'histogramme est calculé ainsi que le masque déduit de cet histogramme. Pour une valeur seuil de 120, le masque contient tous les pixels correspondants aux fibres de carbone et aux interfaces fibres matrice. Il ne reste plus que le polymère correspondant à la plage en gris clair, image la plus à droite sur la figure 3.35.

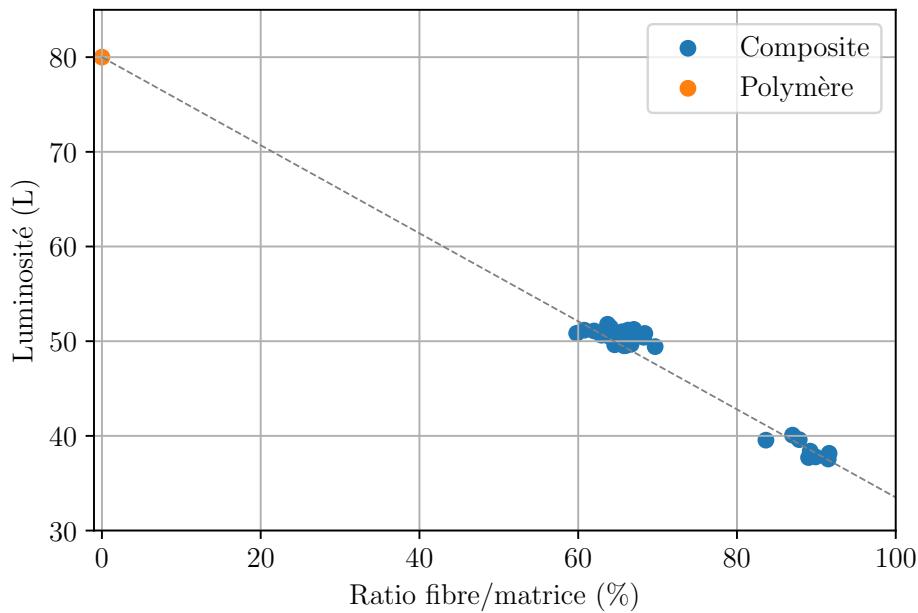


Figure 3.37 – Variation de la luminosité L , première coordonnée dans le triplet LAB , en fonction du rapport surfacique de fibre (quotient entre la surface de l'échantillon et du masque).

Cette adaptation de la méthode permet de calculer des champs de différence de couleur sur des échantillons en composite comme illustré sur la figure 3.36 où un échantillon vieilli entre 20 h et 100 h a été traité.

Avec des échantillons de composites, les corrélations 3.10 et 3.11 ne sont plus valables car la présence de fibres affecte, par transparence, la mesure de changement de couleur. Cependant, il est possible d'établir une nouvelle loi de corrélation entre le changement de couleur ΔE_{ab}^* et le temps équivalent t^* à partir de vieillissements de composites réalisés dans les conditions de référence. En effet, au premier ordre, le changement de couleur est égal à la luminosité dans l'espace colorimétrique LAB car a et b sont de l'ordre de grandeur de l'unité, alors que la luminosité est entre 10 et 100. Grâce au masque qui sépare fibres et matrice, il est possible de calculer pour chaque échantillon la valeur de la luminosité et du ratio fibre/matrice à la surface. Ce ratio est défini comme le ratio entre la surface totale de l'image et la surface du masque. La figure 3.37 montre que la mesure de couleur est affectée par la densité de fibres, une tendance linéaire entre les deux paramètres semble se dégager, sans pour autant l'expliquer. L'intérêt d'établir une nouvelle corrélation est de supprimer la dépendance au dispositif expérimental en travaillant avec le temps équivalent t^* . Cette nouvelle corrélation ressemblerait à la figure 3.29. Dans ces travaux, elle ne sera pas utilisée, elle n'est donc pas tracée.

Bilan

Ce chapitre a présenté les méthodes de caractérisation de la thermo-oxydation développées en vue de leur utilisation pour répondre à la problématique de la thèse :

- ▷ L'indentation *EIT*,
- ▷ Le changement de couleur ΔE_{ab}^* ,
- ▷ Le temps équivalent t^* ,
- ▷ La rugosité R_a .

De plus, la veine d'essai qui a été dessinée, fabriquée et utilisée pour les vieillissements en soufflerie, a été caractérisée en température et pression statique pour des conditions thermiques et de pression proches de celles en four. Cette caractérisation de la veine permet de conclure que :

- ▷ L'écoulement d'air est symétrique de part et d'autre des échantillons.
- ▷ La pression décroît alors que le nombre de Mach augmente dans le sens de l'écoulement.
- ▷ La température diminue de 10 °C dans le sens de l'écoulement entre la première rangée et la dernière ($T_t = 161$ °C).
- ▷ La colonne centrale présente une distribution de température homogène, alors que les rangées latérales subissent un gradient transversal de température de 6 °C ($T_t = 161$ °C) sur 8 mm.

La soufflerie permettra alors de vieillir des échantillons dans des conditions de température et de pression variées afin de comprendre et décorréliser les effets de ces paramètres dans l'environnement de vieillissement dynamique.

Le banc d'essai BATH, le four et les méthodes expérimentales de caractérisation de l'oxydation, qui viennent d'être présentées, vont être utilisés pour comparer des échantillons vieillis en four et en soufflerie dans le prochain chapitre.

CHAPITRE

4

Étude expérimentale des échantillons vieillis en four et en soufflerie

La confrontation d'échantillons vieillis en four (cas de référence) et en soufflerie permettra de comprendre l'influence de l'écoulement sur ce vieillissement. Plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées telles que l'indentation, la colorimétrie dans la couche oxydée pour suivre l'oxydation mais aussi la mesure de la rugosité et la recherche de fissures permettra d'estimer si des phénomènes d'ablation, d'érosion ou d'endommagement sont présents. Les résultats sur le polymère seront ensuite transposés aux composites. Enfin, une discussion sur les différences de vieillissement permettra de répondre partiellement à la problématique. Une loi d'équivalence entre vieillissement en four et en soufflerie sera validée sur des échantillons vieillis en soufflerie et soumis à un gradient de température transversal.

Sommaire

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1 | Mesures sur des échantillons d'époxy vieillis en four | 95 |
| 4.1.1 | Caractérisation par indentation des échantillons vieillis en four | 95 |
| 4.1.2 | Caractérisation par colorimétrie des échantillons vieillis en four | 98 |
| 4.1.3 | Caractérisation de la rugosité avec le vieillissement | 100 |
| 4.2 | Mesures sur des échantillons vieillis en soufflerie | 101 |
| 4.2.1 | Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par indentation | 101 |
| 4.2.2 | Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par colorimétrie | 102 |
| 4.2.3 | Effet de l'écoulement sur la rugosité de l'échantillon | 104 |
| 4.3 | Extension aux composites de l'étude du vieillissement en soufflerie | 105 |
| 4.3.1 | Vieillissement en four et fissuration | 105 |
| 4.3.2 | Vieillissement des composites en soufflerie | 106 |
| 4.4 | Discussion sur l'effet de l'écoulement sur la thermo-oxydation | 108 |
| 4.4.1 | Effet de la température et de la pression entre les environnements de vieillissement | 109 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 4.4.2 | Effet de la couche limite massique entre les environnements de vieillissement | 114 |
| 4.5 | Analyse d'échantillons vieillis de manière hétérogène en soufflerie | 116 |

Le chapitre précédent a montré que la température que subissent les échantillons dans la soufflerie varie, mais les variations sont toutefois centrées autour de la température de vieillissement en four. La pression statique à l'interface de chaque échantillon varie également. Ces variations de conditions de vieillissement permettent de comprendre précisément l'effet de l'écoulement sur le vieillissement. L'effet de l'écoulement sera étudié par une comparaison du module d'indentation et du changement de couleur entre des échantillons vieillis en four et d'autres en soufflerie dans des conditions les plus proches possibles (en température et pression).

Les méthodes de caractérisation, présentées dans le chapitre précédent, seront utilisées. La mesure de la rugosité permettra de vérifier s'il existe un phénomène d'érosion ou d'ablation, et si elle varie différemment entre des essais en four et en soufflerie. La mesure de l'indentation est un paramètre classique pour suivre l'oxydation, mais c'est le changement de couleur qui sera principalement utilisé car la résolution spatiale de cette mesure est meilleure. De plus, ce paramètre est équivalent à l'indentation, grâce à l'utilisation d'une corrélation.

La compréhension de l'effet de l'écoulement permet alors de développer une loi à partir d'un facteur d'accélération. L'utilisation de ce facteur d'accélération limitera le nombre et la durée des essais de caractérisation de l'oxydation. L'application de cette loi à des échantillons vieillis en soufflerie, soumis à un gradient de température aidera à la compréhension de l'influence de chacun des paramètres, P et T .

4.1 Mesures sur des échantillons d'époxy vieillis en four

Dans un premier temps, les échantillons d'époxy dits de référence sont vieillis en four à 150 °C sous air à pression atmosphérique pour caractériser et quantifier les effets de l'oxydation sur le matériau étudié.

4.1.1 Caractérisation par indentation des échantillons vieillis en four

L'utilisation de la mesure d'indentation permet de déterminer les propriétés mécaniques locales et donc de caractériser les zones hétérogènes de l'oxydation notamment en profondeur dans la couche oxydée. En effet, au vu de l'épaisseur des échantillons (5 mm) et de la cinétique de réaction-diffusion, l'oxydation sera limitée par la diffusion et une couche oxydée apparaîtra dans l'épaisseur.

La figure 4.1 montre les profils de module d'indentation EIT en fonction de la distance au bord (surface exposée aux conditions de vieillissement) pour plusieurs durées de vieillissement. Les barres verticales correspondent à la variabilité de la mesure, obtenue à partir d'une série de 10 mesures. Certains profils commencent à une profondeur de 20 μm car la première mesure proche de l'interface était affectée par des effets de bord.

La valeur du module d'indentation croît avec la durée du vieillissement, quelle que soit la position dans l'échantillon, traduisant le caractère irréversible du phénomène. Aussi, le profil est décroissant au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord, conséquence de la réaction-diffusion d'oxygène. Pour des grandes durées d'exposition, à partir de 200 h, la valeur au bord tend à saturer, ce qui montre la fin de la réaction d'oxydation. La forme du profil à partir de 200 h de

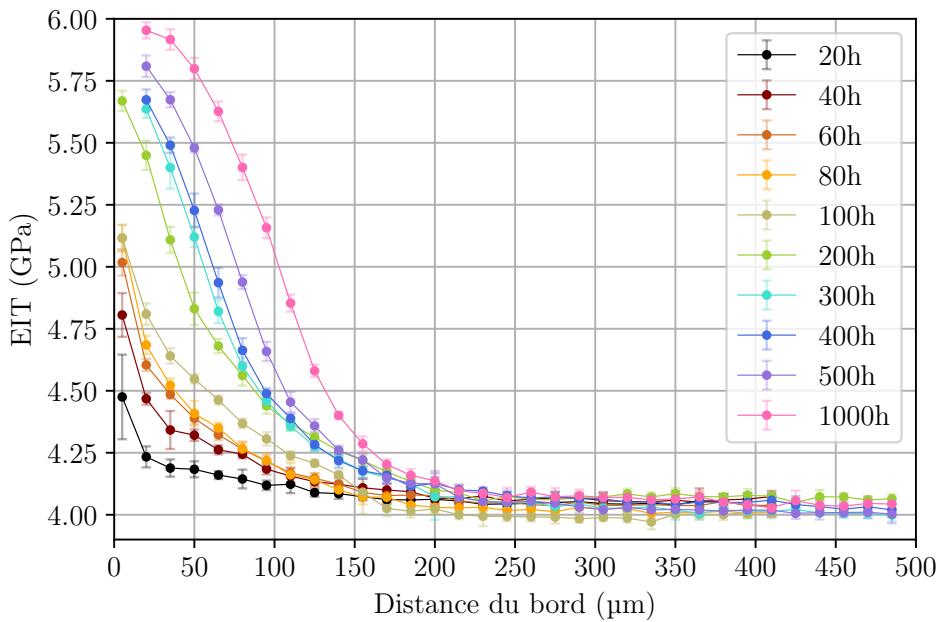


Figure 4.1 – Profils d’indentation des échantillons vieillis en four à 150 °C.

vieillissement présente un point d’infexion pour les grands temps. Ceci montre que la cinétique de diffusion devient plus rapide que les réactions qui ont déjà atteint de grands taux d’avancement. Le front d’oxydation se déplace et affecte des zones plus en profondeur. L’estimation de l’épaisseur de la couche oxydée est importante car elle traduit le volume dégradé et donc fragilisé. Cette épaisseur peut être définie comme la distance où la valeur du module d’indentation atteint 50 % du module maximal du profil. Un deuxième critère est l’abscisse à l’origine de la tangente au point d’infexion de la courbe [Colin and Verdu, 2005]. Ici, la couche oxydée est définie comme la distance du bord où le module d’indentation devient supérieur à 5 % de la valeur de l’échantillon vierge. L’épaisseur de couche oxydée L_{ox} augmente avec le temps d’exposition comme montré sur la figure 4.2. Ce paramètre est interpolé avec l’équation 4.1 et les paramètres : $a = 18.7 \mu\text{m s}^{-1}$ et $b = 0.342$. À noter que l’exposant est inférieur à 0.5 qui est le temps caractéristique classique d’un processus de diffusion pure. La consommation d’oxygène au cours de la thermo-oxydation ralentit donc le processus de diffusion.

$$L_{ox} = at^b \quad (4.1)$$

Seul le module d’indentation est extrait de la courbe force-déplacement obtenue pendant l’essai (figure 4.3). Pour une valeur de module d’indentation donnée, il est intéressant de tracer les courbes force-déplacement obtenues. La figure 4.3 montre des paquets de courbes correspondant à tous les essais d’indentation pour un module élastique identique : pour un module de 4.05 GPa (échantillon vierge) ainsi que 4.5 ± 0.05 GPa, 5.1 ± 0.05 GPa et 5.65 ± 0.05 GPa.

Le comportement du polymère est globalement élasto-visco-plastique. Notamment le maintien à charge maximale correspond à une réponse visco-élastique. Le déplacement résiduel à la fin de l’essai laisse penser que le matériau a également subi une déformation visco-plastique lors de

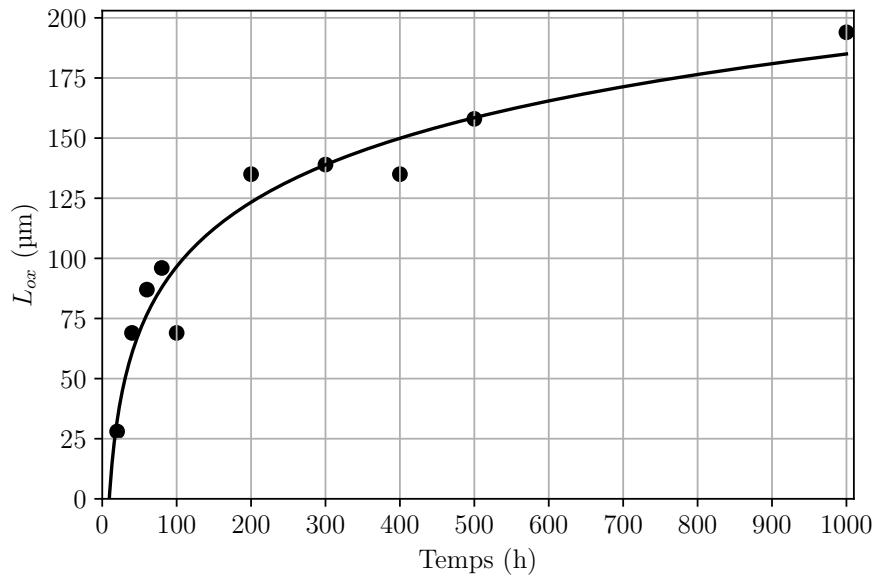


Figure 4.2 – Évolution de l'épaisseur de couche oxydée L_{ox} en fonction du temps d'exposition à 150 °C, en four.

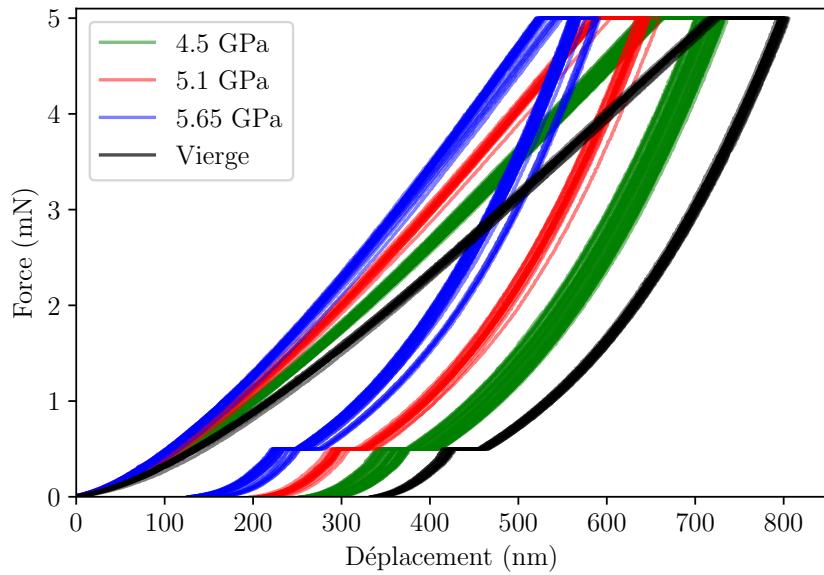


Figure 4.3 – Courbes force-déplacement issues des essais d'indentation pour un échantillon et trois valeurs de module d'indentation.

l'essai. Enfin, le début de la décharge est élastique. Pour une valeur de module donnée, toutes les courbes correspondantes sont très proches traduisant un comportement très reproduit. Ainsi, puisqu'à un état d'avancement des réactions d'oxydation correspond une unique valeur de module d'indentation, il semble lui correspondre aussi une seule valeur de n'importe quel autre paramètre de propriété mécanique. Par exemple, le maintien à charge permettrait d'extraire les temps caractéristiques de la viscoélasticité et l'étude des empreintes, le comportement viscoplastique

[Zhang et al., 2006; Arora and Pathak, 2021; denToonder et al., 2006].

4.1.2 Caractérisation par colorimétrie des échantillons vieillis en four

Le changement de couleur lors de l’oxydation est commun à toutes les résines époxys [Down, 1986]. Néanmoins, peu d’études utilisent cette propriété pour caractériser la thermo-oxydation (voir partie 2.3.4). La démarche mise en place dans cette thèse pour utiliser le changement de couleur comme une technique de caractérisation de la thermo-oxydation est détaillée dans la partie 3.3.3.

Le changement de couleur peut être suivi sur les surfaces exposées ainsi que dans la profondeur par visualisation des coupes des échantillons. Les mêmes échantillons que ceux utilisés pour faire les essais d’indentation sont utilisés pour la caractérisation par le changement de couleur ΔE_{ab}^* . La figure 4.4 montre le changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction de la distance au bord dans les coupes des échantillons. Les profils sont décroissants, caractéristiques de profils de réaction-diffusion. Pour des temps supérieurs à 300 h, un plateau apparaît ainsi qu’un point d’infexion. L’oxydation est alors terminée dans une couche proche de l’interface et le front d’oxydation avance dans l’échantillon. Contrairement aux profils du module d’indentation *EIT*, la variation de couleur ΔE_{ab}^* est plus rapide, à 1000 h, le plateau atteint 50 μm avec la couleur alors qu’il mesure seulement 25 μm avec l’indentation. Cette différence de cinétique est visible sur la figure 3.30, la relation entre le module d’indentation *EIT* et le changement de couleur ΔE_{ab}^* n’est pas linéaire, donc les variations spatiales de ces paramètres ne sont pas identiques bien qu’ils soient corrélés.

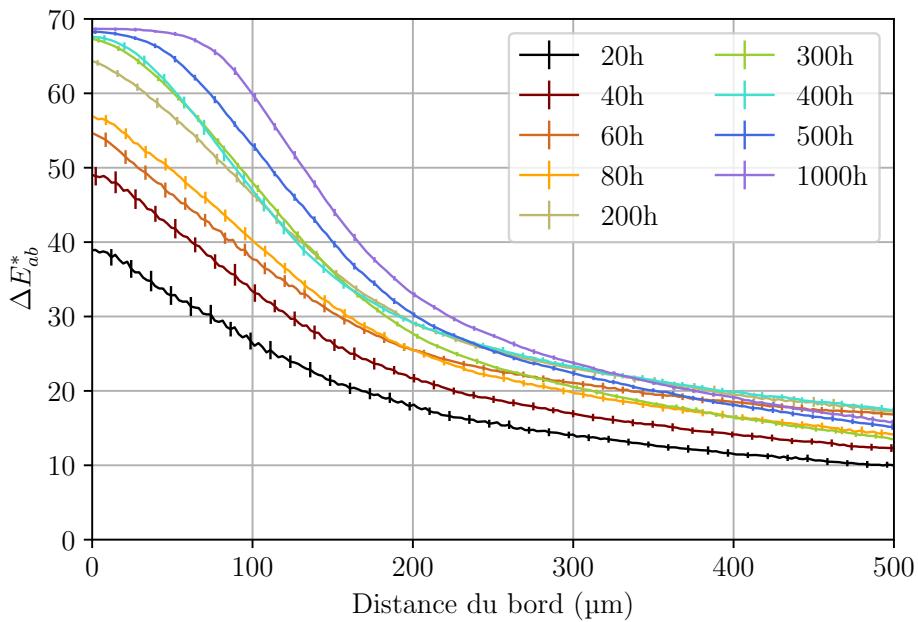


Figure 4.4 – Profils de différence de couleur des échantillons vieillis en four à 150 °C.

La mesure de couleur est très adaptée pour des courtes durées de vieillissement, présentant encore une faible variation des propriétés mécaniques. Néanmoins, cette mesure de couleur

dépend du dispositif expérimental. Il est aussi intéressant de travailler en fonction du temps équivalent t^* (passage d'un paramètre à l'autre grâce à la corrélation 3.10). Les profils de temps équivalent t^* sont tracés pour des temps d'exposition jusqu'à 400 h, au-delà, la variation de couleur en fonction du temps sature et le paramètre perd son sens. Des profils plus raides sont observés, proches de ceux mesurés avec l'indentation en tout point (voir figure 4.1).

À noter que le temps équivalent t^* est proportionnel au module d'indentation EIT , ainsi les profils des figures 4.1 et 4.5 sont très proches.

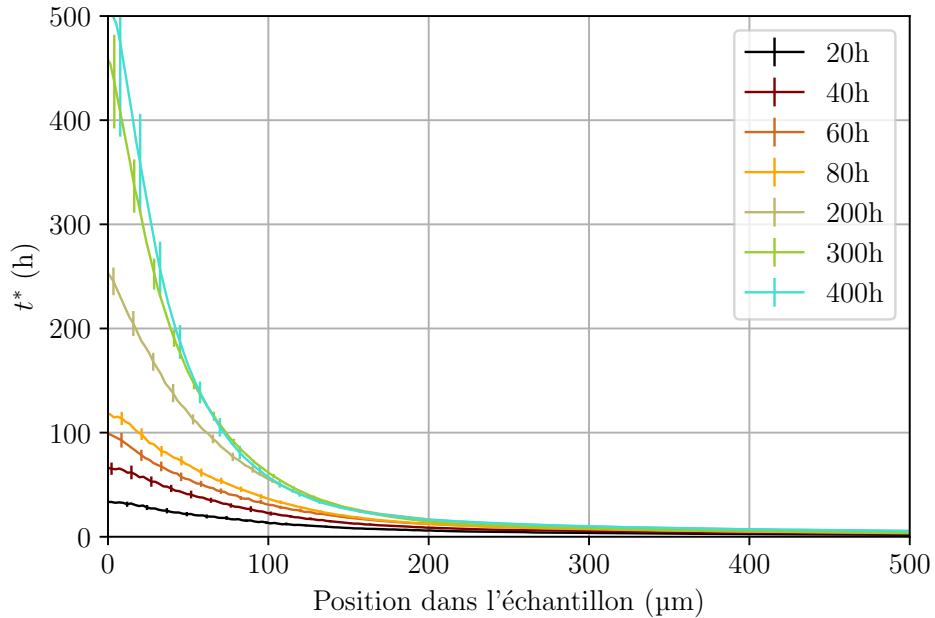


Figure 4.5 – Profils de temps équivalent t^* des échantillons vieillis en four à 150 °C.

4.1.3 Caractérisation de la rugosité avec le vieillissement

La mesure de la rugosité permet de suivre l'évolution de l'état de surface et notamment de détecter l'éventuelle présence de phénomènes d'érosion ou d'ablation lors des vieillissements en soufflerie.

La rugosité arithmétique R_a de trois échantillons avec des rugosités initiales différentes a été suivie en fonction du temps de vieillissement sur la figure 4.6. Ces échantillons ont été vieillis à 150 °C en four. Toutes les 20 h, une mesure de rugosité a été appliquée. Les profils de rugosité ont toujours été pris aux mêmes endroits sur l'échantillon. Chaque point est la moyenne de six mesures de rugosité sur la même face.

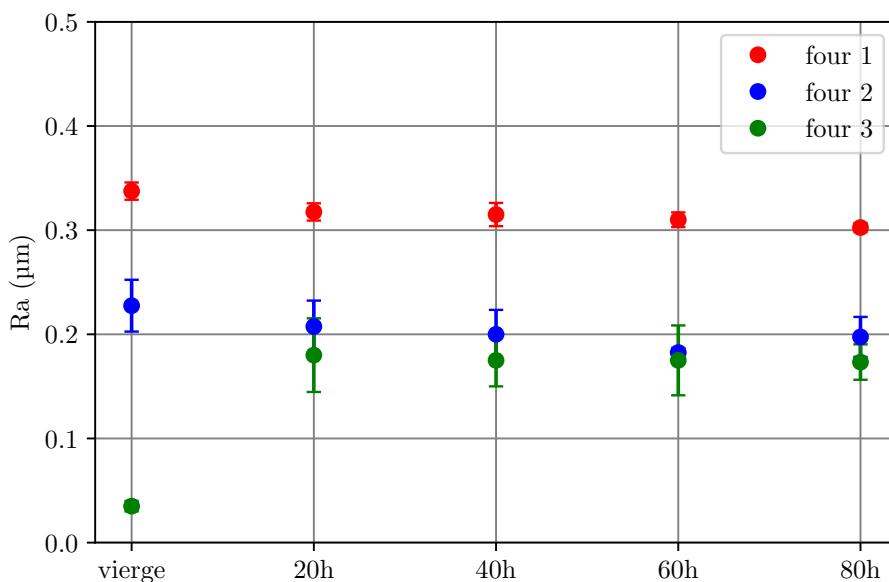


Figure 4.6 – Évolution de la rugosité arithmétique R_a en fonction de la durée de vieillissement pour des échantillons vieillis en four à 150 °C.

La figure 4.6 montre deux tendances de variation de la rugosité en fonction du temps de vieillissement. Pour l'échantillon avec une rugosité initiale faible ($R_a = 0.04 \mu\text{m}$, four 3), la rugosité augmente avant de stagner autour de $R_a = 0.18 \mu\text{m}$. Pour les deux autres échantillons, la rugosité diminue. Pour l'échantillon avec une rugosité initiale intermédiaire ($R_a = 0.23 \mu\text{m}$, four 2), la décroissance s'arrête une fois la valeur asymptotique du premier échantillon atteint. L'échantillon avec la plus grande rugosité initiale ($R_a = 0.34 \mu\text{m}$, four 1) a une variation de la rugosité monotone et décroissante. La variation de la rugosité est due à la modification de la force des liaisons du polymère [Shin et al., 2020]. La modification de la rugosité est due à la fois à la relaxation de contraintes d'usinage lors du vieillissement mais aussi à la modification des liaisons et des groupes chimiques. Ces modifications chimiques créent des contraintes internes qui peuvent affecter l'état de surface des échantillons [Colin et al., 2001; Suresh et al., 2011].

Ce cas de référence de vieillissement en four sera utilisé pour comprendre les résultats des essais réalisés en soufflerie et le rôle de l'écoulement dans le vieillissement du polymère.

4.2 Mesures sur des échantillons vieillis en soufflerie

Les mêmes techniques de caractérisation que pour les vieillissements en four seront utilisées dans cette partie. Sur les graphes, les résultats des vieillissements en four sont ajoutés pour visualiser les différences par rapport aux vieillissements en soufflerie. Dans les légendes, les profils issus des échantillons vieillis en soufflerie sont désignés par BATH.

4.2.1 Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par indentation

Les profils du module d'indentation adimensionné $\gamma = \frac{EIT - EIT_0}{EIT_0}$ [Minervino, 2013] des échantillons vieillis en soufflerie sont tracés et comparés à ceux issus de vieillissement en four sur la figure 4.7.

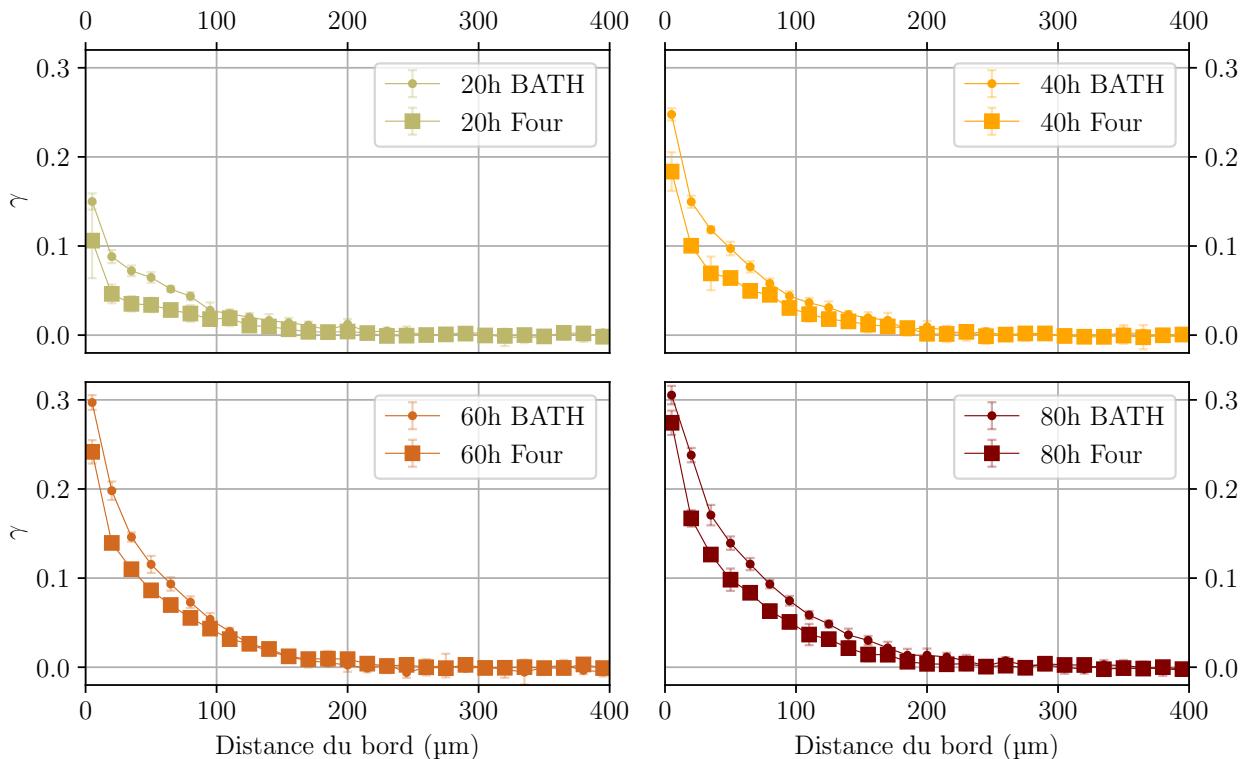


Figure 4.7 – Profils du module d'indentation adimensionné γ pour des échantillons vieillis en four (carré) et en soufflerie (rond) pour quatre durées de vieillissement : 20 h, 40 h, 60 h, 80 h. Les positions des échantillons vieillis en soufflerie sont respectivement 5B, 6B, 4B et 7B (voir figure 4.9).

La figure 4.7 montre quatre durées de vieillissement en four et en soufflerie. L'axe vertical est le module d'indentation adimensionné afin d'éliminer les variations de module à l'état vierge. Pour tous les temps de vieillissement, l'échantillon vieilli en soufflerie présente une augmentation du module d'indentation par rapport aux échantillons vieillis en four, ce qui traduit un avancement d'oxydation plus important. La forme des profils est semblable mais l'épaisseur de couche oxydée ne semble pas augmenter plus rapidement dans un des deux cas.

4.2.2 Comparaison expérimentale des échantillons vieillis en soufflerie et en four par colorimétrie

Les profils de temps équivalent t^* sont tracés sur la figure 4.8 afin d'être comparés à ceux issus d'échantillons vieillis en four pour les mêmes durées que les profils du module d'indentation adimensionné γ .

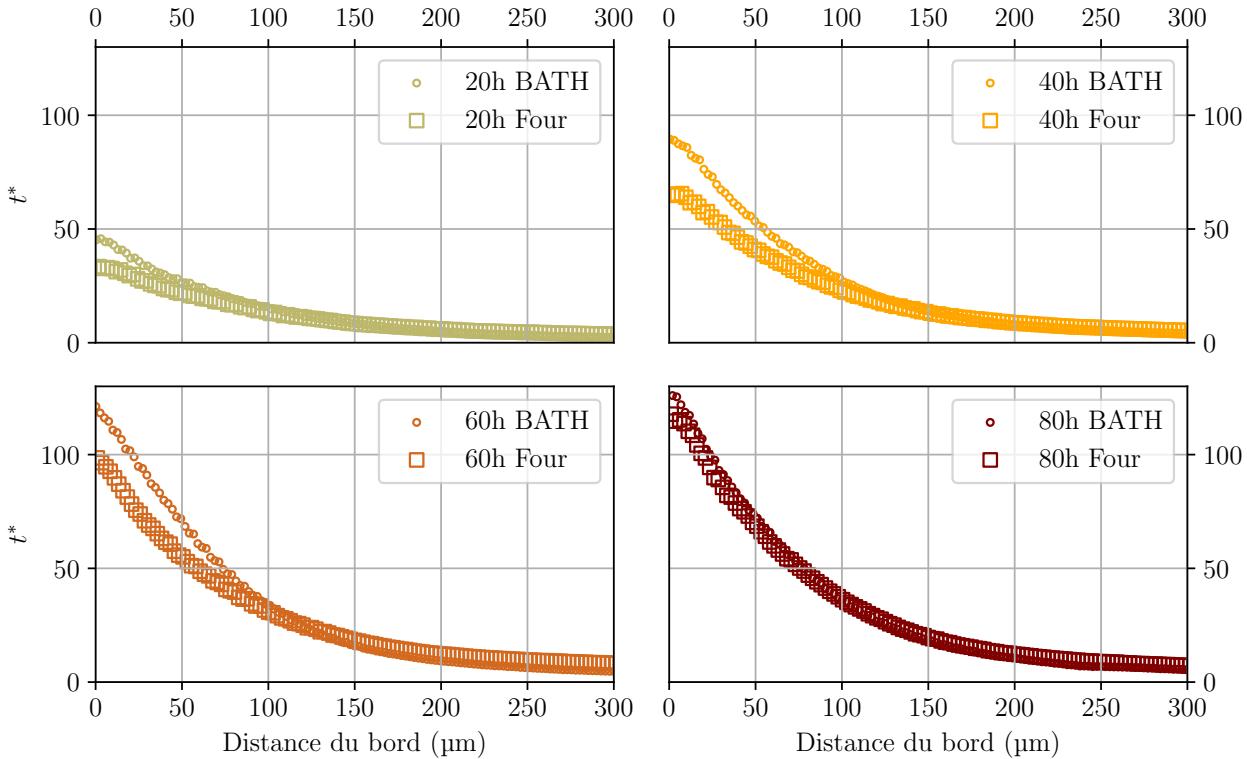


Figure 4.8 – Profils de temps équivalent t^* en four (carré) et en soufflerie (rond) pour quatre durées de vieillissement : 20 h, 40 h, 60 h, 80 h. Les positions des échantillons vieillis en soufflerie sont respectivement 5B, 6B, 4B et 7B (voir figure 4.9).

La figure 4.8 montre un temps équivalent t^* plus important pour les échantillons vieillis en soufflerie. Cela signifie que l'oxydation est plus avancée qu'un échantillon vieilli dans les conditions de référence (en four), l'oxydation des échantillons vieillis en soufflerie est équivalente à celle d'un échantillon vieilli en four pendant une durée plus longue. Le vieillissement en soufflerie est donc accéléré.

Des essais complémentaires en soufflerie ont été réalisés afin de suivre le changement de couleur de la surface de plusieurs échantillons en fonction de la durée. La figure 4.9 représente le schéma du porte échantillon avec le positionnement des échantillons suivis. Chaque échantillon a subi des conditions de vieillissement en soufflerie semblables à celles du four. Le tableau 4.1 résume les conditions de pression statique à l'interface entre les échantillons et l'écoulement ainsi que leurs températures.

| Position | Température | Pression | Position | Température | Pression |
|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|
| 1 | 152.9 °C | 1.70 bar | 7 | 150.1 °C | 1.22 bar |
| 2 | 151.8 °C | 1.54 bar | 8 | 149.8 °C | 1.18 bar |
| 3 | 151.1 °C | 1.37 bar | 9 | 149.4 °C | 1.14 bar |
| 4 | 150.9 °C | 1.33 bar | 10 | 149.0 °C | 1.09 bar |
| 5 | 150.7 °C | 1.29 bar | 11 | 148.3 °C | 1.03 bar |
| 6 | 150.4 °C | 1.26 bar | 12 | 141.0 °C | 0.94 bar |

Tableau 4.1 – *Conditions de température et de pression subies par les échantillons dans la rangée centrale du porte échantillons. La couleur de la ligne correspond aux couleurs des échantillons centraux étudiés dans la suite.*

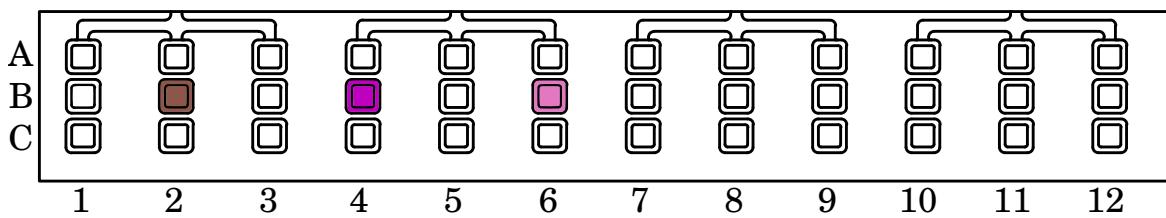


Figure 4.9 – *Schéma du porte échantillons montrant la position des échantillons étudiés avec les couleurs correspondantes.*

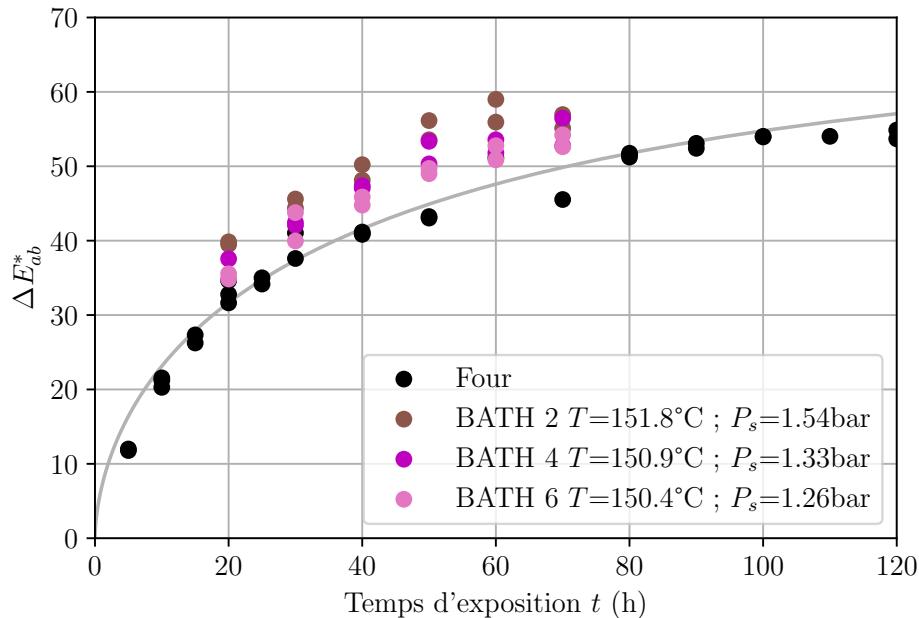


Figure 4.10 – *Évolution de ΔE_{ab}^* en fonction de la durée de vieillissement en surface.*

La figure 4.10 montre la variation du changement de couleur en fonction du temps d'exposition. En noir, la cinétique des échantillons vieillis en four ; en couleur, la cinétique des échantillons vieillis en soufflerie. La couleur des points représente la position de l'échantillon dans le porte échantillons d'après la figure 4.9. La cinétique de vieillissement est plus rapide dans le cas des échantillons vieillis en soufflerie. Chaque échantillon semble avoir une cinétique différente : l'échantillon n°2, marron, présente la cinétique la plus rapide, suivi des échantillons n°4 et 6.

À partir de la comparaison entre les échantillons vieillis en four et en soufflerie, un effet de la température et de la pression est pressenti. Ces effets seront discutés en partie 4.4.1.

4.2.3 Effet de l'écoulement sur la rugosité de l'échantillon

Les forces de friction à l'interface peuvent entraîner des phénomènes d'ablation ou d'érosion. Sur un composite, la présence de fibres pourrait accentuer ce phénomène. Les variations de rugosité arithmétique R_a en fonction du temps de vieillissement pour des échantillons vieillis en four et en soufflerie sont présentées dans la figure 4.11.

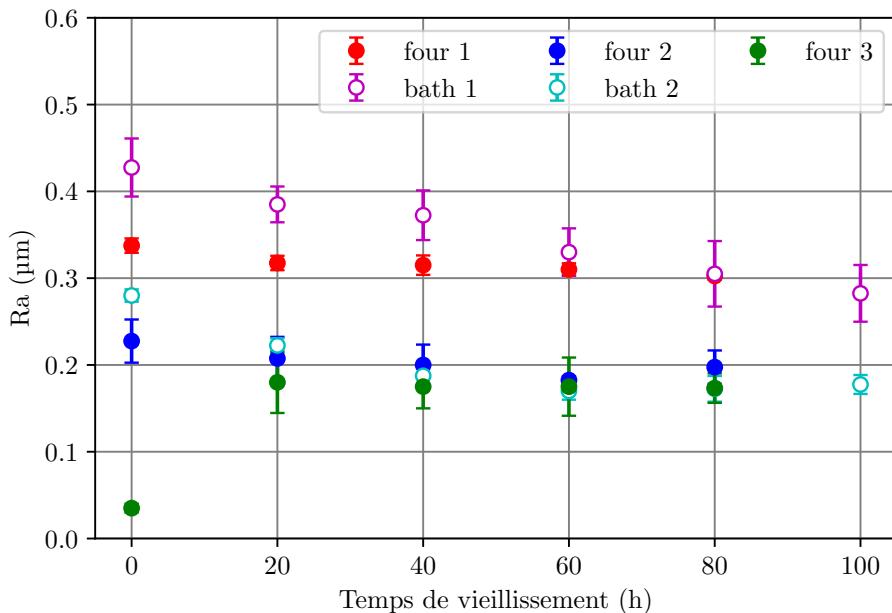


Figure 4.11 – Variation de la rugosité en fonction du temps pour des échantillons vieillis en soufflerie (magenta et cyan) et en four (rouge, bleu et vert).

Sur la figure 4.11, deux rugosités initiales ont été étudiées en soufflerie proches de celles étudiées en four. La variation de rugosité est similaire à ce qui a été observé dans le cas d'un four en raison des modifications des liaisons et groupes chimiques. La rugosité diminue avec l'oxydation pour les deux rugosités initiales étudiées. Pour l'échantillon avec une rugosité initiale de $0.29 \mu\text{m}$, la diminution s'arrête à la même valeur asymptotique de rugosité que celle atteinte dans le four ($0.18 \mu\text{m}$). L'échantillon avec une rugosité initiale plus forte ($0.42 \mu\text{m}$) présente une décroissance monotone en fonction de la durée d'exposition. La pente de décroissance est plus importante que pour un vieillissement en four. Ce qui montre que la cinétique du vieillissement est accélérée. Ce résultat est cohérent avec les mesures de module d'indentation et de couleur.

La présence d'un écoulement rapide lors du vieillissement ne semble pas affecter la variation de rugosité étant donnée que la même variation et valeur asymptotique sont atteintes en four. Cela montre que les phénomènes d'érosion ou d'ablation liés aux frottements fluides sont négligeables pour ces rugosités initiales. Pour des rugosités initiales beaucoup plus importantes, l'écoulement pourrait être affecté et éventuellement modifier l'oxydation.

4.3 Extension aux composites de l'étude du vieillissement en soufflerie

4.3.1 Vieillissement en four et fissuration

Étant donné l'influence des fibres sur la méthode de caractérisation avec la couleur, il est difficile de comparer les cinétiques de vieillissement entre polymère et composite. En revanche, lors du vieillissement en four des échantillons de composite, des fissures et de la décohésion fibre/matrice sont apparues. L'apparition de fissure peut accélérer le vieillissement car la surface d'absorption d'oxygène augmente alors.

La figure 4.12 montre la surface d'un échantillon de composite oxydée 500 h en four sous air ($P_{O_2} = 0.21$ bar) observé au microscope optique. Les fibres de carbone sont les formes « patatoïdes » les plus foncées. Dans la matrice, de nombreuses fissures sont visibles, dans des sens aléatoires. Le zoom montre davantage de fissures proches de l'interface fibre/matrice.

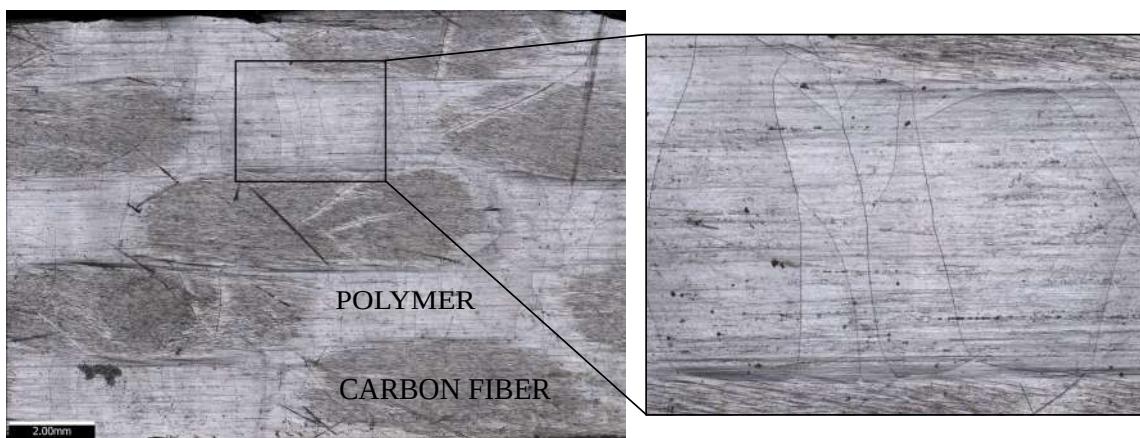
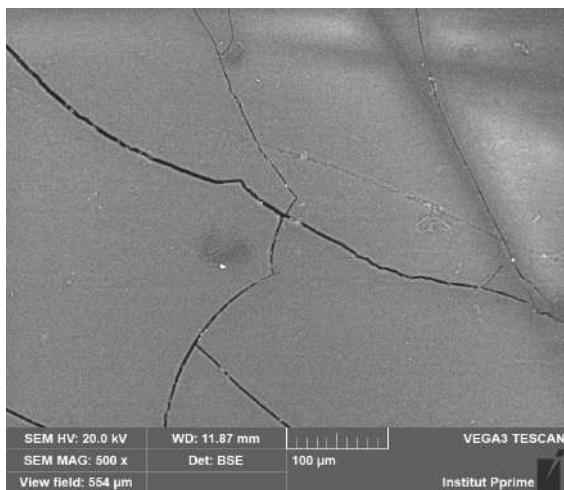


Figure 4.12 – Surface d'un échantillon de composite oxydée 500 h en four sous air observé au microscope optique.

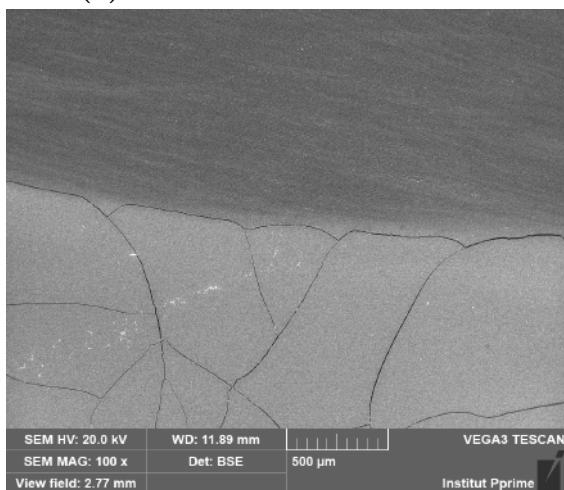
La figure 4.13 complète ces observations par des images faites au Microscope Électronique à Balayage (MEB). Les mêmes zones d'un même échantillon sont comparées à deux durées de vieillissement pour suivre l'évolution de ces fissures.

Deux zones du même échantillon sont montrées à deux durées de vieillissement : 500 h et 1000 h. Sur les figures 4.13a et 4.13b, seule de la matrice est visible. Les principales fissures s'élargissent et deviennent plus profondes, créant quelques nouvelles fissures secondaires et en refermant quelques autres. Sur les figures 4.13c et 4.13d, la zone foncée en haut des images est une fibre de carbone, la partie inférieure est constitué par la matrice époxy.

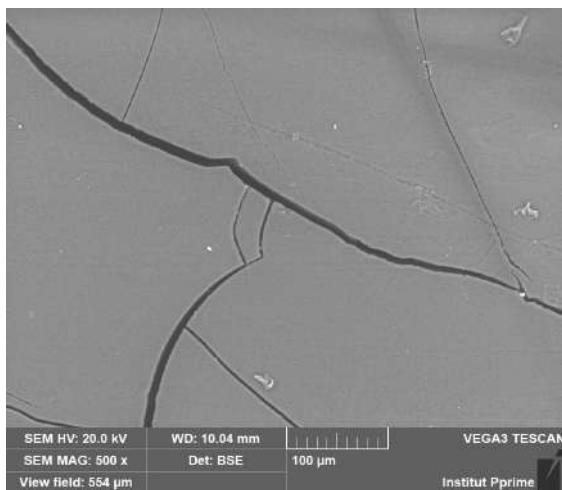
L'apparition des fissures est due à la fragilisation du polymère dans la couche oxydée et aux contraintes inhérentes au cyclage thermique (montée et refroidissement à température ambiante avant et après vieillissement) : la différence de dilatation thermique entre les fibres et la matrice entraîne une concentration rapide de contraintes à l'interface fibres/matrice à l'origine de la fissuration de l'échantillon. Aucune fissure n'a été observée sur les échantillons de polymère même après 1000 h de vieillissement. En revanche, sur le composite, les fissures se créent à l'interface fibres-matrice et se propagent dans le cœur de la matrice.



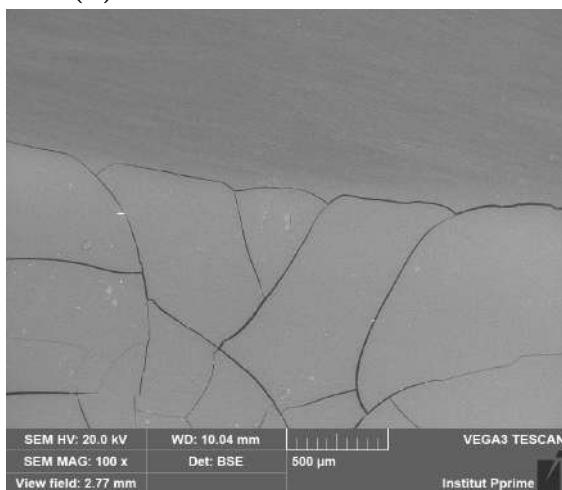
(a) Échantillon vieilli 500 h. Zone 1.



(c) Échantillon vieilli 500 h. Zone 2.



(b) Échantillon vieilli 1000 h. Zone 1.



(d) Échantillon vieilli 1000 h. Zone 2.

Figure 4.13 – Images au MEB (Microscope Électrique à Balayage) du même échantillon vieilli 500 h et 1000 h en four. La fibre est la partie sombre en haut de l'image pour la zone 2, la matrice polymère est la partie plus claire en bas de l'image. Les fissures apparaissent à l'interface ainsi que dans la matrice.

4.3.2 Vieillissement des composites en soufflerie

À présent, des échantillons de composite vieillis en four et en soufflerie sont comparés. Lors des vieillissements en soufflerie des échantillons de composite, seules des courtes durées d'exposition (jusqu'à 100 h) ont été possibles en raison du coût des essais.

La figure 4.14 permet de montrer le positionnement des échantillons de composite dans le porte échantillons lors des vieillissements en soufflerie. Les conditions de pression et température sont précisées dans le tableau 4.1.

Pour chacun de ces échantillons, des mesures de couleur sur la surface ont été réalisées en fonction de la durée de vieillissement. Les durées d'exposition sont variables et comprises entre 20 h et 100 h.

L'évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps est représentée sur la figure 4.15. Les points noirs représentent les échantillons de composite vieillis en four alors que

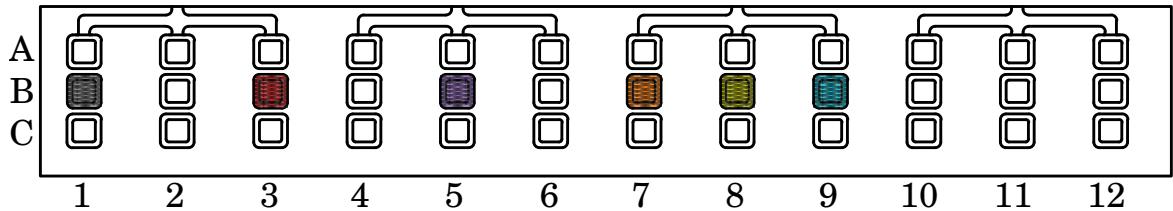


Figure 4.14 – Schéma du porte échantillons montrant la position des échantillons de composites étudiés avec les couleurs correspondantes.

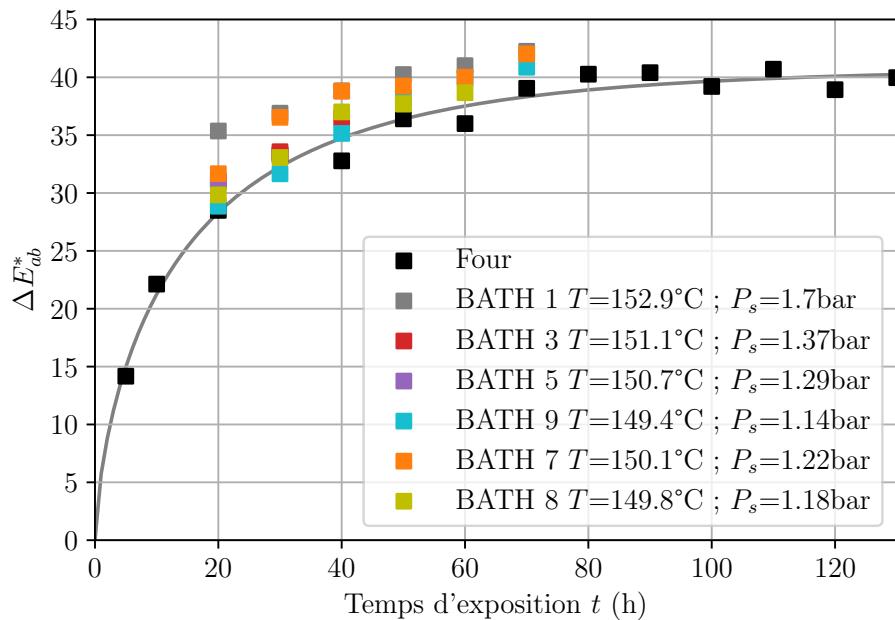


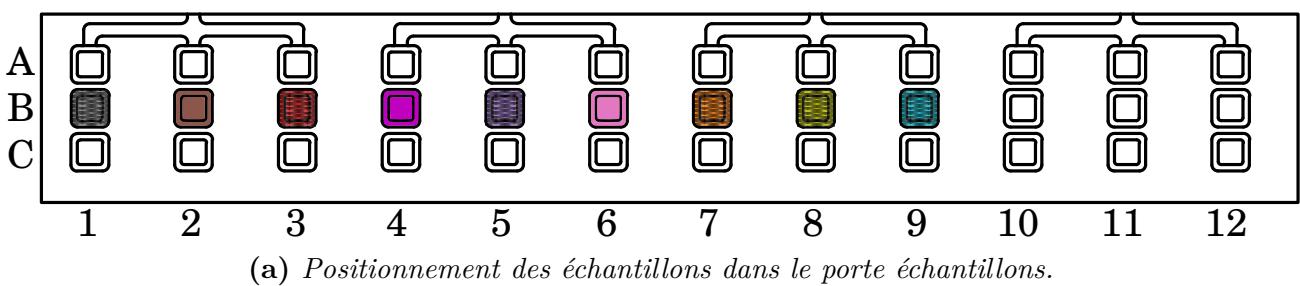
Figure 4.15 – Évolution de ΔE_{ab}^* en fonction de la durée de vieillissement en surface pour des échantillons en composite.

les points colorés sont ceux vieillis en soufflerie (les couleurs correspondent à leur position dans le porte-échantillons). Cette figure montre aussi que le vieillissement en soufflerie accélère la thermo-oxydation des échantillons en composite comme observé sur les polymères (figure 4.10).

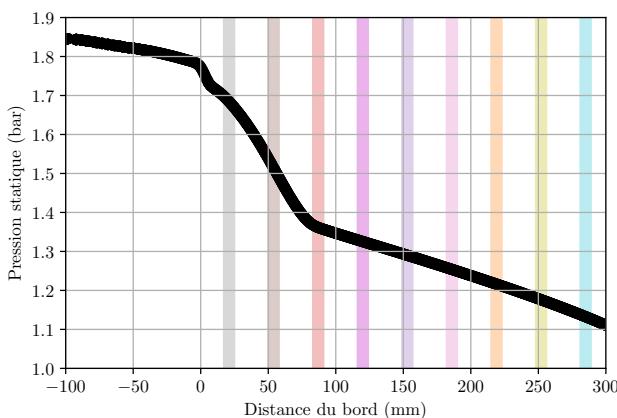
À l'issu de 100 h d'essai, aucune fissure n'est encore visible. Si elles existent, alors elles sont trop petites pour être évaluées.

4.4 Discussion sur l'effet de l'écoulement sur la thermo-oxydation

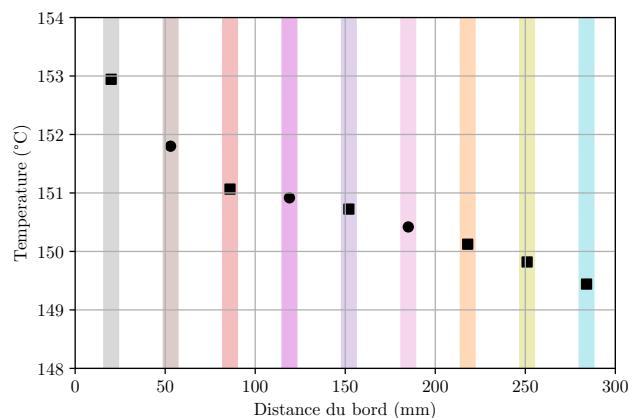
Cette analyse reposera sur les essais en soufflerie faits sur les polymères et les composites. Les échantillons en composite seront représentés sur les différentes figures par des carrés et ceux en polymère par des ronds. Les échantillons ont été placés au centre du porte échantillons et ont été repérés par une couleur comme illustré sur la figure 4.16a. Les échantillons en composite sont en position 1, 3, 5, 7, 8, 9 et ceux en polymère en position 2, 4 et 6. Chaque échantillon vieilli en soufflerie a alors été soumis à une condition de pression statique et de température locale différente.



(a) Positionnement des échantillons dans le porte échantillons.



(b) Pression statique à l'interface fluide-solide des échantillons.



(c) Température des échantillons. La température est homogène dans le volume.

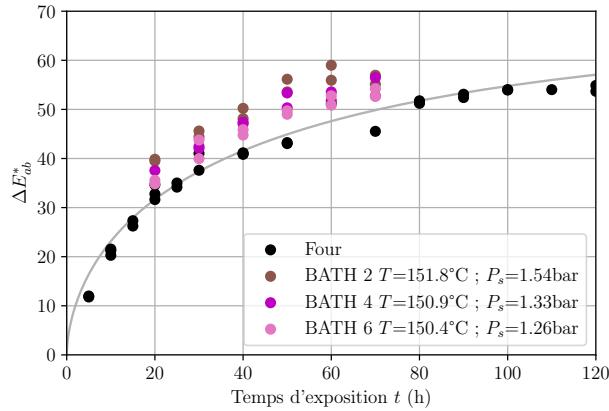
Figure 4.16 – Conditions en température et pression des échantillons pour le vieillissement en soufflerie. Les échantillons en position 1, 3, 5, 7, 8 et 9 sont en composite. Les échantillons 2, 4 et 6 sont en polymère. Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.1.

Les figures 4.16b et 4.16c montrent respectivement les conditions de pression statique et de température subies par les échantillons. La pression statique diminue en fonction de la distance du bord d'attaque du porte échantillons, au fur et à mesure que la couche limite dynamique s'épaissit et que le fluide accélère au centre de la veine. Cet épaississement de la couche limite dynamique et thermique provoque une diminution de l'échange de chaleur convectif et entraîne une diminution de la température dans les échantillons en fonction de leur positionnement. Les températures présentées en figure 4.16c sont celles issues de la simulation numérique RANS moins l'erreur systématique de 2 °C mesurée lors de la validation de la veine. L'échantillon 1,

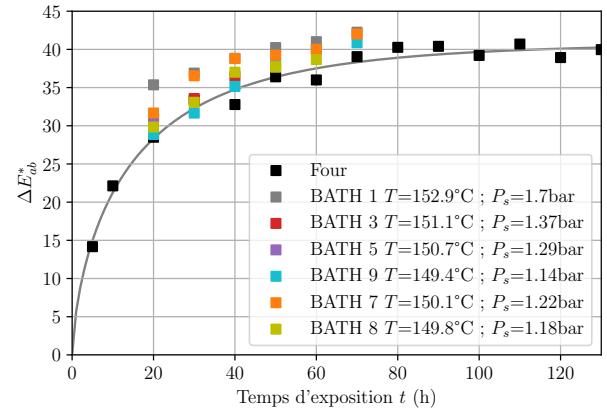
le plus en amont de l'écoulement, subit les conditions aéro-thermiques les plus sévères pour l'oxydation. Il est toutefois à noter qu'il est positionné dans la partie convergente de la veine dans laquelle la vitesse est de l'ordre de Mach 0.3 (voir figure 3.13). Cette diversité de paramètre d'essais, présentant une pression statique P_s variant de 1.7 bar et 1.1 bar et une température variant de 153 °C à 149.5 °C va permettre de distinguer l'effet de la température et de la pression sur l'accélération du vieillissement.

4.4.1 Effet de la température et de la pression entre les environnements de vieillissement

Les variations de changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps pour des échantillons vieillis en soufflerie ont été présentées sur les figures 4.10 et 4.15. Dans un souci de clarté, elles sont rappelées dans la figure 4.17. Pour chaque échantillon, la température et la pression statique sont rappelées en légende. Les résultats sur les échantillons de polymère et de composite sont présentés sur deux figures différentes pour toujours plus de clarté mais proviennent du même essai de vieillissement.



(a) Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction de la durée d'exposition pour des échantillons de polymère vieillis en four et soufflerie.



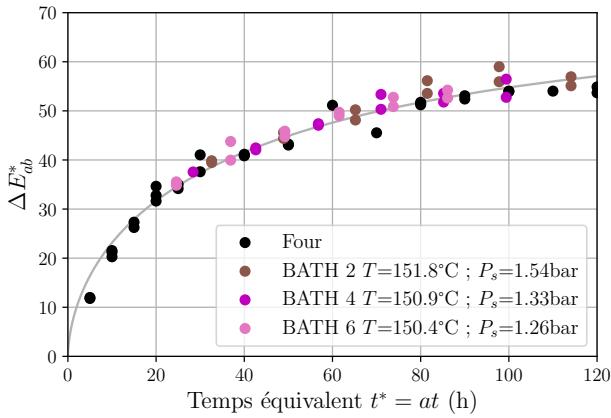
(b) Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction de la durée d'exposition pour des échantillons de composite vieillis en four et soufflerie.

Figure 4.17 – Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps de vieillissement en four et en soufflerie.

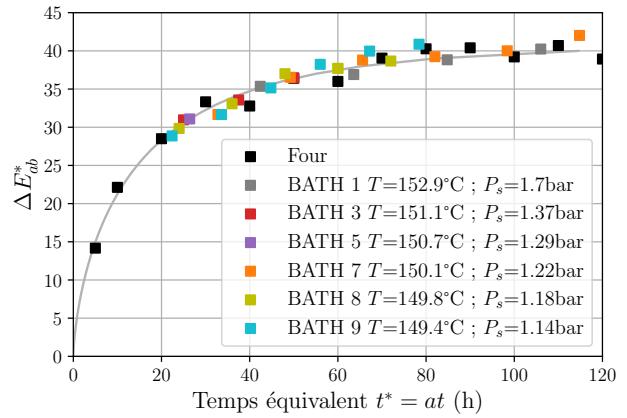
À partir de la figure 4.17a, présentée dans la partie 4.2, un facteur d'accélération a est estimé pour chaque échantillon soumis à une température et à une pression statique différente. Ce facteur d'accélération a semble dépendre donc de la température et de la pression : $a = a(P, T)$. Il est choisi afin de minimiser l'écart entre la courbe de référence, issue du vieillissement en four (courbe grise), et les mesures en soufflerie (points colorés) par une homothétie du temps d'exposition : $t^* = at$.

Pour chaque échantillon, un facteur d'accélération est calculé.

La figure 4.18 montre que, pour chaque échantillon testé, le facteur d'accélération est bien estimé et indépendant de la durée de vieillissement, puisqu'en traçant le changement de couleur



(a) Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps équivalent $t^* = at$ pour les échantillons de polymère.



(b) Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps équivalent $t^* = at$ pour les échantillons de composite.

Figure 4.18 – Évolution du changement de couleur ΔE_{ab}^* en fonction du temps équivalent $t^* = at$.

ΔE_{ab}^* en fonction du temps équivalent t^* , les points du vieillissement en soufflerie sont superposés à la courbe de référence. Cette figure montre aussi que le vieillissement en soufflerie ne fait qu'accélérer l'oxydation car le temps équivalent (homothétique des données) suffit à expliquer la différence entre les vieillissements pour chaque échantillon. S'il y avait un autre phénomène induit par l'écoulement, cette simple homothétie ne suffirait pas à expliquer les écarts. Ces conclusions sont les mêmes pour les échantillons de polymère (figure 4.18a) et de composite (figure 4.18b).

Étant donné que les mesures de couleur sont réalisées en surface de l'échantillon, la diffusion d'oxygène n'a pas encore d'influence. Ainsi, la loi de Henry, présentée partie 2.1.4, montre une proportionnalité entre la condition de pression (*i.e.* d'oxygène) et l'avancement de l'oxydation. Ainsi, les facteurs d'accélération de tous les échantillons (polymère et composite) sont tracés en vis-à-vis de la pression statique P à l'interface entre le fluide et les échantillons sur la figure 4.19.

La figure 4.19 montre une décroissance du facteur d'accélération a en fonction de la position dans le porte échantillons comme pour la pression statique. Le facteur d'accélération semble être corrélé linéairement à la pression, hormis pour les échantillons n°1 et 7 pour lesquels le facteur d'accélération est nettement supérieur à la pression. La température est aussi un facteur influent sur le facteur d'accélération qu'il est nécessaire de prendre en compte.

Le facteur d'accélération a estimé expérimentalement pour le vieillissement en soufflerie peut être décomposé en produit de deux contributions, la température a_T et la pression a_P (équation 4.2). Cette décomposition vise à distinguer l'effet de la température et de la pression dans le processus d'accélération du vieillissement pour les échantillons vieillis en soufflerie.

$$a = a_T a_P \quad (4.2)$$

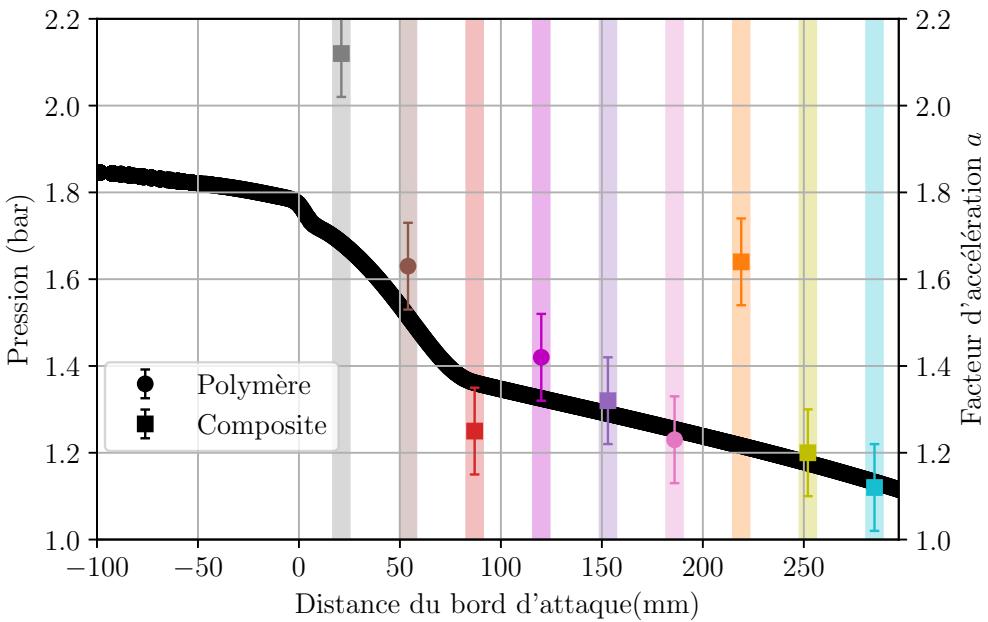


Figure 4.19 – Comparaison entre le facteur d'accélération a et la pression statique à l'interface des échantillons. Les échantillons de polymère sont représentés par des ronds et les échantillons de composite par des carrés.

L'influence de la température est modélisée grâce à une loi d'équivalence temps-température (équation 4.3) avec $E_A = 16.290 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T_{ref} = 126.5 \text{ K}$.

$$a_T = e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (4.3)$$

Cette loi est obtenue en réalisant des vieillissements en four, à différentes températures et à différents temps. Une fois l'avancement de l'oxydation caractérisé en fonction de la température et du temps, un facteur d'accélération est déterminé pour chaque température de telle sorte que le temps équivalent t^* calculé permet de superposer toutes les courbes quelle que soit la température. Pour chaque température, une valeur de facteur d'accélération est estimée. À partir de ces données, les paramètres de la loi 4.3 sont calculés.

Dans l'équation 4.2, le facteur a est calculé d'après les essais en comparant le vieillissement en four et celui en soufflerie, et le facteur a_T est connu grâce à l'équation 4.3. Ainsi, le facteur a_P est déduit de l'équation 4.2 et il est tracé en vis-à-vis de la pression statique de l'écoulement sur la figure 4.20.

La figure 4.20 montre une variation de la pression statique de l'écoulement corrélée au facteur d'accélération a_P puisque les variations en fonction de la distance au bord d'attaque du porte-échantillons sont similaires. Afin de vérifier cette dépendance, ces deux paramètres sont tracés sur la figure 4.21 qui montre le facteur d'accélération a_P en fonction de la pression statique à l'interface. Une fonction linéaire est appliquée pour interpoler les données. La première est la fonction identité (en rouge); pour la seconde, le coefficient directeur a été optimisé et il est égal à 0.993. Cette valeur de pente est très proche de 1, compte tenu de l'incertitude de mesure et de

la dépendance linéaire de la condition aux limites en oxygène à la pression. La fonction identité est alors choisie : sur notre gamme de pression statique en soufflerie, le facteur d'accélération complémentaire a_P traduit la contribution de la pression à l'accélération du vieillissement.

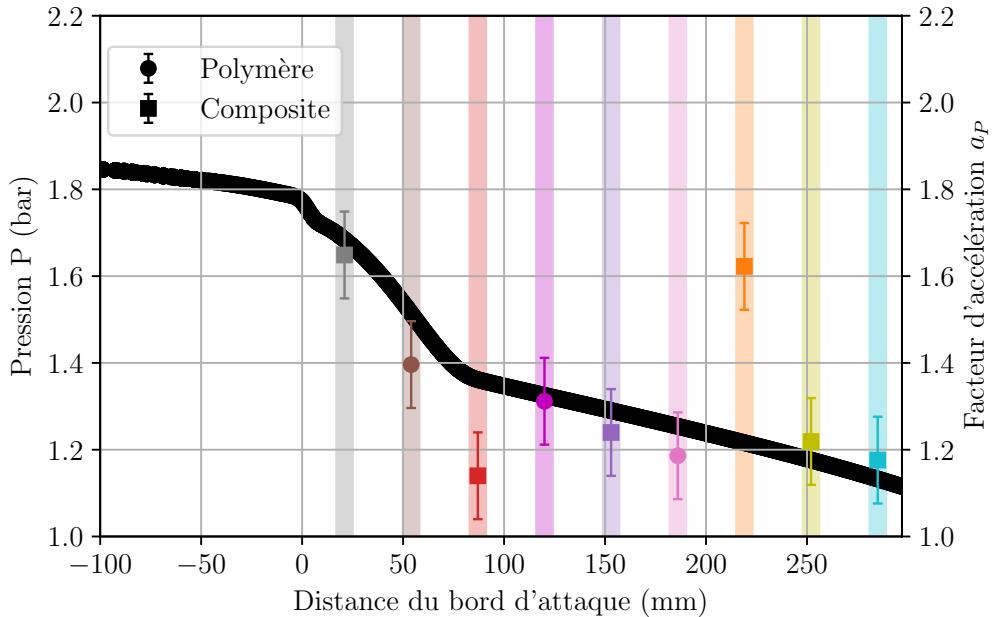


Figure 4.20 – Comparaison entre le facteur d'accélération a_P et la pression à l'interface des échantillons. L'effet de la température a été supprimé.

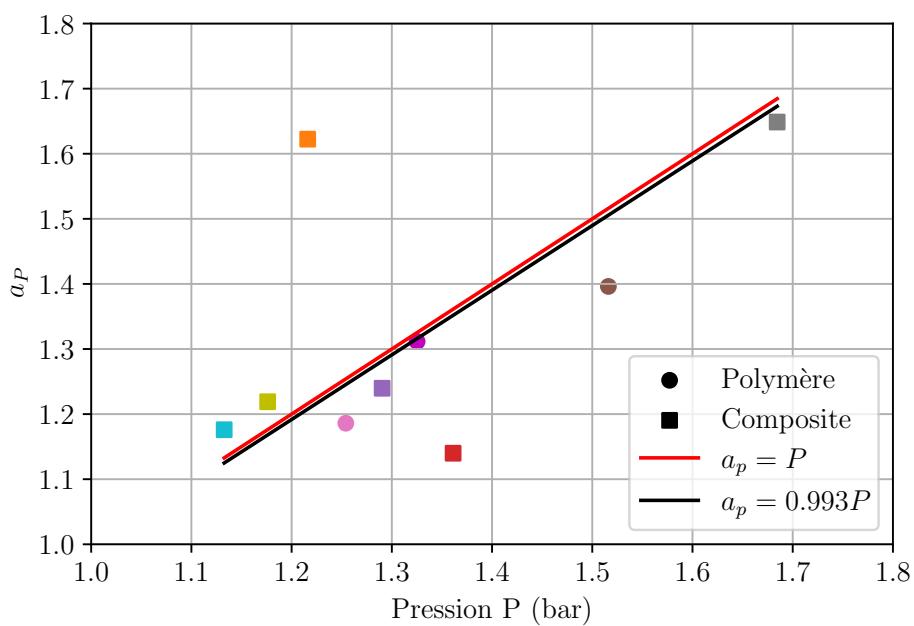


Figure 4.21 – Évolution du facteur d'accélération a_P en fonction de la pression P .

On peut alors exprimer une loi du facteur d'accélération a des essais menés en soufflerie en fonction de la pression P_s et de la température T (équation 4.4 en combinant les équations 4.2 et 4.3) au moins sur de gamme entre 0 bar et 2 bar.

$$a(T, P_s) = a_P a_T = P_s e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (4.4)$$

Cette loi d'accélération des vieillissements en soufflerie est représentée en fonction de la pression statique de l'écoulement P_s et de la température des échantillons T sur la figure 4.22. Les points colorés sont les valeurs expérimentales estimées et présentées dans la figure 4.19. Le contour est issu de l'équation 4.4. Deux points de vue sont représentés afin de mieux visualiser les dépendances respectives en fonction de la température et de la pression.

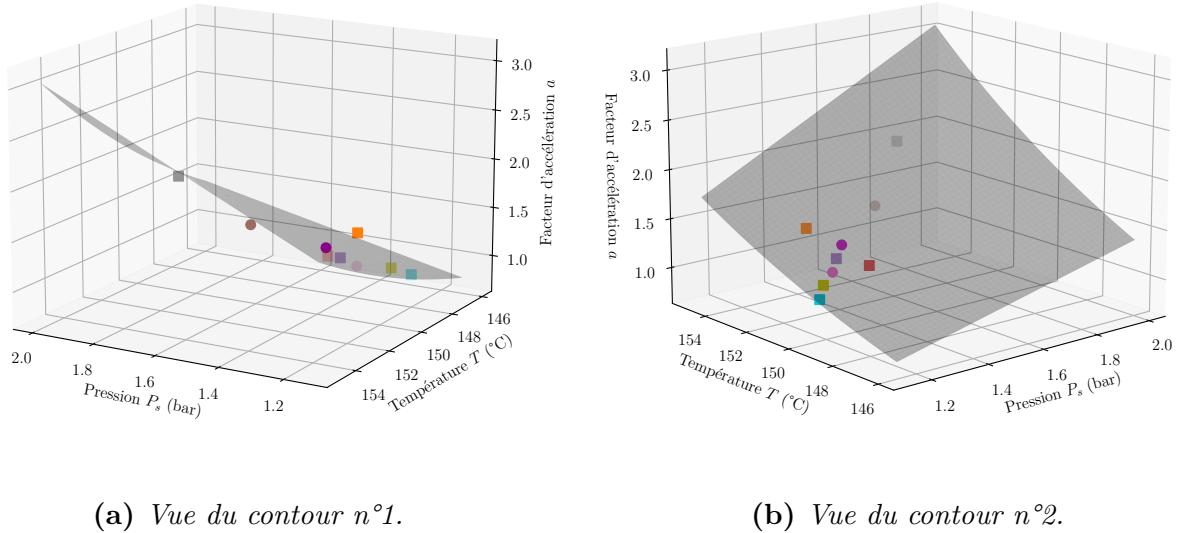


Figure 4.22 – Évolution du facteur d'accélération a en fonction de la température T et de la pression statique de l'écoulement P_s . Les points colorés sont les valeurs expérimentales. Le contour gris est issu de l'équation 4.4.

Sur les figures 4.20 et 4.21, les échantillons en position 3 et 7 ont un comportement bien différent, ces échantillons sont des singularités et ne semblent pas la conséquence d'un quelconque phénomène. Néanmoins, si cette singularité est due à une inversion dans la manipulation des échantillons ou le post-traitement, alors la figure 4.20 devient la figure 4.23. Dans ce cas, la concordance entre la pression statique de l'écoulement et le facteur d'accélération est excellent bien que cette hypothèse d'inversion n'ait pas pu être vérifiée.

Pour conclure quant aux raisons physiques de l'accélération des vieillissements en soufflerie, le vieillissement d'un échantillon soumis à un écoulement transonique est accéléré en raison de la température et de la pression statique à l'interface, plus élevée que dans un four. Au premier ordre, le transfert de masse semble négligeable car la température et la pression suffisent à expliquer les écarts mais cette hypothèse sera vérifiée dans la partie 4.4.2. Également, à partir de ce résultat majeur, la condition aux limites en oxygène peut s'écrire avec une loi de Henry

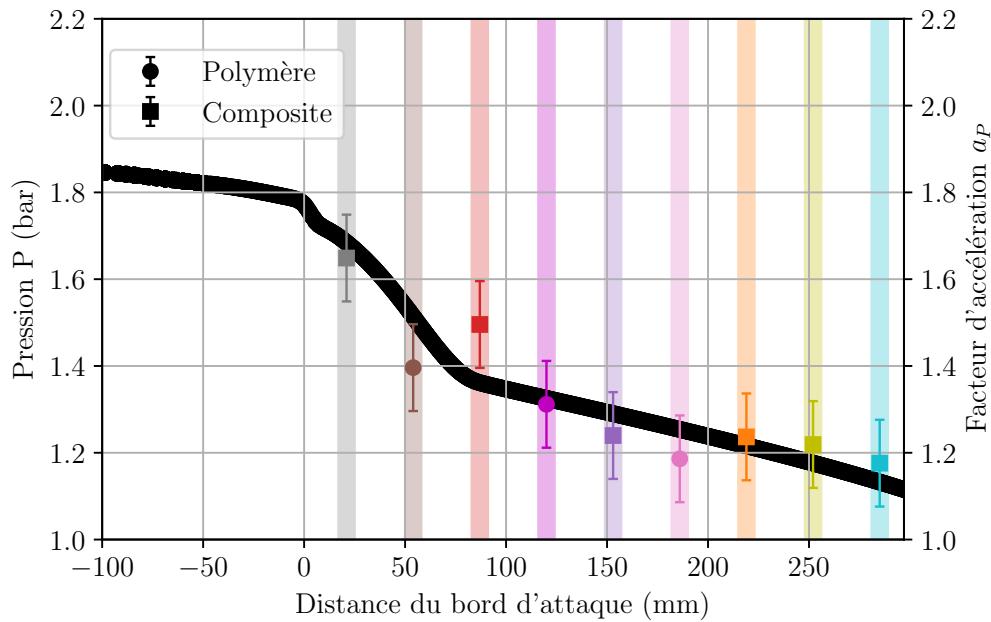


Figure 4.23 – Comparaison entre le facteur d'accélération a_P et la pression à l'interface des échantillons en supposant une inversion entre les échantillons 3 et 7 (voir figure 4.20.)

(linéarité en pression), en considérant la pression statique de l'écoulement P_s , équation 4.5 avec S la solubilité et x_{O_2} la fraction molaire d'oxygène dans le fluide.

$$[O_2]_0 = S \cdot P_s \cdot x_{O_2} \quad (4.5)$$

Cette condition aux limites permet de coupler l'écoulement via la pression statique et la condition en oxygène à l'interface, nécessaire pour décrire l'oxydation dans le matériau.

4.4.2 Effet de la couche limite massique entre les environnements de vieillissement

Il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche limite massique et donc l'échange de masse en utilisant l'analogie entre le transfert de chaleur et de masse grâce à l'analogie de Chilton-Colburn [Chilton and Colburn, 1934]. Le tableau 4.2 résume cette analogie. La température et la concentration sont présentées comme deux fonctions potentiel régies respectivement par l'équation de diffusion de Fourier et de Fick. Alors, à partir de la connaissance de la couche limite thermique, les échanges massiques peuvent être estimés.

| Transfert de chaleur | Transfert de masse |
|-----------------------|----------------------|
| Température T | Concentration C |
| Conduction (Fourier) | Diffusion (Fick) |
| Convection | Convection |
| Génération de chaleur | Génération d'espèces |

Tableau 4.2 – Analogie entre transfert de masse et transfert de chaleur

Les densités de flux convectifs s'écrivent de la même manière et l'analogie de Chilton-Colburn lie les coefficients de transfert de chaleur h (équation 4.6) et de masse h_{mass} (équation 4.7).

$$q = h(T_0 - T_{\text{inf}}) \quad (4.6)$$

$$q_{\text{mass}} = h_{\text{mass}}(C_0 - C_{\text{inf}}) \quad (4.7)$$

Ces deux coefficients d'échanges, h et h_{mass} sont reliés par différents paramètres dépendant du fluide et de la matière par la relation 4.8, avec D_{AB} le coefficient de diffusion d'oxygène dans le solide, α la diffusivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la chaleur spécifique du fluide. Le nombre de Lewis $L_e = \frac{\alpha}{D_{AB}}$ traduit la prépondérance entre la diffusion de chaleur et la diffusion de masse. Lorsqu'il est égal à 1, les couches limites se superposent.

$$h_{\text{mass}} = \frac{h}{\rho C_p} L_e^{-2/3} = \frac{h}{\rho C_p} \left(\frac{D_{AB}}{\alpha} \right)^{2/3} \quad (4.8)$$

La diffusivité thermique du polymère est de : $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \approx 41.2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-2}$

Pour calculer le nombre de Lewis, la valeur de diffusivité d'oxygène dans le polymère est calculée à 150 °C d'après [Colin et al., 2020]. Le nombre de Lewis est : $L_e = \frac{\alpha}{D_{AB}} \approx 2.6 \times 10^7$. Dans notre cas, le nombre de Lewis est très grand, donc la diffusion d'oxygène est négligeable devant le transfert de chaleur. Ainsi, le temps caractéristique de variation de température est très faible devant le temps caractéristique de diffusion d'oxygène dans le matériau. Afin de quantifier les transferts de masse, il faut estimer l'épaisseur de la couche limite d'oxygène dans le matériau.

L'épaisseur de couche limite massique δ_{mass} peut s'exprimer en fonction du nombre de Schmidt $S_c = \frac{\nu}{D_{AB}}$ (rapport entre la diffusion de quantité de mouvement, ν est la viscosité cinématique et la diffusion de masse D_{AB}). Alors : $\frac{\delta}{\delta_{\text{mass}}} = S_c^{1/3} \approx 260$.

L'épaisseur de la couche limite thermique est connue grâce à la simulation fluide et permet d'estimer approximativement le coefficient d'échange thermique $h \approx 500 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ et l'épaisseur de couche limite thermique $\delta \approx 1 \text{ mm}$. Ainsi, on peut estimer le coefficient d'échange massique $h_{\text{mass}} \approx 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ et l'épaisseur de couche limite massique $\delta_{\text{mass}} \approx 4 \text{ } \mu\text{m}$.

Le temps caractéristique d'échange massique est $\tau_{\text{mass}} = \frac{1}{h_{\text{mass}}} \approx 40 \text{ h}$ pour une surface donnée. Le temps caractéristique de consommation d'oxygène dans la réaction de propagation (voir partie 2.6.4) est de l'ordre de $\tau_{O_2} = \frac{1}{k_2 [O_2]_0} = \frac{1}{1 \times 10^8 1 \times 10^{-3}} \approx 10 \text{ } \mu\text{s} \gg \tau_{\text{mass}}$. Ainsi, la cinétique de transfert de masse est bien plus lente que la cinétique de consommation d'oxygène.

Cette couche limite massique est donc négligeable pour l'échange d'oxygène dans le polymère, l'apport d'oxygène se fait donc uniquement par absorption à l'interface.

4.5 Analyse d'échantillons vieillis de manière hétérogène en soufflerie

L'analyse des premiers résultats ont permis de mettre en place une loi sur le facteur d'accélération en fonction de la pression et de la température pour les échantillons vieillis en soufflerie et d'éliminer l'hypothèse de transfert d'oxygène par convection. Lors des vieillissements réalisés en soufflerie, certains échantillons ont été placés dans les rangées latérales, désignées par les lettres *A* et *C* sur le schéma du porte échantillons (figure 4.16a). Ces échantillons ont subi des variations transversales de température. En effet, ces variations transversales existent car le polymère est le matériau avec la plus faible conductivité thermique entre l'écoulement chaud (158°C) et les parois extérieures exposées aux conditions atmosphériques (20°C).

Ainsi, ces échantillons subissent un écoulement fluide homogène en surface (pression statique identique sur toute la surface de l'échantillon) mais présentent un gradient de température qui crée donc un gradient d'oxydation. En effet, les réactions d'oxydation sont thermo-activées, c'est-à-dire que les temps caractéristiques de réaction sont dépendants de la température.

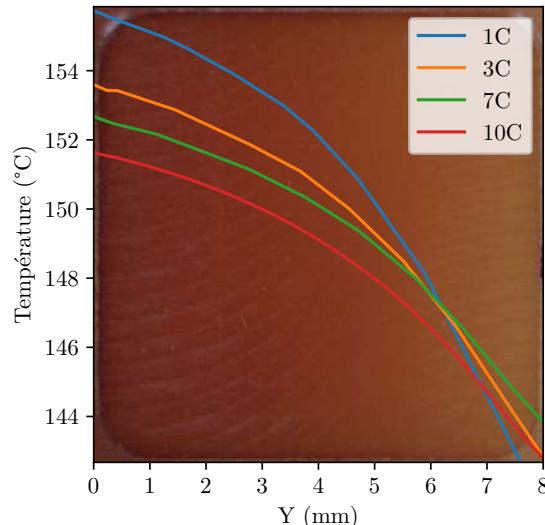
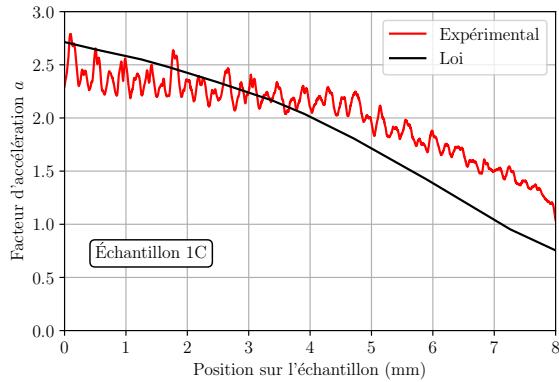


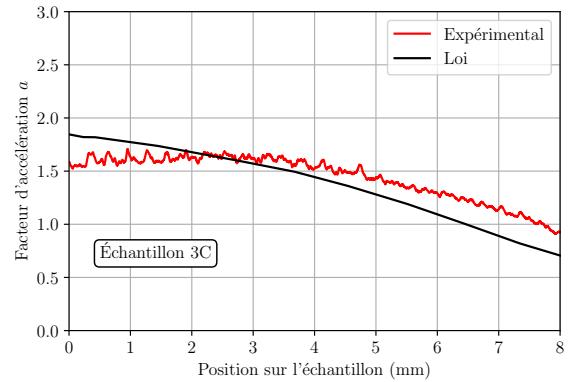
Figure 4.24 – Profils transversaux de température dans quatre échantillons. La température est homogène dans la profondeur. En arrière plan, le gradient de couleur montre le gradient d'oxydation engendré (échantillon 10C exposé 100 h).

La figure 4.24 montre les profils de température calculés par la simulation RANS pour des échantillons placés à 4 positions (1, 3, 7 et 10) sur la rangée latérale C. Le centre du porte échantillons est vers la gauche de l'image alors que la paroi latérale de la veine est vers la droite. Les gradients de température sont importants car de l'ordre de $1.5^{\circ}\text{C mm}^{-1}$. En arrière plan, une photo de l'échantillon 10C, est montrée, après que l'échantillon est été soumis à 100 h d'exposition à l'écoulement en soufflerie. Le gradient de couleur indique clairement le gradient d'oxydation. Le changement de couleur est plus prononcé aux positions où la température est maximale.

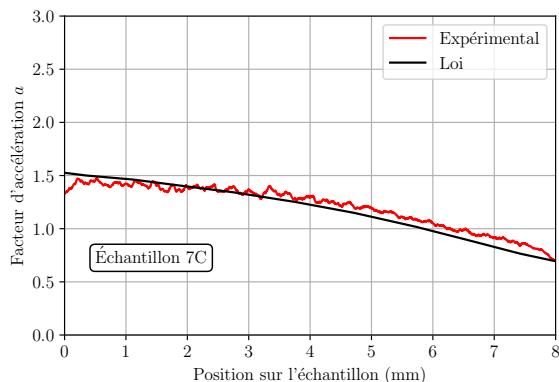
Le changement de couleur en surface des échantillons soumis au gradient de température est mesuré pour calculer un facteur d'accélération a d'une part. Ce facteur est calculé de la même manière que précédemment. L'oxydation est inhomogène ce qui entraîne une distribution spatiale de facteur d'accélération. D'autre part, à partir de la température et de la pression statique déduites de la simulation numérique fluide, le facteur d'accélération a est calculé avec l'équation 4.4.



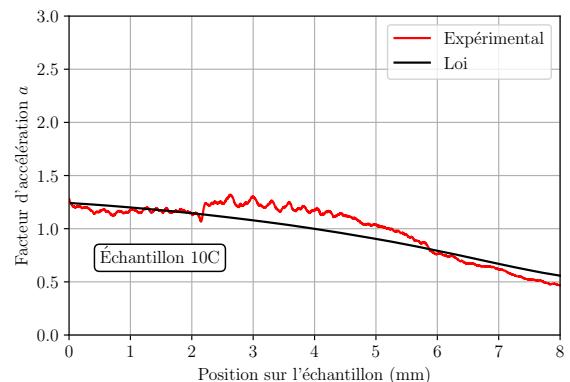
(a) Échantillon en position 1C



(b) Échantillon en position 3C



(c) Échantillon en position 7C



(d) Échantillon en position 10C

Figure 4.25 – Comparaison entre le facteur d'accélération a calculé avec la loi 4.4 (noir) et mesuré (rouge) pour quatre échantillons.

La figure 4.25 montre les résultats obtenus pour quatre échantillons aux positions 1C, 3C, 7C et 10C. La forme du profil de facteur d'accélération est corrélée au profil de température imposé. De plus, une bonne corrélation est observée entre la prédiction obtenue avec l'équation 4.4 et les températures et pressions calculées avec la simulation RANS. Les faibles écarts entre la loi et les mesures peuvent être dus aux erreurs sur le calcul de la température par la simulation numérique. D'autre part avec l'estimation expérimentale faite par les mesures de couleur. Ceci permet de valider que la loi du facteur d'accélération pour des vieillissements en soufflerie en fonction de la température et de la pression statique de l'écoulement capte bien les accélérations du vieillissement.

Bilan

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une accélération du vieillissement pour les échantillons vieillis en soufflerie par rapport à ceux vieillis en four dans le cas d'échantillons de polymère et de composite. La différence notable entre le polymère et le composite est l'apparition de fissures dans les échantillons de composite. L'accélération de l'oxydation est due à la température et la pression statique à l'interface. Le champ de pression statique est lié à l'écoulement. L'effet du transfert de masse convectif est lui négligeable en raison de la faible diffusivité de l'oxygène dans le polymère.

De plus, une loi d'un facteur d'accélération des essais en soufflerie a été établie en fonction de la pression statique de l'écoulement et de la température. Cette loi permet d'anticiper les différences de vieillissement même sur des échantillons soumis à un gradient de température en soufflerie.

À partir de ces conclusions, un modèle de vieillissement par thermo-oxydation peut être établi grâce à la connaissance de la condition aux limites en présence d'un écoulement. La loi de Henry, utilisé à partir de la pression statique de l'écoulement modélise le couplage aéro-thermo-chimique. Cette modélisation permettra de réduire les coûts et le nombre d'expériences nécessaires pour maîtriser le vieillissement de pièce aéronautique réelles. Cependant, la modélisation du couplage chimico-mécanique reste à développer et fait l'objet du chapitre suivant.

Modélisation de l'oxydation et du couplage chimico-mécanique

Dans cette thèse, on souhaite construire un modèle qui fasse le lien entre les conditions de l'écoulement et les propriétés mécaniques induites. Ce modèle utilise différentes briques de modélisation (voir figure 1.3). Dans ce chapitre, la résolution numérique du modèle mécanistique est présentée. Le challenge posé par la modélisation du couplage chimico-mécanique est investigué en utilisant des réseaux de neurones informés par la physique. Cette modélisation du couplage finalise la construction du modèle qui sera ensuite utilisé pour identifier la condition aux limites en oxygène à l'interface fluide/solide d'un échantillon vieilli sous écoulement et pour réaliser des prédictions de propriété mécanique. Rappelons que la modélisation aéro-thermique a déjà été présentée dans la partie 3.2.2.3 en vue de valider la veine d'essai.

Sommaire

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.1 | Implémentation et optimisation numérique du modèle mécanistique dans le cas de l'oxydation limitée par la diffusion (<i>Diffusion limited oxidation DLO</i>) | 120 |
| 5.2 | Couplage chimico-mécanique | 125 |
| 5.2.1 | Utilisation de corrélations empiriques | 125 |
| 5.2.1.1 | Corrélation avec une propriété mécanique | 125 |
| 5.2.1.2 | Corrélation avec le changement de couleur t^* | 127 |
| 5.2.2 | Utilisation d'un réseau de neurones | 128 |
| 5.2.2.1 | Hyperparamètres du réseau de neurones | 132 |
| 5.2.2.2 | Choix du réseau de neurones | 133 |
| 5.3 | Identification de la condition aux limites | 137 |
| 5.3.1 | Méthode d'identification de la condition aux limites | 137 |
| 5.3.2 | Validation de la méthode d'identification | 138 |
| 5.3.3 | Estimation de la quantité d'oxygène à l'interface en présence d'un écoulement | 141 |
| 5.4 | Prédiction des propriétés mécaniques | 142 |

Dans le chapitre 4, il a été établi que la pression statique de l’écoulement est le paramètre qui influence le plus sur la quantité d’oxygène à l’interface. Afin de compléter l’analyse expérimentale du chapitre précédent, une modélisation est mise en place en assemblant des modèles existants et en rajoutant des couplages entre les modèles. La modélisation de l’écoulement est une simulation fluide moyennée (RANS) au vu des temps de vieillissement. Cette simulation estime la condition de pression statique (voir partie 3.2.2.3). Cette pression statique pilote la quantité d’oxygène disponible pour l’oxydation via la loi de Henry. Le modèle mécanistique a été choisi et implémenté car il dépend directement de la quantité d’oxygène à l’interface. Dans ce chapitre, un maillage spatial non uniforme et un changement de variable sont présentés pour diminuer le temps de calcul de la résolution du modèle mécanistique. Le chapitre 2 a permis de constater des lacunes dans la modélisation des couplages, notamment pour relier les variations chimiques aux variations mécaniques, soit dans notre cas entre les sorties du modèle mécanistique et les mesures expérimentales (module d’indentation ou changement de couleur). En l’absence d’une connaissance fine des processus physiques reliant la chimie aux caractéristiques mécaniques, une approche par réseaux de neurones informés par la physique (PINN) est proposée et évaluée dans ce chapitre. Cette approche présente l’avantage de ne pas supposer de forme mathématique de corrélation *a priori* et d’utiliser plusieurs entrées. Ce réseau de neurones est entraîné à partir de données expérimentales et des contraintes physiques ont été imposées pour améliorer les prédictions. Le réseau de neurones mis en place dans cette thèse est équivalent à une régression dans un espace à neuf dimensions, entre quantités chimiques et mécaniques.

Ce modèle sera utilisé pour faire une prédition de propriété mécanique des échantillons vieillis en soufflerie mais aussi pour identifier la condition aux limites en oxygène dans le cas des vieillissements en soufflerie.

5.1 Implémentation et optimisation numérique du modèle mécanistique dans le cas de l’oxydation limitée par la diffusion (*Diffusion limited oxidation DLO*)

Le modèle mécanistique de [Colin et al., 2020] prédit la variation des concentrations des espèces chimiques en fonction du temps et de l’espace via un système différentiel couplé (détailé partie 2.6.4). Les temps caractéristiques des termes des équations (k_i) sont très différents, ce qui mène à un système différentiel raide. Cette raideur peut induire des instabilités numériques si le schéma de résolution numérique n’est pas adapté.

Des stratégies de résolution adaptées sont utilisées pour améliorer la convergence du calcul. La résolution de la diffusion d’oxygène dans l’épaisseur de l’échantillon nécessite une discrétisation spatiale fine. Le schéma numérique de résolution utilisé (fonction *ode23s* de Matlab basée sur un schéma de Rosenbrock d’ordre 2) est explicite : une condition de stabilité doit donc être respectée entre le pas d’espace Δx et le pas de temps Δt . Pour cela, un pas de temps adaptatif est utilisé.

L’épaisseur de la couche oxydée ne mesure qu’au maximum plusieurs centaines de micromètres et donc le phénomène d’oxydation n’a lieu que sur une petite partie du domaine. Ainsi, la

5.1. Implémentation et optimisation numérique du modèle mécanistique dans le cas de l’oxydation limitée par la diffusion (*Diffusion limited oxidation DLO*)

résolution spatiale n'a pas besoin d'être fine à l'intérieur des zones où l'oxydation ne se manifeste pas ou très peu.

La première méthode proposée pour réduire le nombre d'éléments en espace est de résoudre la moitié de l'épaisseur de l'échantillon en appliquant une condition aux limites de symétrie au centre du domaine : $\left. \frac{d[O_2]}{dx} \right|_{y=L/2} = 0$. Cette condition de symétrie est applicable tant que la condition aux limites est symétrique, c'est-à-dire quand l'échantillon est soumis en même temps aux mêmes vieillissements des deux côtés. Ceci est valable pour les vieillissements en four et en soufflerie que nous avions étudiés. Le domaine spatial est ainsi divisé par deux avec une même précision de calcul.

Une deuxième stratégie pour réduire le temps de calcul est l'utilisation d'un maillage spatial non uniforme. Le maillage est composé en deux zones : une zone avec un maillage uniforme (entre 0 et L' , dans la zone d'oxydation) et une zone avec un maillage à grandissement géométrique au cœur de l'échantillon (entre L' et L) comme illustré sur la figure 5.1. L'augmentation de la taille de chaque maille est définie par une loi géométrique : $dx_{i+1} = r \cdot dx_i$. Si la longueur L' de maillage uniforme est très faible, la solution obtenue dépend du maillage car une diffusion numérique est induite. Ici, $L' = 500 \mu\text{m}$, soit environ le double de l'épaisseur de couche oxydée. Ainsi, la solution est nulle dans la zone avec des tailles de maille croissante (entre L' et L). Les calculs ont été menés sur un maillage convergé.

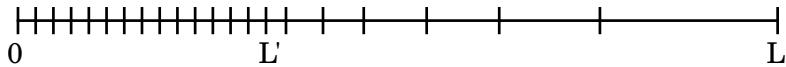


Figure 5.1 – Maillage non uniforme utilisé pour la résolution du modèle mécanistique.

Ce choix de maillage permet de réaliser des simulations sur une pièce épaisse en réduisant grandement le coût de calcul. Plus précisément, pour un échantillon de 5 mm d'épaisseur avec une taille de maille de $1 \mu\text{m}$ dans la couche oxydée et une raison géométrique de 1.2 à partir d'une profondeur de $500 \mu\text{m}$, le nombre de mailles diminue de 5000 à 533 (division par 10 du temps de calcul environ).

À noter que l'équation différentielle sur l'oxygène s'écrit avec un schéma aux différences finies centré d'ordre 2 au noeud spatial i selon l'équation 5.1 dans le cas d'un maillage non uniforme.

$$\frac{d[O_2]}{dt} = D_{O_2} \left[\frac{\frac{[O_2]_{i+1} - [O_2]_i}{\Delta x_{i+1}} + \frac{[O_2]_{i-1} - [O_2]_i}{\Delta x_i}}{\frac{\Delta x_{i+1} + \Delta x_i}{2}} \right] - k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 \quad (5.1)$$

Enfin, afin d'augmenter la robustesse du code, un changement de variable a été utilisé pour réduire le caractère raide du système en limitant les différents ordres de grandeur des constantes de temps de chaque équation, tel que détaillé ci-après.

A partir du système d'équations suivant (présenté et détaillé partie 2.6.4) :

$$\begin{cases} \frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\bullet][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \\ \frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\bullet][O_2] + k_3[PO_2^\bullet][PH] - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \\ \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\bullet][O_2] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_6[PO_2^\bullet]^2 \\ \frac{d[PH]}{dt} = -(2 + \gamma_1)k_{1u}[POOH] - (1 + \gamma_1)k_{1b}[POOH]^2 - k_3[PO_2^\bullet][PH] \\ \frac{d[O_2]}{dt} = D_{O_2} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 \end{cases}$$

En reprenant le changement de variable utilisé dans le travail de Andrea Ramazzotti [Ramazzotti, 2016] :

$$\begin{cases} [P^\bullet] = \frac{R_0}{k_2}[P^\bullet]_r \\ [PO_2^\bullet] = \frac{R_0}{k_3[PH]_0}[PO_2^\bullet]_r \\ [POOH] = \frac{R_0}{k_{1b}}[POOH]_r \\ [PH] = [PH]_0[PH]_r \end{cases}$$

Avec $R_0 = \frac{k_3^2[PH]_0^2}{k_6}$, on peut écrire un nouveau système dit réduit :

$$\begin{cases} \frac{d[POOH]_r}{dt} = -k_{1u}[POOH]_r - 2R_0[POOH]_r^2 + k_{1b}[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad + (1 - \gamma_5)\frac{k_5R_0k_{1b}}{k_2k_3[PH]_0}[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r \\ \frac{d[P^\bullet]_r}{dt} = 2\frac{k_{1u}k_2}{k_{1b}}[POOH]_r + \frac{R_0k_2}{k_{1b}}[POOH]_r^2 - k_2[P^\bullet]_r[O_2] + k_2[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad - 2\frac{k_4R_0}{k_2}[P^\bullet]_r^2 - \frac{k_5R_0}{k_3[PH]_0}[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r \\ \frac{d[PO_2^\bullet]_r}{dt} = \frac{k_3[PH]_0R_0}{k_{1b}}[POOH]_r^2 + k_3[PH]_0[P^\bullet]_r[O_2] - k_3[PH]_0[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad - \frac{k_5R_0}{k_2}[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r - 2k_3[PH]_0[PO_2^\bullet]_r^2 \\ \frac{d[PH]_r}{dt} = -(2 + \gamma_1)\frac{k_{1u}R_0}{k_{1b}[PH]_0}[POOH]_r - (1 + \gamma_1)\frac{R_0^2}{[PH]_0k_{1b}}[POOH]_r^2 - \frac{R_0}{[PH]_0}[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \frac{d[O_2]}{dt} = D_{O_2} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - R_0[P^\bullet]_r[O_2] + R_0[PO_2^\bullet]_r^2 \end{cases}$$

5.1. Implémentation et optimisation numérique du modèle mécanistique dans le cas de l'oxydation limitée par la diffusion (*Diffusion limited oxidation DLO*)

Un exemple d'application numérique des constantes de temps des équations après changement de variable est présenté en Annexe A. Le changement de variables permet de réduire de 2 ordres de grandeur les valeurs des constantes de temps dans tout le système. Ainsi, pour chaque équation, les temps caractéristiques des différents termes sont plus proches améliorant la stabilité numérique de la résolution.

Finalement, pour simuler un échantillon de 5 mm d'épaisseur à 150 °C à la pression atmosphérique, 754 pas de temps sont nécessaires et cela mène à un temps de calcul de 14.2 min sur 1 CPU Intel® Xeon(R) W-1270 CPU @ 3.40GHz.

Cette implémentation numérique du modèle mécanistique est confrontée aux résultats de Xavier Colin [Colin et al., 2020], via la concentration du produit $[P = O]$ (groupes carbonyles).

L'évolution de la concentration des groupes carbonyles en fonction du temps soumis à une pression partielle d'oxygène de 0.21 bar et à une température égale à 150 °C est tracée sur la figure 5.2. La ligne bleue correspond aux résultats numériques issus de [Colin et al., 2020], la ligne cyan à ceux issus du modèle implanté au cours de cette thèse. Les points sont les résultats expérimentaux obtenus par [Colin et al., 2020]. Les différences entre les deux modèles sont presque nulles (inférieures à 5 %) et valident l'implémentation, l'adaptation et l'optimisation numérique du modèle mécanistique. La légère différence peut être due à une différence de version de Matlab. En effet, les résultats de [Colin et al., 2020] ont été obtenus avec une version plus antérieure qui a obligé l'auteur à introduire une fonction qui limite la conversion de l'espèce PH afin d'empêcher cette espèce d'atteindre des concentrations négatives comme expliqué dans [El-Mazry et al., 2013]. Les points expérimentaux présents sur le graphique sont issus d'essais spectrométriques (voir [Colin et al., 2020]), à des grands taux de conversion ($[P = O] > 1.5 \text{ mol L}^{-1}$), la dynamique des points de mesure et du modèle ne coïncident pas. En effet, les mesures expérimentales ne saturent pas alors que le modèle atteint une asymptote. Cette différence de comportement aura des répercussions dans le couplage chimico-mécanique.

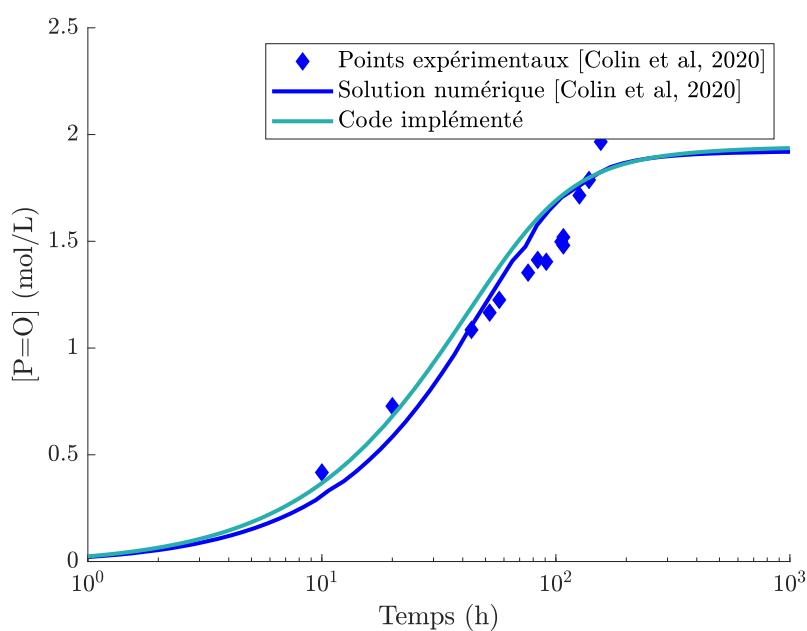


Figure 5.2 – Validation du code implanté avec les données de [Colin et al., 2020].

Cette section valide l'utilisation et l'adaptation numérique du modèle mécanistique dans la modélisation des processus d'oxydation spatio-temporels. Il reste à coupler la chimie traduite par le modèle mécanistique et les propriétés mécaniques obtenues par la mesure du module d'indentation ou la mesure du changement de couleur.

5.2 Couplage chimico-mécanique

Les liens entre les modifications chimiques dans le matériau associées à l'oxydation et les changements mécaniques ne sont pas connus ([Ernault et al., 2019; Ji et al., 2024]), bien que les coupures de chaînes, réticulations et la mobilité moléculaire semblent être impliquées dans le processus ([Fayolle et al., 2007; Terekhina et al., 2013]). Il n'est alors pas possible actuellement d'estimer analytiquement les nouvelles propriétés mécaniques du matériau directement à partir des résultats du modèle mécanistique.

5.2.1 Utilisation de corrélations empiriques

De nombreux auteurs utilisent des corrélations empiriques pour lier la chimie du processus d'oxydation aux propriétés mécaniques, corrélations développées à partir de données expérimentales ([Eibl, 2017; Ishida et al., 2022]) ou de données expérimentales et de modèle ([Olivier et al., 2008]) ou encore, entre modèles. Ces corrélations supposent l'unicité des modifications chimiques et mécaniques pour un niveau d'oxydation donné, quelles que soient les conditions environnementales appliquées pour atteindre ce niveau de vieillissement.

5.2.1.1 Corrélation avec une propriété mécanique

Olivier et al. [Olivier et al., 2008] ont proposé de lier la consommation cumulée d'oxygène Q (équation 5.2) en fonction du module d'indentation EIT sur une résine 977-2 epoxy/amine.

$$Q = \int_0^t -k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[PO_2^\bullet]^2 dt \quad (5.2)$$

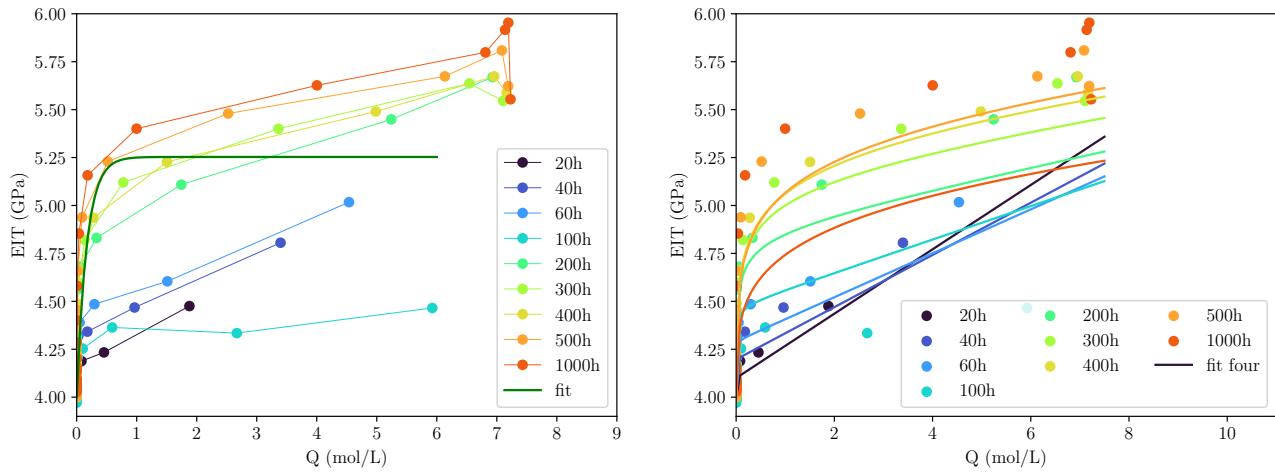
[Olivier et al., 2008] ont choisi ces deux paramètres pour les raisons suivantes. Le paramètre Q quantifie la quantité d'oxygène utilisée dans les réactions d'oxydation et il est donc proportionnel à l'avancement de l'oxydation. Q n'est pas mesurable et est calculé à partir des sorties du modèle mécanistique (équation 5.2). Le paramètre EIT est lui issu de mesures expérimentales et caractérise les variations de propriétés mécaniques induites par l'oxydation.

Pour le matériau étudié dans cette thèse, la résine PR520, et à partir des essais présentés précédemment, il est proposé d'utiliser la corrélation mise en place par Loïc Olivier et al., [Olivier et al., 2008] (équation 5.3). Q est représentée en fonction de EIT sur la figure 5.3 pour des durées de vieillissement variant de 20 h à 1000 h. Il semble évident, d'après la figure 5.3a, qu'aucune corrélation analytique claire et précise ne soit envisageable. Le nuage de points est dispersé et l'équation 5.3 proposée par [Olivier et al., 2008] ne parvient pas à corrélérer les données expérimentales et celles issues du modèle mécanistique (a et b sont des paramètres de la corrélation).

$$EIT(Q) = a(1 - \exp(-bQ)) + c \quad (5.3)$$

Les coefficients de l'équation 5.3 sont : $a = 1.25 \text{ GPa}$, $b = 5.95 \text{ L mol}^{-1}$ et $c = 4.00 \text{ GPa}$.

Sur la figure 5.3b, la corrélation utilisée (équations 5.4) prend en compte le temps d'exposition pour « capter » la dérive des données. L'idée d'une corrélation intégrant le temps a été choisie



(a) Corrélation identique à [Olivier et al., 2008].

(b) Corrélation dépendante du temps.

Figure 5.3 – Corrélation entre la consommation d'oxygène Q et le module d'indentation EIT , à 150 °C en four.

sans fondement physique, mais simplement pour interpoler au mieux les données. Bien que cette nouvelle corrélation semble meilleure, elle n'est pas suffisante.

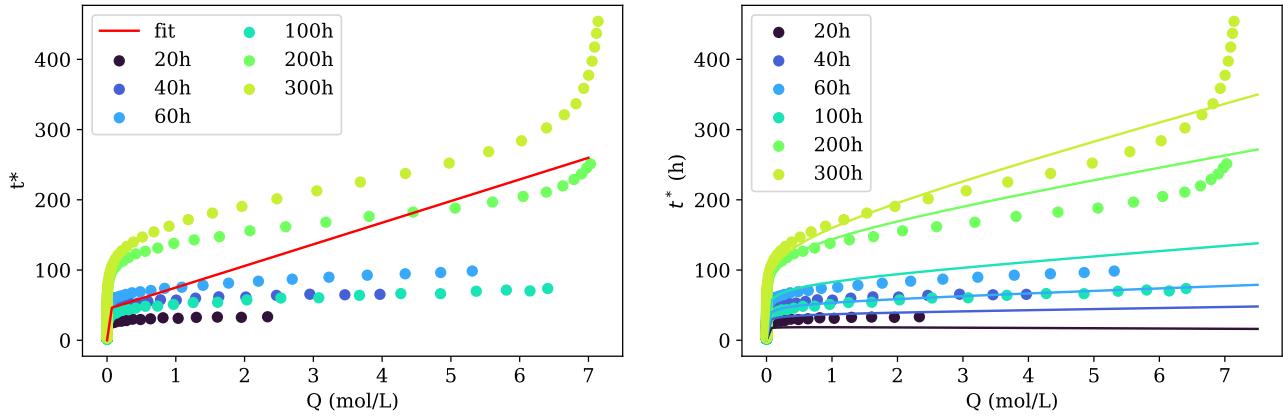
$$\begin{aligned}
 EIT(Q, t) &= a(t)(1 - \exp(-b(t)Q^n)) + c(t)Q \\
 a(t) &= -a_1 t^2 + a_2 t \quad ; \quad b(t) = \frac{b_1}{t + b_2} \\
 c(t) &= \frac{c_1}{t + c_2} \quad ; \quad n = 0.3
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Les coefficients de l'équation 5.4 sont : $a_1 = 3.00 \text{ GPa h}^{-2}$, $a_2 = 5.05 \times 10^{-3} \text{ GPa h}^{-1}$, $b_1 = 4.40 \times 10^2 \text{ h L mol}^{-1}$, $b_2 = -2.55 \text{ h}$, $c_1 = 14.45 \text{ GPa h L mol}^{-1}$ et $c_2 = 66.10 \text{ h}$.

La dérive temporelle observée pourrait être la conséquence d'un phénomène physique couplé à l'oxydation qui n'est pas pris en compte dans le modèle mécanistique et qui modifierait les propriétés mécaniques, telle que de la réticulation secondaire. Dans la partie 3.3.3.2, il a été montré que la mesure du changement de couleur pouvait se substituer à la mesure de module d'indentation et qu'elle permettait avec le temps équivalent de remonter à la propriété mécanique. Une partie des processus qui pourraient affecter les propriétés mécaniques, n'affectent pas forcément le changement de couleur. En effet, le changement de couleur n'est dû qu'à des processus irréversibles entraînant l'apparition de groupes chimiques chromophores, ce qui n'est pas le cas de la réticulation secondaire ([Krauklis and Echtermeyer, 2018]). La démarche avec les corrélations est maintenant appliquée aux mesures de changement de couleur (au travers du temps équivalent t^*) pour vérifier cette hypothèse. Si la même dérive est présente, cela signifie que le modèle mécanistique manque d'équations ou de termes dans certaines équations pour prendre en compte un phénomène particulier. Cette corrélation va nous permettre de mieux comprendre ce phénomène.

5.2.1.2 Corrélation avec le changement de couleur t^*

La même démarche que précédemment est appliquée avec les données de changement de couleur, via le paramètre temps équivalent t^* .



(a) Corrélation semblable à [Olivier et al., 2008]. (b) Corrélation dépendante du temps.

Figure 5.4 – Corrélation entre la consommation d’oxygène Q et le temps équivalent t^* .

La figure 5.4 présente la variation du temps équivalent t^* en fonction de la consommation d’oxygène Q avec les deux types de corrélation (indépendante et dépendante du temps). Sur la figure 5.4a, les différentes durées d’exposition (différenciées par la couleur des points) montrent une dérive temporelle de la corrélation entre la consommation d’oxygène et le temps équivalent. De plus, pour $Q > 6 \text{ mol L}^{-1}$, un emballement du temps équivalent t^* est visible. Il est dû à la saturation du modèle mécanistique alors que les données, ici le temps équivalent t^* , continuent de croître. L’équation 5.5, indépendante du temps, ne permet pas de mettre en lien les données sur la figure 5.4a.

$$t^*(Q) = a(1 - \exp(-bQ)) + cQ \quad (5.5)$$

Les coefficients de l’équation 5.5 sont : $a = 44.25 \text{ h}$, $b = 7.14 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ et $c = 30.79 \text{ h L mol}^{-1}$.

Une corrélation dépendante du temps (équation 5.6) améliore le couplage chimico-mécanique mais ceci n’est pas suffisant, comme le montre la figure 5.4b. En particulier, à des avancements importants d’oxydation ($Q > 6$), la corrélation devient complètement fausse.

$$\begin{aligned} t^*(Q, t) &= a(t)(1 - \exp(-b(t)Q^n)) + c(t)Q \\ a(t) &= a_1 t^5 + a_2 t \quad ; \quad b(t) = \frac{b_1}{t} + b_2 \\ c(t) &= c_1 t + c_2 \quad ; \quad n = 0.22 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Les coefficients de l’équation 5.6 sont : $a_1 = -3.60 \times 10^{-11} \text{ h}^{-4}$, $a_2 = 0.96$, $b_1 = 70.25 \text{ h L mol}^{-1}$, $b_2 = 0.89 \text{ L mol}^{-1}$, $c_1 = 8.93 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ et $c_2 = -2.18 \text{ L mol}^{-1}$.

Cette dérive temporelle ne peut donc pas être expliquée avec les mesures (indentation et changement de couleur) faites dans cette thèse car elle est commune aux deux méthodes de caractérisation. Il peut exister des différences entre la résine utilisée dans cette thèse (PR520) et celle étudiée dans l'article de Colin et al., [Colin et al., 2020] (DGBEF-CAF). Ces deux résines sont très proches, néanmoins des charges thermoplastiques ajoutées dans la résine de notre étude pourraient affecter la cinétique d'oxydation. À noter que dans le cadre de cette thèse, les échantillons sont reçus polymérisés et mis en forme pour les essais de vieillissement, la polymérisation des échantillons ainsi que leur mise en forme dépassent le cadre de cette thèse.

Pour de grands taux de conversion ($Q > 6 \text{ mol L}^{-1}$), l'erreur entre la corrélation et les données expérimentales est plus grande. Cette erreur peut être liée au fait que le modèle mécanistique ne prédit pas correctement l'évolution des espèces pour de grands taux de conversion. Cette limitation du modèle mécanistique est due à une limitation expérimentale. Lorsque l'avancement de l'oxydation est élevée, la concentration des produits d'oxydation l'est également et donc l'absorbance est importante. Le spectromètre peut alors saturer et ne pas parvenir à mesurer des échantillons très oxydés (dynamique du modèle mécanistique différente entre les données et le calcul, figure 5.2).

Il est donc nécessaire de mettre en place une autre corrélation. Bien que physiquement, la consommation d'oxygène soit un traceur de l'oxydation, les propriétés mécaniques (et de couleur) ne dépendent pas seulement de ce paramètre. Trouver une corrélation à partir de plusieurs paramètres d'entrée reste complexe car il faut supposer une forme de fonction mathématique et avoir suffisamment de données expérimentales pour optimiser au mieux les coefficients de la corrélation. Les réseaux de neurones, en réponse à cette difficulté, peuvent être des outils intéressants pour développer de telles corrélations.

5.2.2 Utilisation d'un réseau de neurones

Une approche par réseau de neurones va être développée et utilisée pour corrélérer les modèles chimiques et mécaniques. Contrairement aux corrélations précédentes, les réseaux de neurones ne supposent pas *a priori* une forme de fonction mathématique. De plus, l'utilisation d'un réseau de neurones permet de faire des corrélations dans des espaces à plusieurs dimensions et donc d'utiliser plusieurs grandeurs très différentes en entrée.

Un réseau de neurones est une fonction de régression entre des données d'entrées et des données de sorties. Le réseau est composé d'une succession de couches de plusieurs neurones. La sortie de chaque neurone θ_i est l'image par une fonction d'activation f de la somme pondérée des sorties de la couche précédente avec l'ajout d'un biais b_i . Ainsi, la sortie d'un neurone est donnée par l'équation 5.7 où les coefficients a_j et b_i sont des poids qui sont optimisés lors de la phase d'entraînement pour interroger au mieux les données.

$$\theta_i = f \left(\sum_j a_j X_j + b_i \right) \quad (5.7)$$

La non linéarité de la fonction d'activation f est très importante car elle suffirait, en théorie, à un réseau neuronal à 2 couches d'être un approximateur de toute fonction continue [Cybenko,

1989]. En pratique, la taille finie du jeu de données utilisé lors de l'entraînement oblige à augmenter le nombre de couches pour améliorer la précision¹.

Lors de la phase d'entraînement, un jeu de données, pour lesquelles les vecteurs d'entrée et de sortie sont connus, est utilisé pour ajuster la valeur des paramètres entraînables a_j et b_i . Ici, le jeu d'entraînement est composé pour les entrées de :

- ▷ la position de la mesure
- ▷ la durée de vieillissement
- ▷ la condition aux limites en oxygène
- ▷ les concentrations chimiques.

Le jeu d'entraînement contient les données de sortie, c'est-à-dire, les propriétés mécaniques ou le changement de couleur pour différents vieillissements. Sur le jeu de données d'entraînement, l'erreur de la fonction de perte *Loss* (équation 5.9) en sortie du réseau est calculée puis la valeur de chaque paramètre est mise à jour selon l'équation 5.8. Cette équation permet de minimiser l'erreur faite en sortie en utilisant une méthode de descente de gradient. La vitesse d'apprentissage α représente un paramètre défini par l'utilisateur et permet au réseau de converger plus précisément vers le minimum de la fonction de perte *Loss*. À l'issu de l'entraînement, le réseau peut être utilisé sur des données nouvelles pour lesquelles la sortie est inconnue.

$$\begin{aligned} a_i &\leftarrow a_i - \alpha \frac{\partial Loss}{\partial a_i} \\ b_i &\leftarrow b_i - \alpha \frac{\partial Loss}{\partial b_i} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Le grand nombre de paramètres du modèle nécessite de nombreuses données pour l'entraînement. Dans notre cas, et globalement en science des matériaux, les données sont issues d'expériences donc bien souvent peu nombreuses, mais les données sont liées entre elles par des équations. Ainsi, les réseaux de neurones informés par la physique (PINN) sont un bon compromis [Raissi et al., 2019]. Avec les PINN, lors de l'apprentissage, la fonction de perte *Loss* est composée de plusieurs contributions (équation 5.9). Chaque contribution est pondérée par un poid β_i .

- ▷ $Loss_{data}$: c'est l'erreur faite sur les données d'entraînement (données expérimentales).
- ▷ $Loss_{physic}$: ce sont les erreurs issues des équations, conditions aux limites, et plus généralement toutes contraintes physiques.

$$Loss = \beta_{data} Loss_{data} + \beta_{physic} Loss_{physic} \quad (5.9)$$

Comme il n'y a pas d'équations reliant la chimie de l'oxydation à l'évolution des propriétés mécaniques, ce sont donc des contraintes physiques qui ont été ajoutées lors de l'apprentissage (équations 5.10, 5.11, 5.13 et 5.14). Plusieurs contraintes physiques sont prises en considération à travers différents neurones qui vont être testés ici.

1. Si la fonction d'activation est la fonction identité, un réseau à plusieurs couches est équivalent à un réseau à une couche.

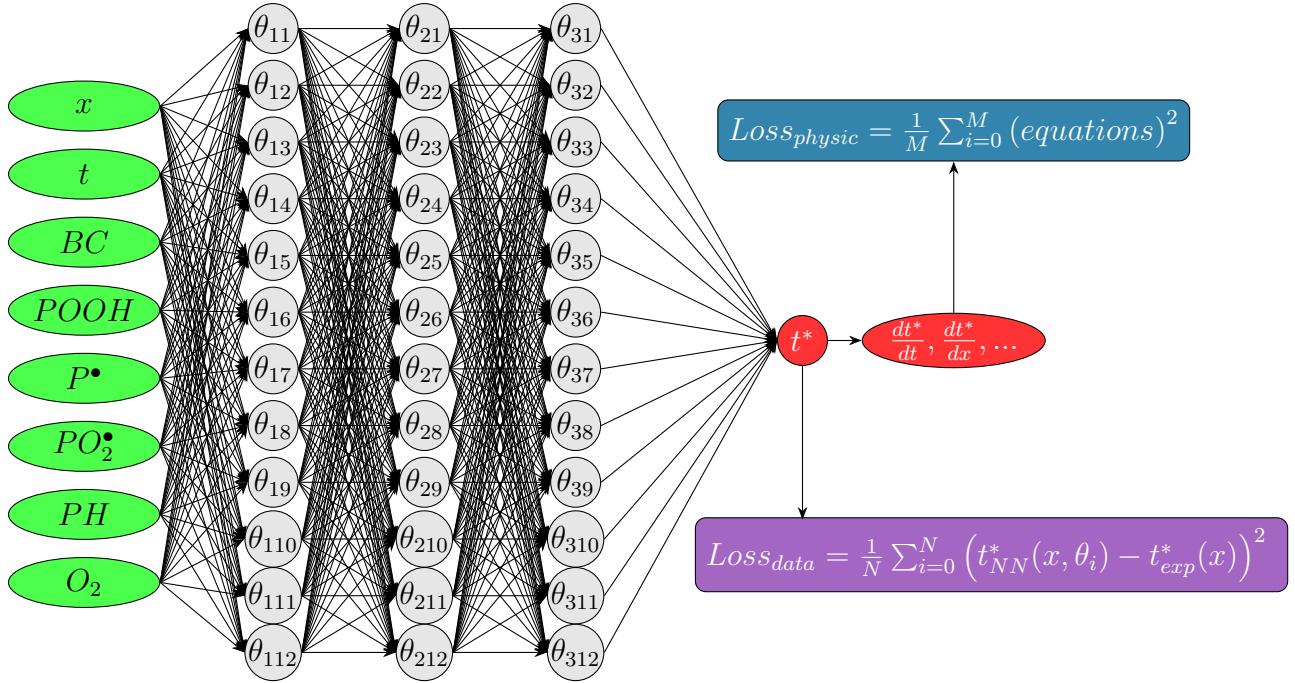


Figure 5.5 – Schéma d'un réseau de neurones avec les fonctions pertes issues des données et des équations de contraintes physiques.

D'abord, les profils de propriété mécanique ou de couleur doivent être décroissants en fonction de la profondeur car l'augmentation de la propriété mesurée est la conséquence des modifications chimiques et de la diffusion d'oxygène. Ces processus irréversibles imposent une décroissance des grandeurs en fonction de la profondeur. Ceci est imposé avec l'équation 5.10.

$$\frac{dt^*}{dx} < 0 \quad (5.10)$$

Ensuite, plus la condition aux limites d'oxygène CL_{O_2} est importante et plus l'oxydation sera rapide et donc le temps équivalent t^* grand (équation 5.11).

$$\frac{dt^*}{dCL_{O_2}} > 0 \quad (5.11)$$

Ces deux premières conditions (équations 5.10 et 5.11) sont des inégalités, qu'il faut traduire en égalités afin de les ajouter à la fonction de perte physique $Loss_{physic}$. L'inégalité est transformée en une condition d'égalité grâce à la méthode des fonctions barrières (ou du point intérieur) [Ohlsson et al., 1993; Ghojogh et al., 2021]. Si la condition est respectée, la fonction barrière renvoie une valeur nulle, au contraire, si la condition n'est pas respectée, la fonction barrière pénalise la fonction de perte avec une valeur non nulle. La fonction d'activation ReLu est utilisée : $ReLu(x) = \max(0, x)$.

La fonction de perte s'écrit alors selon l'équation 5.12

$$Loss_{physic} = \sum_i ReLu \left(\frac{dt_i^*}{dCL_{O_2}} \right) + \sum_i ReLu \left(\frac{dt_i^*}{dx} \right) + Loss_{equation} \quad (5.12)$$

où la dernière équation de contrainte physique, $Loss_{equation}$, est une équation de réaction-diffusion

(équation 5.13) ou une équation de réaction d'un terme source (équation 5.14) qui entraîne la modification du paramètre de suivi du processus d'oxydation, soit t^* .

L'équation 5.13 de la contrainte physique appliquée au temps équivalent t^* a la forme d'une équation de diffusion-réaction, comme proposée par Minervino [Minervino, 2013]. Dans ce cas, le terme de réaction R est défini par une fonction gaussienne. L'auteur avait choisi cette fonction pour reproduire la cinétique de l'oxydation : lente au début et à la fin avec une période d'auto-accélération. Le paramètre de diffusion D ainsi que les paramètres de la gaussienne sont optimisés lors de l'apprentissage.

$$\frac{dt^*}{dt} - D \frac{\partial^2 t^*}{\partial x^2} - R = 0 \quad (5.13)$$

Notons que le changement de couleur t^* ou le module d'indentation EIT ne se diffusent pas dans le matériau lors du processus d'oxydation. L'oxygène diffuse dans le matériau et la diffusion de l'oxygène est traduite à travers les variations spatiales des espèces du modèle mécanistique.

Pour coupler davantage la chimie de l'oxydation et les propriétés mécaniques, une deuxième équation de contrainte physique a été évaluée et est donnée équation 5.14. Les paramètres C_i sont appris lors de l'apprentissage du réseau de neurones.

$$\begin{aligned} \frac{dt^*}{dt} - R &= 0 \\ R &= C_1[P^\bullet]^2 + C_2[P^\bullet][PO_2^\bullet] + C_3[PO_2^\bullet]^2 + C_4[POOH] + C_5[POOH]^2 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Les espèces chimiques présents dans cette équation sont choisis car ils sont présents dans les réactions de terminaison et donc présents dans les équations de création de groupe carbonyles (changement de couleur) et de réticulation et coupure de chaîne (changement de propriété mécanique) [Colin et al., 2020].

Ces deux dernières équations 5.13 et 5.14 sont deux approches pour modéliser le temps équivalent t^* . Dans l'apprentissage du réseau de neurones, une seule de ces équations est ajoutée à la fonction de perte à la fois. Dans la partie suivante, plusieurs réseaux de neurones seront testés avec ou sans ces équations. Les caractéristiques des réseaux évalués sont reportés tableau 5.2.

Remarques concernant les réseaux de neurones. Le réseau de neurones cherche à minimiser les fonctions de perte sans que rien n'impose le respect strict de chacune des conditions. De même, une fois l'apprentissage fini, aucune équation de contrainte physique n'est utilisée pour l'estimation des grandeurs.

Chaque réseau de neurones est un modèle. En effet, les contraintes d'apprentissage sont différentes ce qui entraîne un réseau différent et donc un nouveau modèle.

La figure 5.5 illustre l'architecture d'un réseau de neurones. Sur cette figure, on peut voir 8 entrées, 3 couches de 12 neurones et une sortie.

Dans la partie 5.2.2.2, plusieurs réseaux de neurones seront comparés afin de choisir celui qui représente le meilleur modèle, soit celui qui couple au mieux les changements chimiques aux changements de propriétés mécaniques.

5.2.2.1 Hyperparamètres du réseau de neurones

Les différents réseaux présentés dans la suite ont tous la même architecture. Le paramètre expérimental qui est choisi est le temps équivalent t^* car c'est le paramètre pour lequel un nombre maximal de points a été mesuré (2412) à partir des images de colorimétrie. Il a été montré que ce paramètre est équivalent et qu'il peut être lié à une mesure de propriété mécanique (partie [3.3.3.2](#)). L'ensemble du jeu de données est divisé en deux groupes : 80 % des données sont utilisées dans le jeu d'entraînement et les 20 % restantes sont testées pour la validation. Ces dernières données ne sont jamais utilisées lors de l'entraînement, ni même lors de la normalisation. Elles servent à vérifier qu'il n'y a pas de surentraînement sur les données d'entraînement. Les données sont toutes normalisées pour éviter de donner une influence plus grande aux données qui ont une valeur absolue la plus élevée.

Les entrées sont normalisées entre 0 et 1 en divisant par la valeur maximale du jeu de données d'entraînement pour les valeurs de concentrations ; la condition aux limites est normalisée par $3.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ afin qu'elle varie entre 10 et 20, cela permet de lui donner un poids plus grand ; la position de la mesure et le temps d'exposition ne sont pas normalisés. La sortie, t^* , est normalisée par sa valeur maximale mesurée : 383.51 h.

Lors des évaluations des contraintes physiques, les équations qui constituent la fonction de perte *Loss* sont évaluées sur un maillage physique régulier en temps, en espace et en fonction de la condition aux limites. Le réseau est choisi avec 9 couches de 20 neurones, soit 3561 paramètres (même architecture que [\[Raissi et al., 2019\]](#)). La fonction d'activation choisie est la tangente hyperbolique. Ce choix de fonction d'activation semble être un bon choix pour les réseaux informés par la physique [\[Wang et al., 2022\]](#). Le réseau est entraîné sur 30 000 époques (cycle d'entraînement).

L'algorithme d'entraînement est implémenté en utilisant TensorFlow 2.12.0. L'entraînement dure environ 90 min en utilisant 4 CPU Intel Xeon Gold 6252 @ 2.10GHz et 48Gb de mémoire par cœur. Une fois entraîné, le réseau de neurones prédit un profil de temps équivalent t^* de 201 points d'espace pour un temps de vieillissement de 5 ms.

Tous les hyperparamètres sont regroupés dans le tableau [5.1](#).

| Paramètre | Valeur |
|----------------------------------|--|
| Taille du jeu de données | 2412 données |
| Taille du jeu d'entraînement | 1930 données |
| Taille du jeu de test | 482 données |
| Taille du maillage physique | 50 points pour le temps 50 points pour x 11 points pour CL |
| Nombre de couches denses | 9 |
| Nombre de neurones par couche | 20 |
| Fonction d'activation | Tangente hyperbolique (\tanh) |
| Fonction de perte | Mean Absolute Error (MAE) (eq. 5.15) |
| Optimiseur | Adam |
| Vitesse d'apprentissage α | 1×10^{-4} (modèle principal) 1×10^{-3} (paramètres) |
| Nombre d'époques | 30 000 |

Tableau 5.1 – Résumé des hyperparamètres et des configurations du réseau de neurones informé par la physique (PINN) utilisés dans nos simulations.

5.2.2.2 Choix du réseau de neurones

Plusieurs réseaux de neurones, et donc modèles, ont été testés pour estimer les propriétés mécaniques et coupler les modifications mécaniques aux modifications chimiques. Les entrées, les équations de contraintes physiques utilisées lors de l'apprentissage et les sorties varient en fonction des modèles.

Pour tous les réseaux, la position dans l'échantillon, le temps de vieillissement et la condition aux limites d'oxygène sont en entrées et le temps équivalent t^* est une sortie. Pour les réseaux informés par la physique, les contraintes physiques de décroissance en fonction de la profondeur et de croissance en fonction de la condition aux limites sont utilisées dans l'apprentissage.

NN 1 Ce réseau de neurones dense, qui n'est pas informé par des équations de contrainte physique, consiste à minimiser les écarts sur les données. Sa fonction de perte se réduit aux données. Ce réseau réalise uniquement une corrélation entre des données, sans ajout de physique lors de l'apprentissage. En entrée, aucune quantité chimique n'est utilisée.

NN 2 Ce second réseau dense utilise en entrée les concentrations des espèces chimiques. Cette régression se rapproche de la démarche d'Olivier en couplant la chimie de l'oxydation avec les propriétés mécaniques [Olivier et al., 2008].

PINN 1 Pour ce premier réseau informé par la physique, une équation de réaction-diffusion est utilisée avec un terme gaussien de réaction (inspiré de Minervino [Minervino, 2013]). Aucun lien avec la chimie n'est appliqué : le terme de réaction R est purement phénoménologique.

PINN 2 Ce réseau n'a pas de quantité chimique en entrée, mais cette fois, le terme source dans l'équation de réaction diffusion est une combinaison de termes chimiques. Cette équation de contrainte physique suppose que le taux de conversion de la sortie soit fonction des termes chimiques.

PINN 3 Ce réseau reprend les mêmes équations que le réseau PINN 2 et les concentrations chimiques sont ajoutées en entrées du réseau de neurones.

PINN 4 Ce dernier réseau génère deux sorties : la propriété mécanique et le terme source de l'équation de contrainte physique associé à la réaction. Cette modélisation permet de ne supposer aucune forme sur le terme source mais simplement de laisser le réseau apprendre également le terme source.

| | | <i>NN 1</i> | <i>NN 2</i> | <i>PINN 1</i> | <i>PINN 2</i> | <i>PINN 3</i> | <i>PINN 4</i> |
|------------------|---|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Entrée | x | | | | | | |
| | t | | | | | | |
| | CL_{O_2} | | | | | | |
| | $POOH$ | | | | | | |
| | P^\bullet | | | | | | |
| | PO_2^\bullet | | | | | | |
| | PH | | | | | | |
| | O_2 | | | | | | |
| Équations | $\frac{dt^*}{dx} > 0$ | | | | | | |
| | $\frac{dt^*}{dt} = D \frac{\partial^2 t^*}{\partial x^2} + R$ | | | | | | |
| | $R = \frac{1}{C_1} e^{-0.5(t^* - C_2/C_3)^2}$ | | | | | | |
| | $\frac{dt^*}{dt} = R$ | | | | | | |
| | $R = C_1 P^\bullet{}^2 + C_2 P^\bullet{} PO_2^\bullet + C_3 PO_2^\bullet{}^2 + C_4 POOH + C_5 POOH^2$ | | | | | | |
| | $\frac{dt^*}{dt} = R$ | | | | | | |
| | $\frac{dt^*}{dCL_{O_2}} > 0$ | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Sortie | t^* | | | | | | |
| | R | | | | | | |

Tableau 5.2 – Résumé des différences entre les réseaux de neurones. Les cases grisées indiquent les composants utilisés dans chaque réseau.

Le tableau 5.2 résume les différences entre les réseaux de neurones testés entre les entrées et sorties ainsi que les contraintes physiques utilisées lors de l'apprentissage le cas échéant.

Chaque réseau de neurones est un choix de modélisation particulier, l'apprentissage est réalisé sur les mêmes données et les réseaux sont comparés en fonction de la précision de l'apprentissage. À l'issue de l'apprentissage, l'erreur absolue moyenne (MAE) sur les données de test est calculée selon l'équation 5.15 avec y_i la donnée du set d'entraînement et x_i la valeur prédite.

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - x_i| \quad (5.15)$$

De plus, deux durées de vieillissement (40 h et 300 h), dont aucun point n'a été utilisé lors de l'entraînement, seront utilisées pour mesurer la précision du réseau sur deux cas complètement nouveaux (jamais appris par le réseau). Pour estimer la précision sur la prédiction de ces profils,

l'erreur relative absolue est calculée selon l'équation 5.16 avec y_i une donnée expérimentale jamais apprise par le réseau et x_i la valeur prédite.

$$MAPE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i - x_i}{y_i} \right| \quad (5.16)$$

Le tableau 5.3 regroupe les valeurs des erreurs absolues et relatives de tous les réseaux de neurones testés. Les erreurs sur les données de test (MAE_{valid}) sont toutes faibles sauf pour le réseau dense NN 1. Cependant, l'erreur relative sur les nouveaux profils ($MAPE_{pred\,40h}$ et $MAPE_{pred\,300h}$) montre que certains réseaux sont moins performants pour prédire des données jamais apprises.

Pour ces cas de validation, le modèle le plus performant est le modèle PINN 3 qui est donc choisi dans la suite de ce travail afin de proposer une modélisation du couplage chimico-mécanique. Ce modèle prend en entrée la position de la mesure, le temps de vieillissement, la condition aux limites et les concentrations d'espèces chimiques. Une équation de réaction dont le terme de réaction a été défini à partir des espèces chimiques a été utilisé lors de l'entraînement (équation 5.14), en plus de la décroissance spatiale (équation 5.10) et de la croissance en fonction de la condition aux limites (équation 5.11).

| Réseau | MAE_{valid} | $MAPE_{pred\,40h}$ | $MAPE_{pred\,300h}$ |
|--------|----------------------|--------------------|---------------------|
| NN 1 | 2.3×10^{-3} | 3.3 % | 2.4 % |
| NN 2 | 1.1×10^{-3} | 15.1 % | 2.5 % |
| PINN 1 | 1.1×10^{-3} | 6.3 % | 2.2 % |
| PINN 2 | 1.8×10^{-3} | 4.5 % | 2.9 % |
| PINN 3 | 1.3×10^{-3} | 4.6 % | 1.1 % |
| PINN 4 | 7.1×10^{-4} | 6.8 % | 2.6 % |

Tableau 5.3 – Résumé des erreurs absolues moyennes (MAE) sur les jeux de validation et des erreurs absolues en pourcentage moyen ($MAPE$) sur les profils prédits pour les différents réseaux testés.

La figure 5.6 montre deux types de profils de temps équivalent t^* calculés avec le modèle PINN 3 en fonction de la profondeur x dans l'échantillon : les profils noirs ont été utilisés dans l'entraînement et montrent donc la qualité de l'apprentissage du réseau. Par ailleurs, les profils rouges sont des profils prédits, pour lesquels il n'y a pas de données expérimentales sauf pour les deux temps : 40 h et 300 h. Les données expérimentales correspondantes n'ont jamais été utilisées pendant l'entraînement. Ces profils prédits (rouge) ont pourtant une forme et un positionnement probables par rapport aux données expérimentales. L'apprentissage des coefficients de l'équation 5.14 par le réseau PINN 3 a été évalué et est présentée en annexe B. Les résultats obtenus ne permettent pas de l'utiliser dans l'étude pour la prédiction de temps équivalent t^* car les coefficients n'ont pas encore suffisamment convergé.

Le réseau PINN 3 est donc très performant pour prédire les profils de temps équivalent t^* . C'est donc ce réseau qui sera utilisé dans la suite de la thèse.

Pour conclure, cette approche par réseau de neurones permet d'estimer les variations du temps équivalent t^* en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la durée de vieillissement, de la

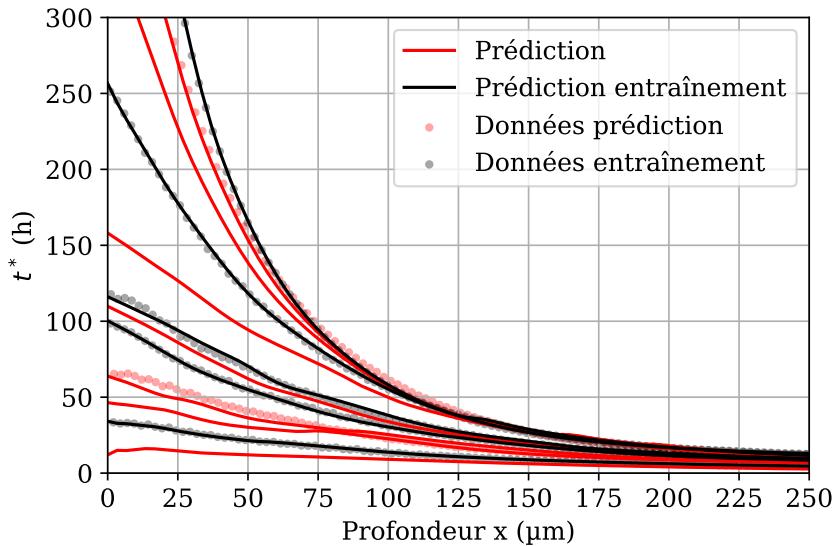


Figure 5.6 – Profils estimés par le réseau de neurones PINN 3 sur les données d’entraînement en noir pour 20 h, 60 h, 80 h, 200 h, 400 h heures de vieillissement et prédiction pour des temps intermédiaires avec données (40 h, 300 h) et sans données 10 h, 30 h, 70 h, 140 h, 250 h en noir.

condition aux limites de pression statique et thermique et des concentrations d’oxygène calculées avec le modèle mécanistique. Ainsi, ce modèle couple la chimie et les propriétés mécaniques. Il sera utilisé dans la suite avec les autres blocs du modèle pour faire tout d’abord une identification des conditions aux limites (partie 5.3) et ensuite une prédiction des changements de propriété mécanique des échantillons vieillis en soufflerie (partie 5.4).

5.3 Identification de la condition aux limites

L'analyse des résultats expérimentaux (partie 4) montre qu'une condition aux limites en oxygène peut être écrite avec la loi de Henry, équation 5.17 avec P_s la pression statique, x_{O_2} la fraction molaire d'oxygène et S la solubilité.

$$[O_2]_0 = S \cdot P_s \cdot x_{O_2} \quad (5.17)$$

5.3.1 Méthode d'identification de la condition aux limites

Le modèle mécanistique et le réseau de neurones (couplage chimico-mécanique) forment un modèle chimico-mécanique. Ce modèle prend en entrées la condition aux limites d'oxygène et renvoie en sortie la propriété mécanique prédite, ici le temps équivalent t^* . Pour une condition aux limites données, il est donc possible de prédire un profil de temps équivalent. Pour des profils de temps équivalents, l'identification de la condition aux limites est étudiée ici.

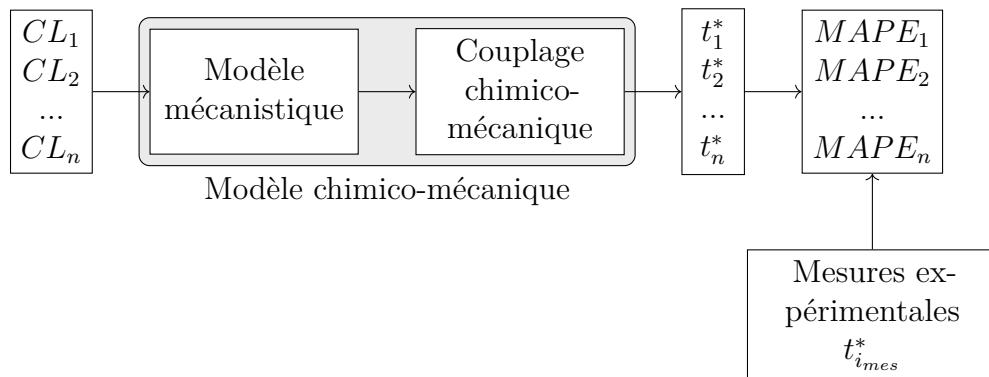
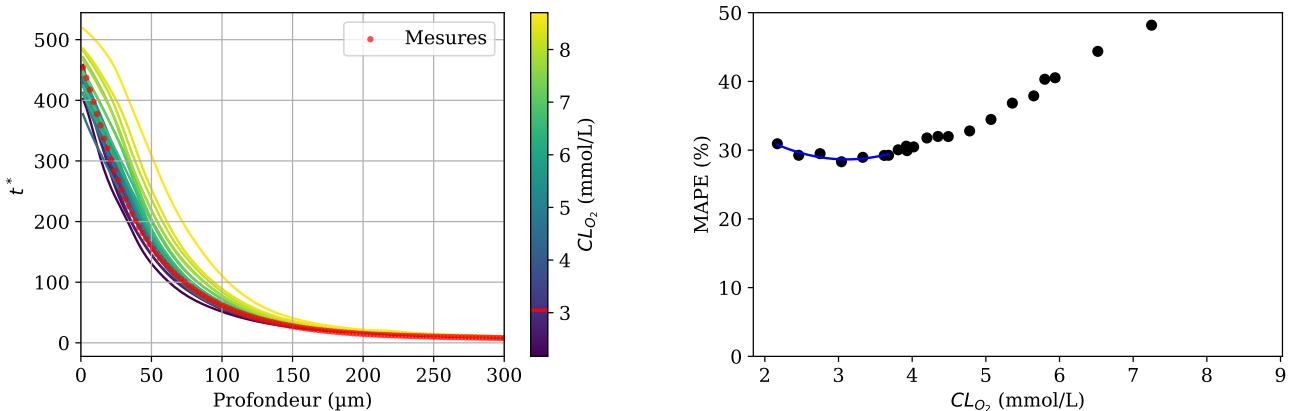


Figure 5.7 – Schéma du processus d'identification. À partir de n conditions aux limites CL_i , n erreurs sont calculées $MAPE_i$ en comparant les prédictions aux mesures expérimentales. La condition aux limites correspondante à l'erreur la plus faible est celle qui est identifiée.

L'identification de la condition aux limites est faite en calculant n profils de temps équivalent t_i^* à partir de n conditions aux limites CL_i . n erreurs $MAPE_i$ (erreur absolue moyenne en pourcentage, équation 5.16) sont calculées en comparant les prédictions aux mesures expérimentales, la condition aux limites correspondante à l'erreur la plus faible est celle qui est identifiée.

Ainsi, avec une mesure de temps équivalent faite sur un échantillon vieilli dans des conditions inconnues (si les conditions ne sont pas homogènes, une condition aux limites équivalentes sera estimée), il est donc possible de remonter à la condition aux limites en oxygène subi par cet échantillon.

La figure 5.8 illustre la méthode d'identification. Elle montre des prédictions de profils de temps équivalent t^* pour différentes conditions aux limites d'oxygène CL_{O_2} pour un échantillon vieilli 300 h en four sous pression atmosphérique. Les points rouges sont les mesures expérimentales et la barre horizontale rouge montre la condition aux limites de ce cas de validation ($3.045 \text{ mmol L}^{-1}$). L'erreur (équation 5.16) est en fonction de la condition aux limites (figure 5.8b). Sur cette figure, les points noirs sont les erreurs pour les n conditions aux limites testées. Remarque : seul un



(a) Prédiction de profils de temps équivalent t^* pour différentes conditions aux limites d'oxygène CL_{O_2} pour un échantillon vieilli 300h en four sous air. Les points rouges sont les mesures expérimentales.

(b) Erreur relative moyenne (MAPE) en fonction de la condition aux limites pour l'échantillon vieilli 300h en four sous air. En bleu, l'interpolation des erreurs calculées pour chaque condition aux limites testées (points noirs).

Figure 5.8 – Illustration du processus d'identification pour un échantillon vieilli 300 h.

nombre fini de condition aux limites est testé et il n'y a *a priori* aucune raison que la condition aux limites cherchée fasse partie de celles-ci. Ainsi, l'erreur est interpolée en fonction des conditions aux limites (courbe bleue, équation 5.18) afin de chercher le minimum (équation 5.19), qui sera la condition aux limites identifiée. La condition aux limites identifiée ici est 3.11 mmol L^{-1} , soit 2 % d'erreur relative (figure 5.8b).

$$MAPE(\mathbf{CL}) = A\mathbf{CL}^3 + B\mathbf{CL}^2 + C\mathbf{CL} + D \quad (5.18)$$

$$CL_{min1} = \frac{-2B + \sqrt{4B^2 - 12AC}}{6A} \quad ; \quad CL_{min2} = \frac{-2B - \sqrt{4B^2 - 12AC}}{6A} \quad (5.19)$$

5.3.2 Validation de la méthode d'identification

Cette méthodologie d'identification de la condition aux limites d'oxygène est validée en utilisant des échantillons vieillis dans des environnements pour lesquels la condition aux limites est connue : des échantillons vieillis en four sous air, $CL_{O_2} = 3.045 \text{ mmol L}^{-1}$, et des échantillons vieillis sous pression d'oxygène, $CL_{O_2} = 6.45 \text{ mmol L}^{-1}$. Cette validation est faite sur :

- ▷ des profils de temps équivalent utilisés dans l'entraînement du réseau de neurones pour valider la méthodologie. Dans ce cas, la condition aux limites est correctement prédite par le réseau de neurones.
- ▷ des profils de temps équivalent non appris par le réseau de neurones. Ils permettent de mettre en évidence les lacunes et la précision du réseau de neurones pour l'identification de la condition aux limites.

À noter que pour l'entraînement du réseau, 9 profils de temps équivalents sont utilisés : 5 sous air ($CL_{O_2} = 3.04 \text{ mmol L}^{-1}$) : 20 h, 60 h, 80 h, 200 h, 400 h, 4 sous oxygène dont 3 avec

une condition aux limites $CL_{O_2} = 6.52 \text{ mmol L}^{-1}$: 20 h, 40 h, 100 h et 1 avec une condition aux limites $CL_{O_2} = 26.2 \text{ mmol L}^{-1}$ pendant 25 h. Le tableau 5.4 regroupe les résultats obtenus. En noir, les résultats issus des profils utilisés dans l'entraînement du réseau de neurones ; en bleu, ceux issus des profils prédits (profils dont aucun point n'a fait partie de l'apprentissage).

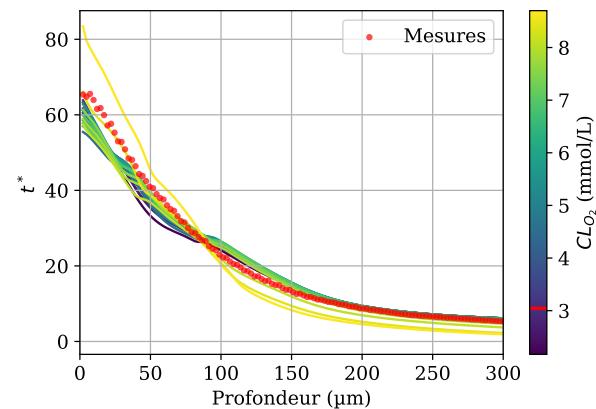
| Temps d'exposition (h) | Air | O_2 |
|------------------------|---|--|
| 20 h | 3.04 mmol L ⁻¹ 2.93 mmol L ⁻¹ 4 % | 6.45 mmol L ⁻¹ 4.88 mmol L ⁻¹ 24 % |
| 40 h | 5.72 mmol L ⁻¹ 88 % | 6.57 mmol L ⁻¹ 2 % |
| 80 h | 2.92 mmol L ⁻¹ 4 % | NaN ∞% |
| 100 h | | 6.34 mmol L ⁻¹ 2 % |
| 300 h | 3.11 mmol L ⁻¹ 2 % | |

Tableau 5.4 – Valeurs prédites et erreur absolue moyenne (MAPE) des différents cas de validation. En noir, les résultats issus des profils utilisés dans l'entraînement du réseau de neurones ; en bleu, ceux issus des profils nouveaux. Les cases blanches sont des cas où aucun vieillissement n'a été réalisé et donc aucune valeur ne peut être estimée. La notation *NaN* signifie qu'aucune valeur n'a pu être identifiée (voir figure 5.9d et 5.9c).

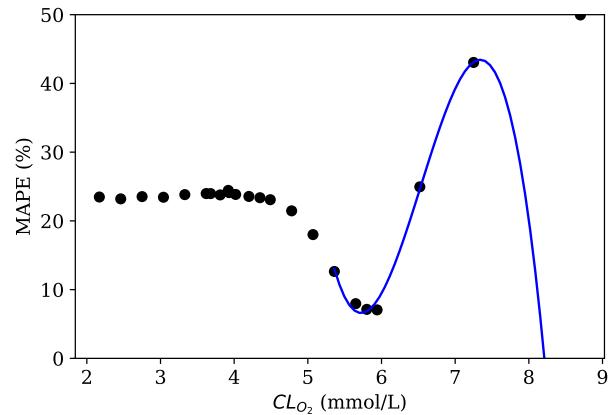
Plusieurs remarques émanent des cas de validation résumés dans le tableau 5.4. Tout d'abord, les cas qui ont été utilisés dans les données d'entraînement du réseau de neurones prédisent correctement la condition aux limites avec une erreur de moins de 4 % sauf pour l'échantillon vieilli 20 h sous pression d'oxygène avec une erreur de 24 %. Pour ces cinq cas, les résultats sont semblables à ceux présentés en figure 5.8 : la dépendance à la condition aux limites est bien apprise et la courbe d'erreur en fonction de la condition aux limites permet d'extraire le minimum.

Concernant les cas de validation issus de profils non appris par le réseau de neurones, seul celui présenté en figure 5.8 donne une bonne prédiction. Pour l'échantillon vieilli 40 h en four sous air, la figure 5.9a montre les différents profils prédits ainsi que l'erreur en fonction des valeurs de condition aux limites (figure 5.9b). Bien que le profil soit correctement prédit, aucune dépendance de la condition aux limites se dégage et donc l'identification échoue. Cet échec n'est pas dû à la méthode d'identification mais à une lacune certaine dans l'apprentissage du réseau de neurones. De même, pour l'échantillon vieilli 80 h en four sous oxygène, figures 5.9c et 5.9d, l'identification échoue en raison d'une mauvaise prédiction de la valeur du temps équivalent t^* dans le profil de l'échantillon.

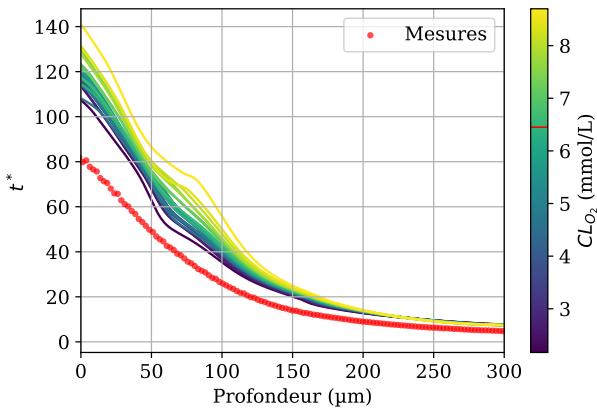
Ces différents cas de validation permettent de conclure que la méthodologie d'identification est robuste. Cependant, des défaillances dans les prédictions du réseau de neurones peuvent entraîner des échecs ou approximations trop grandes dans l'estimation de la condition aux limites. L'apprentissage du réseau de neurones dépend de la qualité et de la quantité des données d'entraînement. Dans l'entraînement du réseau de neurones, trop peu de variétés de conditions



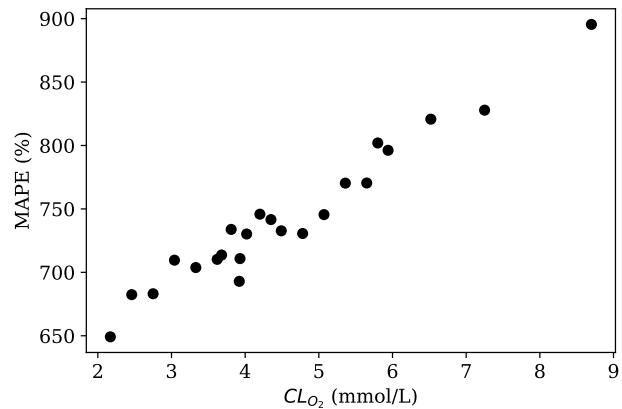
(a) Prédiction pour un échantillon vieilli 40 h en four sous air.



(b) MAPE pour un échantillon vieilli 40 h en four sous air.



(c) Prédiction pour un échantillon vieilli 80 h en four sous oxygène.



(d) MAPE pour un échantillon vieilli 80 h en four sous oxygène.

Figure 5.9 – Comparaison entre les prédictions de profils et les MSE pour un échantillon vieilli 40 h et un échantillon vieilli 80 h.

aux limites ont pu être ajoutées en raison d'un nombre trop faible d'expériences conduisant à des erreurs de prédiction notamment pour la condition aux limites sous oxygène. (figure 5.9). Un moyen de pallier ce défaut est d'augmenter le nombre de conditions aux limites du set d'entraînement.

5.3.3 Estimation de la quantité d'oxygène à l'interface en présence d'un écoulement

Malgré la validation partielle, l'identification de la condition aux limites est appliquée dans cette partie sur les échantillons vieillis en soufflerie. Quatre échantillons vont être utilisés pour identifier une condition aux limites pour quatre durées de vieillissement différents : 20 h, 40 h, 80 h et 100 h, respectivement en position 5B, 6B, 7B et 8B, correspondant à une pression statique d'écoulement de 1.29 bar, 1.26 bar, 1.22 bar et 1.18 bar et une température de 150.7 °C, 150.4 °C, 150.1 °C et 149.8 °C.

| Temps d'exposition | Valeur identifiée mmol L^{-1} | Valeur calculée (éq. 5.17) mmol L^{-1} | Écart relatif |
|--------------------|--|---|---------------|
| 20 h | 3.68 | 3.93 | 7 % |
| 40 h | <i>Nan</i> | 3.84 | $\infty\%$ |
| 80 h | 3.70 | 3.71 | 0.3 % |
| 100 h | 4.36 | 3.59 | 17 % |

Tableau 5.5 – *Conditions aux limites identifiées pour des échantillons vieillis en soufflerie pendant différentes durées. Le tableau présente les valeurs identifiées avec la méthode présentée précédemment et les valeurs calculées grâce à la loi de Henry et la simulation fluide selon l'équation 5.17.*

Le tableau 5.5 regroupe les résultats de l'identification sur les échantillons vieillis en soufflerie. Il présente les valeurs identifiées avec la méthode présentée précédemment et les valeurs calculées grâce à la loi de Henry et la simulation fluide selon l'équation 5.17. Sur les quatre échantillons, seules trois valeurs ont pu être identifiées et deux d'entre elles sont très proches de la valeur calculée avec l'équation 5.17. Bien que ces résultats soient à prendre avec précaution, ils corroborent la conclusion du chapitre 4. L'accélération du vieillissement des échantillons vieillis en soufflerie est due à une augmentation de pression suite à la présence de l'écoulement qui conduit à augmenter la quantité d'oxygène à l'interface et donc la quantité d'oxygène dans le matériau disponible pour les réactions d'oxygène.

5.4 Prédiction des propriétés mécaniques

Le modèle établi dans ce chapitre est schématisé en figure 5.10. Ce modèle est maintenant utilisé pour faire une prédiction de propriétés mécaniques dans les échantillons de polymère vieillis en soufflerie.

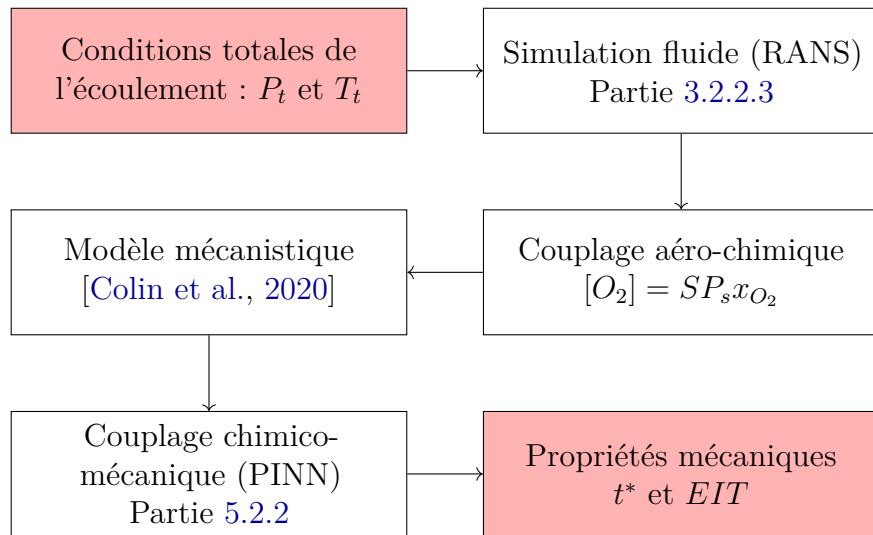


Figure 5.10 – Schéma du modèle et des couplages mis en évidence.

La simulation fluide permet d'obtenir la pression statique de l'écoulement. Le couplage aéro-chimique à l'interface est obtenu grâce à une loi de Henry en considérant la pression statique de l'écoulement (partie 4.4.1). Le modèle mécanistique est utilisé pour modéliser le processus d'oxydation. Enfin, le couplage chimico-mécanique est obtenu par le réseau de neurones (PINN 3) (partie 5.2.2).

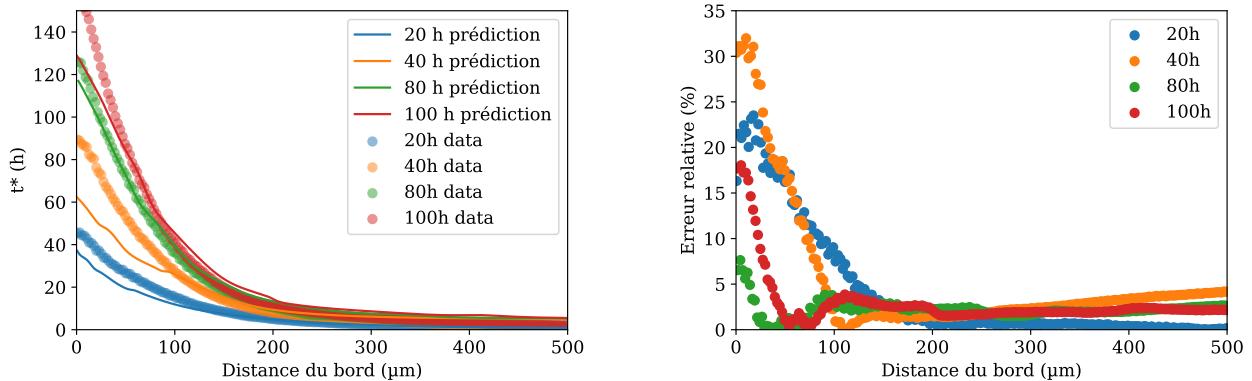
L'objectif de cette prédiction est de reproduire un profil de temps équivalent t^* à plusieurs durées de vieillissement pour des échantillons vieillis en soufflerie à une température et pression données. La figure 5.11a montre les profils mesurés et prédits, de temps équivalents t^* . Chaque couleur correspond à un temps de vieillissement donné.

La figure 5.11a montre une bonne prédiction avec des profils décroissants en espace et croissants en temps. Globalement, le paramètre expérimental t^* est sous-estimé.

Plus précisément, la figure 5.11b montre l'erreur relative (équation 5.20) en fonction de la profondeur et pour chaque durée de vieillissement.

$$\text{Erreur relative} = \frac{|t_{pred}^* - t_{mes}^*|}{t_{mes}^*|_{x=0\mu\text{m}}} \quad (5.20)$$

L'erreur est inférieure à 30 % dans tous les cas et devient inférieure à 5 % après 100 μm . Le tableau 5.6 résume les erreurs moyennes dans la couche oxydée ainsi que l'erreur maximale pour chaque profil. L'erreur moyenne est inférieure à 10 % dans tous les profils.



(a) Prédiction des profils de changement de couleur (b) Erreur relative sur la prédiction du profil de pour des échantillons vieillis en soufflerie.

Figure 5.11 – Prédiction et erreur de profils de temps équivalent d'échantillons vieillis en soufflerie.

| Temps de vieillissement | Erreur relative moyenne | Maximum erreur relative |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 20h | 9% | 23% |
| 40h | 9% | 32% |
| 80h | 2% | 8% |
| 100h | 4% | 18% |

Tableau 5.6 – Erreurs des prédictions. À noter que l'erreur relative est moyennée seulement dans la couche oxydée (jusqu'à 200 μm).

Ces valeurs d'erreur montrent une bonne prédiction puisque l'erreur est due à plusieurs facteurs :

- ▷ La mesure expérimentale.
- ▷ La condition aux limites d'oxygène.
- ▷ Le couplage chimico-mécanique.

Cette prédiction est obtenue sur le temps équivalent t^* . Le réseau de neurones a été entraîné sur cette quantité étant donné le plus grand nombre de données disponibles. En utilisant les corrélations établies dans la calibration de la méthode colorimétrique liant le temps équivalent et les propriétés mécaniques (équation 3.10 et 3.11), il est alors possible de faire une prédiction du module d'indentation *EIT*. La figure 5.12 montre la prédiction du module d'indentation *EIT* via les corrélations et le réseau de neurones. Les prédictions pour quatre temps de vieillissement en soufflerie sont faites. Les points sont les données expérimentales avec les barres de variabilité. Comme avec le temps équivalent, les prédictions sont cohérentes et correctes à des profondeurs supérieures à 30 μm. Proche de l'interface l'erreur relative est de l'ordre de 20 %. Cette erreur est expliquée par l'incertitude de mesure sur l'indentation et la couleur : une augmentation de l'erreur avec la méthode colorimétrique a été mise en évidence partie 3.3.3.2. L'erreur relative moyenne au delà d'une profondeur de 30 μm est inférieure à 4 % dans tous les cas. Cette faible erreur valide l'utilisation du modèle pour prédire des propriétés mécaniques d'échantillons vieillis en soufflerie.

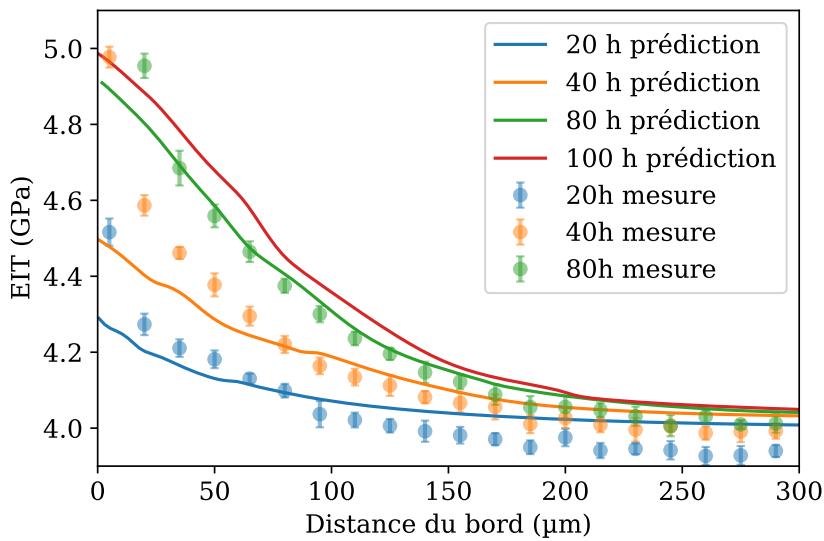


Figure 5.12 – Prédiction des profils de module d'indentation EIT.

La figure 5.12 montre donc que la mesure de couleur permet d'entraîner un réseau de neurones afin de coupler les modifications chimiques aux changements de couleur. Les calibrations utilisées dans la méthode expérimentale de la couleur traduisent ce changement de couleur en une propriété mécanique, ici le module élastique d'indentation. Ainsi, la méthode colorimétrique, la condition aux limites dans le cas d'un écoulement et la modélisation sont validées.

Bilan

Ce chapitre a permis de finaliser toutes les briques de modélisation nécessaires à la construction de notre modèle aéro-thermo-chimico-mécanique.

En particulier, le temps de calcul du modèle mécanistique a été réduit par l'utilisation d'un maillage à pas d'espace à grandissement géométrique et d'un changement de variable. Le couplage chimico-mécanique a été étudié à travers différents réseaux de neurones. Le réseau de neurones informé par la physique PINN 3 est le plus performant pour prédire le temps équivalent à partir des espèces chimiques calculées par le modèle mécanistique. La combinaison du modèle mécanistique avec ce réseau de neurones nous a permis d'identifier une condition aux limites en oxygène pour des échantillons vieillis en soufflerie et de prédire les propriétés mécaniques de ces mêmes échantillons. L'identification de la condition aux limites peut être plus précise en augmentant le nombre de données expérimentales pour l'entraînement du réseau de neurones.

Conclusions et perspectives

Ce dernier chapitre dresse un bilan des travaux présentés dans ce manuscrit. Un résumé des techniques expérimentales utilisées, sur la veine d'essai en soufflerie et la méthode colorimétrique est proposé. Aussi, les choix et développements concernant la mise en place d'un modèle sont rappelés. Enfin, les principaux résultats issus des analyses expérimentales sont résumés. Dans un second temps, des perspectives concernant ce travail et plus largement sur les pistes de recherche concernant le couplage chimico-mécanique et les vieillissements réalistes sont énoncées.

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 6.1 Conclusion générale | 146 |
| 6.2 Perspectives | 148 |

6.1 Conclusion générale

Les composites à matrice organique (CMO), constitués de fibres de carbone intégrées dans une résine polymère, sont de plus en plus utilisés dans l'aéronautique en raison de leur légèreté et de leurs excellentes propriétés mécaniques. Leur déploiement dans des zones exposées à des conditions environnementales sévères, telles que les écoulements chauds et rapides dans les moteurs d'avion, soulève des questions sur leur durabilité à long terme. L'étude bibliographique a montré que les études de vieillissement traditionnelles, réalisées en four à air calme, ne tiennent pas compte de l'influence potentielle de l'écoulement sur le processus de thermo-oxydation. Il était donc crucial de comprendre comment un écoulement affecte le vieillissement des polymères et quels sont les couplages physiques activés dans un environnement d'usage réaliste.

Pour répondre à cette question, une démarche alliant une étude expérimentale et une modélisation a été mise en place. La démarche, les méthodes utilisées et les principaux résultats sont résumés dans le schéma 6.1.

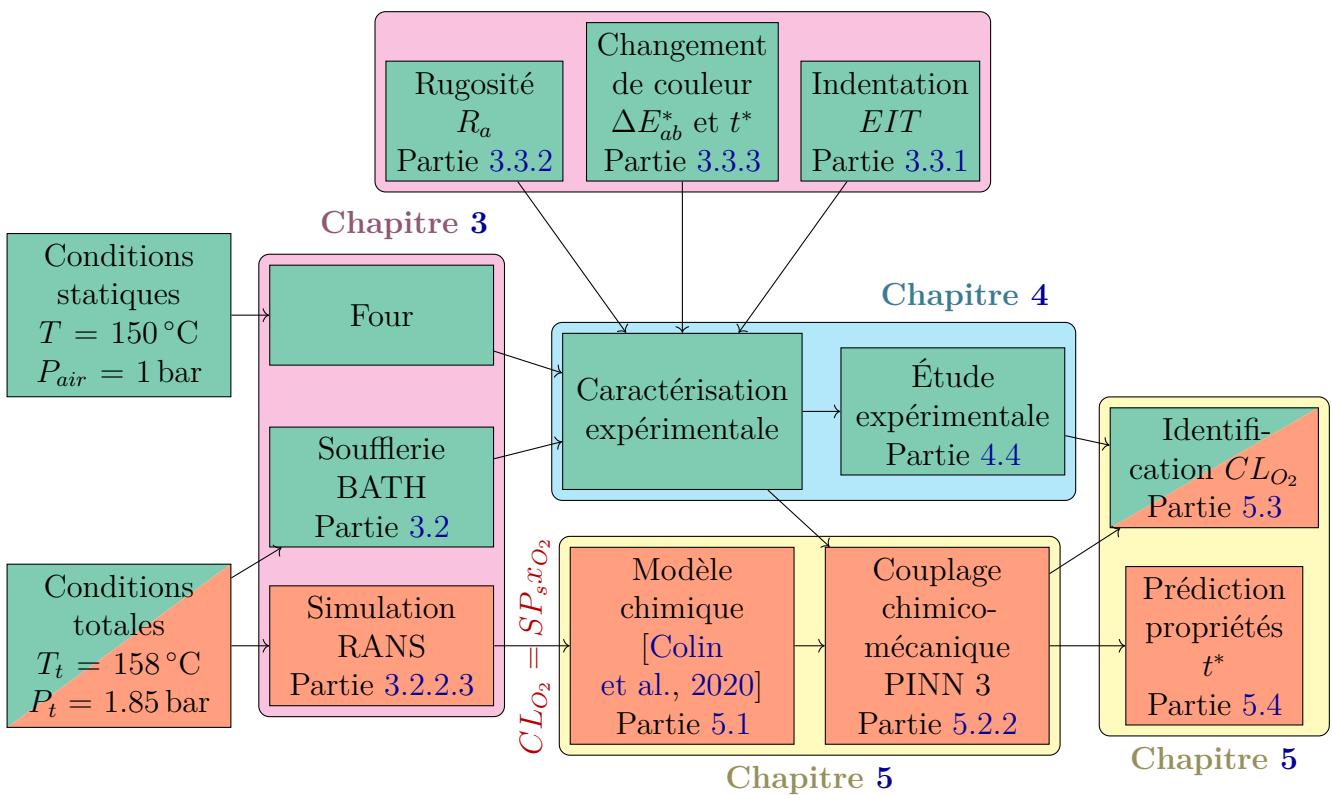


Figure 6.1 – Schématisation de la démarche de la thèse, des conclusions et des solutions apportées. Ce schéma est proche de la figure 1.3, enrichi des choix et résultats importants. En orange, les blocs liés à la modélisation et en vert, les blocs liés à l'expérimental.

Une stratégie expérimentale innovante a été mise en œuvre en utilisant une veine d'essai de soufflerie spécifique conçue et fabriquée pour reproduire fidèlement les conditions aérothermiques des moteurs d'avion. Cet environnement réaliste de vieillissement a permis de comparer des échantillons de polymère et de composite vieillis en four et d'autres en soufflerie dans des conditions aussi proches que possible. La caractérisation détaillée de l'écoulement a été réalisée grâce à des mesures de température et de pression, validant une simulation numérique (RANS)

pour obtenir les champs de pression et de température en tout point. Parallèlement, plusieurs techniques de caractérisation de la thermo-oxydation ont été déployées. En plus des méthodes conventionnelles comme l'indentation pour mesurer le module élastique, une méthode originale basée sur la mesure du changement de couleur des échantillons a été développée. Cette approche, validée par des mesures d'indentation, offre une meilleure résolution spatiale, ne nécessite pas de préparation de surface et s'applique également aux matériaux composites. Sa limitation principale est la diffusion de la lumière dans l'épaisseur qui lisse les variations de couleur.

La comparaison des échantillons de polymère et de composite ainsi caractérisés a mis en évidence une accélération du vieillissement pour ceux vieillis en soufflerie. Cette accélération est due à la pression statique de l'écoulement plus élevée que la pression des vieillissements en four. Ainsi, une loi d'équivalence pression-température-temps a été établie pour les vieillissements en soufflerie. De plus, dans le cas d'un vieillissement en soufflerie, la condition aux limites en oxygène peut s'écrire avec une loi de Henry, en considérant la pression statique de l'écoulement. Les couches limites aérodynamique et massique n'ont pas d'influence sur le vieillissement car les mesures de rugosité ont permis d'écartier l'hypothèse d'une érosion ou d'une ablation de surface et il a été montré que le transfert de masse est négligeable.

À partir des résultats expérimentaux et afin de mieux comprendre et prédire les phénomènes observés, une modélisation aéro-thermo-chimico-mécanique a été développée. Ce modèle incorpore les simulations de l'écoulement (RANS) pour estimer la pression statique à l'interface, influençant ainsi la concentration d'oxygène selon la loi de Henry qui sert de couplage aéro-thermo-chimique. Le modèle mécanistique a été utilisé pour décrire les réactions chimiques de thermo-oxydation au sein du polymère. Pour relier les modifications chimiques aux variations des propriétés mécaniques, un réseau de neurones informé par la physique a été utilisé. Cette méthode a permis de modéliser le couplage chimico-mécanique de manière précise sans recourir à des hypothèses restrictives sur la forme mathématique des relations. La modélisation a été validée par la prédiction réussie des propriétés mécaniques des échantillons vieillis en soufflerie, confirmant ainsi la validité de notre approche et la cohérence des conclusions expérimentales. Des limitations sont apparues lors de l'identification de la condition aux limites avec la modélisation en raison d'une trop faible diversité de condition aux limites dans les données d'entraînement du réseau de neurones. Les erreurs de modélisation sont dues à la fois au modèle mais aussi aux incertitudes expérimentales puisque les valeurs des paramètres du modèle sont toutes basées sur des expériences. Donc l'incertitude expérimentale est double : sur l'optimisation des paramètres et sur la validation.

En synthèse, cette thèse a démontré que l'écoulement a un impact significatif sur le vieillissement thermo-oxydant des polymères, principalement en augmentant la quantité d'oxygène à l'interface, ce qui accélère le processus de dégradation. Les techniques expérimentales développées ont permis de caractériser avec précision cet effet, tandis que la modélisation a offert une compréhension approfondie des couplages entre les phénomènes aérodynamiques, thermiques, chimiques et mécaniques. Ces résultats contribuent à une meilleure prévision de la durée de vie des pièces en composite exposées à des environnements aérothermiques sévères, ce qui est crucial pour la fiabilité et la sécurité dans le domaine aéronautique.

6.2 Perspectives

Plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés pour approfondir cette étude. Tout d'abord, il serait pertinent d'approfondir la méthode basée sur la mesure du changement de couleur pour estimer les propriétés mécaniques des composites à partir d'une simple mesure de couleur. Cette approche non destructive pourrait offrir une estimation rapide et précise de l'état du matériau et de ses propriétés, facilitant ainsi le suivi en temps réel de sa dégradation. Également, les mesures spectrométriques peuvent être utilisées afin de choisir les longueurs d'onde utilisées dans l'éclairage des échantillons afin d'augmenter la sensibilité de la mesure à l'avancement de l'oxydation souhaité.

De plus, l'exploration de types d'écoulements différents, tels que l'impact de jets, des écoulements supersoniques avec la présence de choc ou à des pressions plus élevées, permettrait d'étudier l'influence de configurations aérodynamiques plus complexes sur le processus de vieillissement. Ces conditions pourraient mieux représenter les sollicitations réelles subies par les matériaux en service. Également, des essais plus longs pourraient être faits en soufflerie et avec des interruptions plus fréquentes en four pourraient permettre de mieux comprendre et suivre l'évolution et le développement des fissures dans le matériau.

Par ailleurs, la mise en place de cycles de vieillissement reproduisant les conditions de fonctionnement réelles des moteurs d'avion contribuerait à une meilleure compréhension de la fatigue des matériaux. Cette approche cyclique permettrait d'étudier l'impact des variations répétées de température et de pression sur la propagation des fissures des composites, offrant ainsi des données essentielles pour la prédiction de la durée de vie des composants.

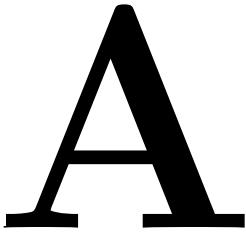
Sur le plan de la modélisation, tout d'abord, un meilleur entraînement du réseau de neurones est possible en ayant un set d'entraînement plus variés. En particulier, dans ces travaux des vieillissements sous des conditions aux limites plus larges et plus nombreuses devraient être faits pour améliorer la qualité globale du modèle. Une dizaine de conditions aux limites, avec différents temps de vieillissement (entre 20 h et 200 h), allant d'un vieillissement sous pression atmosphérique jusqu'à un vieillissement sous 3 bar d'oxygène serait idéal. Pour parfaire la modélisation, une meilleure compréhension de la physique, du lien entre les modifications chimiques et propriétés mécaniques semblent essentiels. Cette compréhension pourrait passer par des essais de spectrométrie FTIR en vis à vis d'essais mécaniques (indentation ou DMA) afin de mieux comprendre le phénomène d'anti-plastification et donc le couplage chimico-mécanique.

Le développement d'outils plus efficaces et précis est un enjeu majeur. L'élaboration d'un modèle réduit, notamment par l'utilisation de réseaux de neurones informés par la physique, entraînés à approximer rapidement les équations de la cinétique chimique ([Colin et al., 2020]), pourrait considérablement accélérer les simulations tout en conservant une haute fidélité des résultats. Cette approche permettrait de capturer les phénomènes essentiels avec un coût de calcul réduit.

L'intégration de méthodes de *Sparse Identification* pour les systèmes dynamiques non linéaires (SINDy), entre les concentrations issues du modèle mécanistique et les mesures expérimentales, pourrait fournir un couplage chimico-mécanique plus fiable et peut être même aider à comprendre la physique en mettant les termes physiques importants en valeur.

L'application de ces modèles avancés à des échantillons de composite ouvrirait la voie à des prédictions précises des propriétés mécaniques en fonction du temps et de l'espace. Cette capacité de prévision est essentielle pour le dimensionnement et l'optimisation des pièces industrielles en composite.

Ces perspectives associent des avancées expérimentales et numériques pour mieux comprendre le vieillissement des composites dans des conditions réelles. Elles visent à créer des outils fiables pour concevoir et évaluer les matériaux, répondant ainsi aux besoins actuels de l'industrie aéronautique en termes de performance et de sécurité.



Application numérique du modèle mécanistique après changement de variable

Cette annexe présente une application numérique des constantes du système de cinétique chimique (voir partie 5.1) avec les paramètres calculés à 120 °C pour le polymère DGEBF-CAF, étudié ici. L'idée est d'évaluer la pertinence du changement de variable sur la raideur du système.

En définissant, une quantité ρ_{stiff} caractérisant la raideur du système à partir des constantes de cinétique chimique, il est possible d'évaluer la pertinence du changement de variable :

$$\rho_{stiff} = \frac{\max_i(k_i)}{\min_i(k_i)}$$

Les valeurs numériques avant le changement de variable donnent $\rho_{stiff} \approx 2 \times 10^{16}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[POOH]}{dt} = -8.0 \cdot 10^{-5}[POOH] - 4.2 \cdot 10^{-3}[POOH]^2 + 2.5 \cdot 10^{-1}[PO_2^\bullet][PH] \\ \quad + 1.5 \cdot 10^{11}[P^\bullet][PO_2^\bullet] \\ \frac{d[P^\bullet]}{dt} = 1.6 \cdot 10^{-4}[POOH] + 2.1 \cdot 10^{-3}[POOH]^2 - 1 \cdot 10^8[P^\bullet][O_2] + 2.5 \cdot 10^{-1}[PO_2^\bullet][PH] \\ \quad - 1.6 \cdot 10^{12}[P^\bullet]^2 - 3.0 \cdot 10^{11}[P^\bullet][PO_2^\bullet] \\ \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = 2.1 \cdot 10^{-3}[POOH]^2 + 1 \cdot 10^8[P^\bullet][O_2] - 2.5 \cdot 10^{-1}[PO_2^\bullet][PH] \\ \quad - 3 \cdot 10^{11}[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 1.5 \cdot 10^5[PO_2^\bullet]^2 \\ \frac{d[PH]}{dt} = -2.1 \cdot 10^{-4}[POOH] - 3.4 \cdot 10^{-3}[POOH]^2 - 2.5 \cdot 10^{-1}[PO_2^\bullet][PH] \\ \frac{d[O_2]}{dt} = 1.0 \cdot 10^{-12} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - 1.0 \cdot 10^8[P^\bullet][O_2] + 7.7 \cdot 10^4[PO_2^\bullet]^2 \end{array} \right.$$

Après le changement de variable, les valeurs numériques deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[POOH]_r}{dt} = -1.3 \cdot 10^{-3}[POOH]_r - 3.4 \cdot 10^{-4}[POOH]_r^2 + 2.5 \cdot 10^{-1}[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad + 1.5 \cdot 10^{-4}[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r \\ \frac{d[P^\bullet]_r}{dt} = 7.6 \cdot 10^6[POOH]_r + 8.0 \cdot 10^6[POOH]_r^2 - 1.0 \cdot 10^8[P^\bullet]_r[O_2] + 1.0 \cdot 10^8[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad - 2.7[P^\bullet]_r^2 - 1.4 \cdot 10^7[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r \\ \frac{d[PO_2^\bullet]_r}{dt} = 2.9 \cdot 10^{-1}[POOH]_r^2 + 3.6[P^\bullet]_r[O_2] - 3.6 \cdot [PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \quad - 5.1 \cdot 10^{-1}[P^\bullet]_r[PO_2^\bullet]_r - 7.2[PO_2^\bullet]_r^2 \\ \frac{d[PH]_r}{dt} = -1.1 \cdot 10^{-6}[POOH]_r - 1.5 \cdot 10^{-6}[POOH]_r^2 - 1.2 \cdot 10^{-5}[PO_2^\bullet]_r[PH]_r \\ \frac{d[O_2]}{dt} = 1.0 \cdot 10^{-12} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - 1.7 \cdot 10^{-4}[P^\bullet]_r[O_2] + 1.7 \cdot 10^{-4}[PO_2^\bullet]_r^2 \end{array} \right.$$

La quantité caractéristique de la raideur devient $\rho_{stiff} \approx 1 \times 10^{14}$, soit une réduction de deux ordres de grandeur.

En calculant ce même ratio pour chacune des équations, les écarts sur les constantes de temps de chaque équation est diminué. Sur l'équation régissant la cinétique des alkyles $[P^\bullet]$, ce ratio passe de $\rho_{stiff_{[P^\bullet]}} \approx 1 \times 10^{16}$ à $\rho_{stiff_{[P^\bullet]}} \approx 3.7 \times 10^7$.

Ainsi, pour chaque équation, les temps caractéristiques des différents termes sont plus proches réduisant la raideur du système et améliorant la stabilité numérique de la résolution.

Évaluation l'apprentissage de l'équation de réaction de temps équivalent par PINN 3

Pour rappel, l'équation de réaction de temps équivalent t^* utilisée dans l'apprentissage du réseau PINN 3 est donnée par :

$$\frac{dt^*}{dt} - R = 0 \quad (B.1)$$

$$R = C_1[P^\bullet]^2 + C_2[P^\bullet][PO_2^\bullet] + C_3[PO_2^\bullet]^2 + C_4[POOH] + C_5[POOH]^2$$

où les C_i sont des coefficients appris lors de l'apprentissage du réseau PINN 3. Une fois les coefficients de l'équation 5.14 identifiés lors de la phase d'entraînement, l'équation B.2 est obtenue.

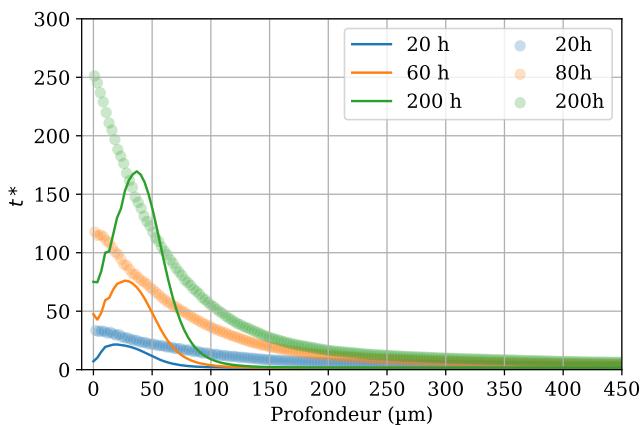
$$\frac{dt^*}{dt} = 1.30 \times 10^{-3}[P^\bullet]^2 - 2.05[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 3.62 \times 10^{-1}[PO_2^\bullet]^2 + 5.06 \times 10^{-1}[POOH] + 8.43 \times 10^{-2}[POOH]^2 \quad (B.2)$$

Cette équation permet de prédire les variations de temps équivalent t^* et de propriété mécanique. La solution de cette équation est représentée sur les figures B.1a et B.1b pour des échantillons vieillis sous air ou sous pression d'oxygène en four. Sur ces figures, les lignes continues et les points représentent respectivement les prédictions et les données expérimentales.

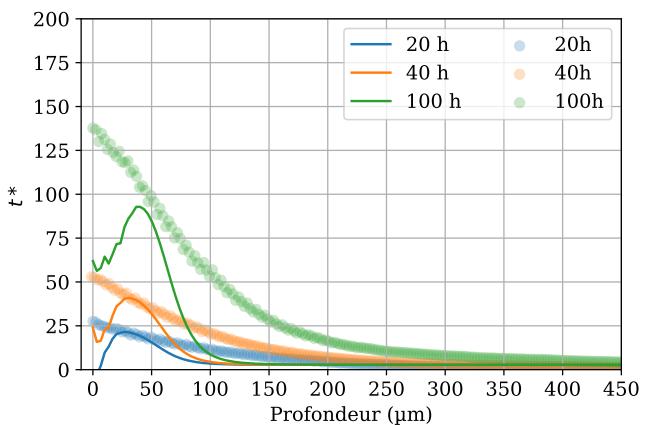
Dans les deux cas, les prédictions à partir de l'équation B.2 sont très mauvaises bien que la forme du profil soit rationnelle. L'équation d'évolution du temps équivalent t^* en fonction du temps, dont les coefficients ont été appris ne permet pas d'obtenir un couplage chimico-mécanique précis. Cela est dû soit à une équation incomplète, soit une optimisation non aboutie.

Malgré tout, l'ajout de cette équation dans la fonction de perte du réseau permet d'obtenir des profils plus lisses et monotones.

Une autre approche aurait pu être de résoudre cette équation et entraîner un réseau de neurones sur l'erreur entre la prédiction avec cette équation et les données expérimentales. La somme entre la solution de l'équation et l'erreur prédite par le réseau de neurones aurait été la solution.



(a) *Prédiction sur des échantillons vieillis sous air ($P_{O_2} = 0.21$ bar).*



(b) *Prédiction sur des échantillons vieillis sous pression d'oxygène ($P_{O_2} = 0.445$ bar).*

Figure B.1 – *Prédiction des variations de couleur à partir de l'équation obtenue après apprentissage du réseau de neurones.*

Ce résultat montre deux points essentiels concernant les réseaux de neurones informés par la physique :

- ▷ contrairement aux méthodes numériques classiques, il n'est pas nécessaire de connaître tous les coefficients des équations. Ces derniers peuvent être optimisés et identifiés lors de l'apprentissage.
- ▷ même si l'équation ajoutée dans la fonction de perte *Loss* ne décrit pas correctement la physique, elle aide à l'apprentissage du réseau.

Bibliographie

- Allen, N. S., Edge, M., and Hussain, S. (2022).** Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilisation. *Polymer Degradation and Stability*, 201 :109977. (cf. page 25, 26, 78)
- Arora, G. and Pathak, H. (2021).** Nanoindentation characterization of polymer nanocomposites for elastic and viscoelastic properties: Experimental and mathematical approach. *Composites Part C : Open Access*, 4 :100103. (cf. page 98)
- Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J., and De Bruijn, J. (1994).** Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science*, 29(3) :569–583. (cf. page 16, 22, 23, 31, 46, 48)
- Behera, D., Roy, P., Madenci, E., and Oterkus, S. (2021).** Prediction of thermal oxidation damage in polymers by using peridynamics. In *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, volume 2021-June, pages 1457–1463. (cf. page 39)
- Beurle, D., André, M., Nackenhorst, U., and Desmorat, R. (2020).** Micromechanically motivated model for oxidation ageing of elastomers. In *Wriggers, P., Allix, O., and Weißenfels, C.*, editors, *Virtual Design and Validation*, pages 271–290. Springer International Publishing. (cf. page 51)
- Bolland, J. L. and Gee, G. (1946).** Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. iii. thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transactions of the Faraday Society*, 42 :244–252. (cf. page 39)
- Bowles, K. J., Jayne, D., Leonhardt, T. A., and Bors, D. (1994).** Thermal stability relationships between pmr-15 resin and its composites. Technical report. (cf. page 29)
- Bowles, K. J., Jayne, D., and Leonhardt, T. A. (1993).** Isothermal aging effects on pmr-15 resin. Technical report. (cf. page 28)
- Buch, X. and Shanahan, M. E. R. (2000).** Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3) :403–411. (cf. page 29)
- Celina, M., Wise, J., Ottesen, D. K., Gillen, K. T., and Clough, R. L. (1998).** Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 60(2) :493–504. (cf. page 49, 72)
- Celina, M., Linde, E., Brunson, D., Quintana, A., and Giron, N. (2019).** Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments. *Polymer Degradation and Stability*, 166 :353–378. (cf. page 82)

- Celina, M. C.. (2013).** Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12) :2419–2429. (cf. page 2, 27, 28, 34, 35, 36, 38, 49, 85, 88)
- Celina, M. C., Dayile, A. R., and Quintana, A. (2013).** A perspective on the inherent oxidation sensitivity of epoxy materials. *Polymer*, 54(13) :3290–3296. (cf. page 82)
- Celina, M. C., Linde, E., and Martinez, E. (2021).** Carbonyl identification and quantification uncertainties for oxidative polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 188 : 109550. (cf. page 24, 29, 31)
- Cengel, Y. A.. (2007).** Heat and mass transfer: A practical approach. McGraw-Hill. (cf. page 13)
- Chassaing, P.. (2000).** Turbulence en mécanique des fluides, Analyse du phénomène dans une perspective de modélisation à l'usage de l'ingénieur. Cépaduès-Editions. (cf. page 15)
- Chilton, T. H. and Colburn, A. P. (1934).** Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(11) : 1183–1187. (cf. page 15, 114)
- Chocinski-Arnault, L., Olivier, L., and Lafarie-Frenot, M. C. (2009).** Effects of thermal oxidation on an epoxy-amine thermoset studied by mechanical spectroscopy. *Materials Science and Engineering : A*, 521-522 :287–290. (cf. page 29)
- Colin, X. and Verdu, J. (2005).** Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Composites Science and Technology*, 65(3-4) :411–419. (cf. page 29, 42, 44, 47, 48, 96)
- Colin, X., Marais, C., and Verdu, J. (2001).** A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy. *Polymer Testing*, 20(7) :795–803. (cf. page 22, 29, 42, 46, 100)
- Colin, X., Audouin, L., and Verdu, J. (2004).** Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2) :309–321. (cf. page 45)
- Colin, X., Essatbi, F., Delozanne, J., and Moreau, G. (2020).** Towards a general kinetic model for the thermal oxidation of epoxy-diamine networks. effect of the molecular mobility around the glass transition temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 181(109314). (cf. page 31, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 48, 55, 115, 120, 123, 128, 131, 142, 146, 148)
- Colin, X.. (2000).** Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques. Theses, Arts et Métiers ParisTech. (cf. page 16, 39, 46)

- Colin, X. and Verdu, J. (2012).** Mechanisms and kinetics of organic matrix thermal oxidation. In **Pochiraju, K. V., Tandon, G. P., and Schoeppner, G. A., editors, Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites**, pages 311–344. Springer US. (cf. page 20, 21, 40)
- Colin, X., Essatbi, F., Delozanne, J., and Moreau, G. (2021).** A new analytical model for predicting the thermal oxidation kinetics of composite organic matrices. application to diamine cross-linked epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 186 :109513. (cf. page 34, 36, 38, 42, 43, 44, 46)
- Courvoisier, E.. (2017).** Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau. Theses, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM. (cf. page 22)
- Cybenko, G.. (1989).** Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of Control, Signals and Systems*, 2(4) :303–314. (cf. page 128)
- Dao, B., Hodgkin, J., Krstina, J., Mardel, J., and Tian, W. (2006).** Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. ii. chemistry of thermal aging in a structural composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4) :3221–3232. (cf. page 34)
- Decelle, J., Huet, N., and Bellenger, V. (2003).** Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. *Polymer Degradation and Stability*, 81(2) :239–248. (cf. page 48)
- Delannoy, R., Quélenne, B., Tognetti, V., Delbreilh, L., Delpouve, N., and Richaud, E. (2023).** Glass and sub-glass relaxation changes induced by thermal ageing of epoxy-amine polymer networks - a dma study. *Polymer Degradation and Stability*, 216 :110487. (cf. page 22)
- denToonder, J., Govaert, L., Melick, H., Engels, T., Van Breemen, L., Pelletier, C., and Meijer, H. (2006).** Indentation: the experimenter's holy grail for small-scale polymer characterization? In *Proceedings of the 13th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Kerkrade, The Netherlands*, pages 175–178. (cf. page 98)
- DiMarzio, E.. (1964).** On the second-order transition of a rubber. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 68(6) :611. (cf. page 21)
- Doblies, A., Boll, B., and Fiedler, B. (2019).** Prediction of thermal exposure and mechanical behavior of epoxy resin using artificial neural networks and fourier transform infrared spectroscopy. *Polymers*, 11(2). (cf. page 29, 48, 51)
- Doriat, A., Gigliotti, M., Beringhier, M., Lalizel, G., Dorignac, E., Berterretche, P., and Minervino, M. (2024).** Assessment of a color measurement-based method for the characterization of polymer thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, page 110950. (cf. page 78, 79, 83)
- Down, J. L.. (1986).** The yellowing of epoxy resin adhesives: Report on high-intensity light aging. *Studies in Conservation*, 31(4) :159–170. (cf. page 23, 29, 98)

- Eibl, S.. (2017).** Comparison of surface and bulk analytical techniques for the distinct quantification of a moderate thermal pre-load on a carbon fibre reinforced plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 135 :31–42. (cf. page 48, 49, 125)
- El-Mazry, C., Hassine, M. B., Correc, O., and Colin, X. (2013).** Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1) :22–36. (cf. page 31, 42, 44, 123)
- Enders, A. A., North, N. M., Fensore, C. M., Velez-Alvarez, J., and Allen, H. C. (2021).** Functional group identification for ftir spectra using image-based machine learning models. *Anal. Chem.*, 93(28) :9711–9718. (cf. page 51)
- Ernault, E., Dirrenberger, J., Richaud, E., and Fayolle, B. (2019).** Prediction of stress induced by heterogeneous oxidation: Case of epoxy/amine networks. *Polymer Degradation and Stability*, 162 :112–121. (cf. page 31, 44, 45, 125)
- Ernault, E., Richaud, E., and Fayolle, B. (2017a).** Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes. *Polymer Degradation and Stability*, 138 :82–90. (cf. page 21, 29, 35)
- Ernault, E., Richaud, E., and Fayolle, B. (2017b).** Origin of epoxies embrittlement during oxidative ageing. *Polymer Testing*, 63 :448–454. (cf. page 20, 23)
- Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L., and Verdu, J. (2007).** Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(2) :231–238. (cf. page 23, 48, 125)
- Fayolle, B. and Verdu, J. (2005).** Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques De L'ingénieur Plastiques Et Composites*, base documentaire : TIP100WEB(ref. article : am3150). (cf. page 17)
- Ghaderi, A., Morovati, V., Chen, Y., and Dargazany, R. (2022).** A physics-informed multi-agents model to predict thermo-oxidative/hydrolytic aging of elastomers. *International Journal of Mechanical Sciences*, 223 :107236. (cf. page 48, 51, 52)
- Ghojogh, B., Ghodsi, A., Karray, F., and Crowley, M. (2021).** Kkt conditions, first-order and second-order optimization, and distributed optimization: tutorial and survey. *Arxiv Preprint Arxiv* :2110.01858. (cf. page 130)
- Gigliotti, M., Minervino, M., and Lafarie-Frenot, M. C. (2016a).** Assessment of thermo-oxidative induced chemical strain by inverse analysis of shrinkage profiles in unidirectional composites. *Composite Structures*, 157 :320–336. (cf. page 28, 30)
- Gigliotti, M., Minervino, M., Lafarie-Frenot, M. C., and Grandidier, J. C. (2016b).** Effect of thermo-oxidation on the local mechanical behaviour of epoxy polymer materials for high temperature applications. *Mechanics of Materials*, 101 :118–135. (cf. page 39, 48, 50, 51, 72)

- Gijsman, P., Dong, W. F., Quintana, A., and Celina, M. (2016).** Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 130(WOS :000380972400010) :83–96. (cf. page 82)
- Gilbert, D. G., Ashby, M. F., and Beaumont, P. W. R. (1986).** Modulus-maps for amorphous polymers. *Journal of Materials Science*, 21(9) :3194–3210. (cf. page 21)
- Gillen, K. T., Bernstein, R., and Celina, M. (2015).** Challenges of accelerated aging techniques for elastomer lifetime predictions. *Rubber Chemistry and Technology*, 88 (WOS :000351648800001) :1–27. (cf. page 82)
- Grandidier, J. C., Olivier, L., Lafarie-Frenot, M. C., and Gigliotti, M. (2015).** Modeling the pressure dependent solubility in a thermoset resin for simulating pressure accelerated thermo-oxidation tests. *Mechanics of Materials*, 84(WOS :000352751400004) :44–54. (cf. page 16, 30, 38, 44, 72)
- Hao, P., Spronk, S. W. F., Van Paepegem, W., and Gilabert, F. A. (2022).** Hydraulic-based testing and material modelling to investigate uniaxial compression of thermoset and thermoplastic polymers in quasistatic-to-dynamic regime. *Materials and Design*, 224 :111367. (cf. page 56)
- Houghton, E. L. and Carpenter, P. W. (2003).** Aerodynamics for engineering students. Elsevier. (cf. page 15)
- Humeau, C., Davies, P., and Jacquemin, F. (2018).** An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress. *Composites Part a : Applied Science and Manufacturing*, 107 :94–104. (cf. page 28)
- Ishida, T., Richaud, E., Gervais, M., Gaudy, A., Kitagaki, R., Hagiwara, H., and Elakneswaran, Y. (2022).** Thermal aging of acrylic-urethane network: Kinetic modeling and end-of-life criteria combined with mechanical properties. *Progress in Organic Coatings*, 163 :106654. (cf. page 21, 22, 29, 48, 49, 50, 125)
- Ji, M., Colin, X., Liu, W., Chi, X., Chatenet, S., and Wei, W. (2024).** Comparison of the performances and aging mechanisms of xlpe and eva insulation during their thermal oxidative aging. *Polymer Degradation and Stability*, 222 :110699. (cf. page 31, 125)
- Kays, W. M., Crawford, M. E., and Weigand, B. (1980).** Convective heat and mass transfer. volume 4. McGraw-Hill New York. (cf. page 13)
- Kemari, Y., Mekhaldi, A., Teyssedre, G., and Teguay, M. (2019).** Correlations between structural changes and dielectric behavior of thermally aged XLPE. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 26(6) :1859–1866. (cf. page 24, 26)
- Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., and Prunier, V. (2006).** Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. part

- ii. low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7) :1598–1605. (cf. page 42)
- Klopffer, M. and Flaconnecche, B. (2001).** Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(3) :223–244. (cf. page 17)
- Kobayashi, Y. and Kobayashi, S. (2017).** Accelerated thermo-oxidative aging for carbon fiber reinforced polycyanate under high pressure atmosphere. *Advanced Composite Materials*, 26(5) :451–464. (cf. page 35)
- Kondepudi, D. and Prigogine, I. (2014).** Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. John Wiley & Sons. (cf. page 16)
- Konica, S. and Sain, T. (2020).** A thermodynamically consistent chemo-mechanically coupled large deformation model for polymer oxidation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 137 :103858. (cf. page 48, 50, 51)
- Konica, S. and Sain, T. (2021).** A reaction-driven evolving network theory coupled with phase-field fracture to model polymer oxidative aging. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 150 :104347. (cf. page 43, 48, 50, 51)
- Korcek, S., Chenier, J., Howard, J., and Ingold, K. (1972).** Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. xxi. activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon–hydrogen bond strengths. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(14) :2285–2297. (cf. page 45)
- Krauklis, A. E. and Echtermeyer, A. T. (2018).** Mechanism of yellowing: Carbonyl formation during hydrothermal aging in a common amine epoxy. *Polymers*, 10(9). (cf. page 23, 24, 26, 126)
- Lafarie-Frenot, M. C., Grandidier, J. C., Gigliotti, M., Olivier, L., Colin, X., Verdu, J., and Cinquin, J. (2010).** Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the comed program. *Polymer Degradation and Stability*, 95(WOS :000278750800010) :965–974. (cf. page 17, 28, 30, 49)
- Larché, J.-F., Bussière, P.-O., Thérias, S., and Gardette, J.-L. (2012).** Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 97(1) :25–34. (cf. page 48, 49)
- Le Huy, H. M., Bellenger, V., Verdu, J., and Paris, M. (1992).** Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. i–mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*, 35(1) :77–86. (cf. page 29)
- Li, K., Wang, K., Zhan, M.-s., and Xu, W. (2013).** The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured dgeba/tepa under accelerated thermo-oxidative aging. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11) :2340–2346. (cf. page 22, 29)

- Loubet, J. L., Georges, J. M., and Meille, G. (1985).** Vickers indentation curves of elastoplastic materials. *Astm Special Technical Publication*, pages 72–89. (cf. page 29)
- Mailhot, B., Bussière, P.-O., Rivaton, A., Morlat-Thérias, S., and Gardette, J.-L. (2004).** Depth profiling by afm nanoindentations and micro-ftir spectroscopy for the study of polymer ageing. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(2) :436–440. (cf. page 31, 72)
- Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Ouahioune, M., and Gardette, J.-L. (2005).** Study of the degradation of an epoxy/amine resin, 1. *Macromol. Chem. Phys.*, 206(5) :575–584. (cf. page 25, 26, 32, 78)
- McManus, H. L. and Cunningham, R. A. (1995).** Coupled materials and mechanics analyses of durability tests for high temperature polymer matrix composites. volume 1302, pages 1–17. (cf. page 38)
- Meador, M. A., Lowell, C. E., Cavano, P. J., and Herrera-Fierro, P. (1996).** On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides: I. effect of thermocycling on weight loss and crack formation. *High Performance Polymers*, 8(3) :363–379. (cf. page 28)
- Meng, F., Liu, L., Liu, E., Zheng, H., Liu, R., Cui, Y., and Wang, F. (2021).** Synergistic effects of fluid flow and hydrostatic pressure on the degradation of epoxy coating in the simulated deep-sea environment. *Progress in Organic Coatings*, 159 :106449. (cf. page 12)
- Minervino, M.. (2013).** Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques. Theses, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers. (cf. page 28, 38, 72, 101, 131, 133)
- Nguyen, S.-N., Truong-Quoc, C., Han, J.-W., Im, S., and Cho, M. (2021).** Neural network-based prediction of the long-term time-dependent mechanical behavior of laminated composite plates with arbitrary hygrothermal effects. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 35(10) :4643–4654. (cf. page 51)
- Ohlsson, M., Peterson, C., and Söderberg, B. (1993).** Neural networks for optimization problems with inequality constraints: the knapsack problem. *Neural Computation*, 5(2) :331–339. (cf. page 130)
- Okamba-Diogo, O., Richaud, E., Verdu, J., Fernagut, F., Guilment, J., and Fayolle, B. (2014).** Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 108 :123–132. (cf. page 24, 26, 32, 78)
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M. (1992).** Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6) :1564–1580. (cf. page 29, 74)
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M. (2004).** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1) :3–20. (cf. page 30, 72, 74, 75)

- Olivier, L., Ho, N. Q., Grandidier, J. C., and Lafarie-Frenot, M. C. (2008).** 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) :489–497. (cf. page 30, 38, 46, 48, 49, 72, 125, 126, 127, 133)
- Olivier, L., Baudet, C., Bertheau, D., Grandidier, J. C., and Lafarie-Frenot, M. C. (2009).** Development of experimental, theoretical and numerical tools for studying thermo-oxidation of cfrp composites. *Composites Part a : Applied Science and Manufacturing*, 40(8) : 1008–1016. (cf. page 46)
- Pecora, M., Smerdova, O., and Gigliotti, M. (2021).** Gradients of cyclic indentation mechanical properties in pr520 epoxy and its 3d carbon fiber composite induced by aging at 150 °c. *Polymer Degradation and Stability*, 193 :109720. (cf. page 30, 55, 56)
- Pecora, M., Smerdova, O., and Gigliotti, M. (2020).** In-situ characterization of the local mechanical behaviour of polymer matrix in 3d carbon fiber composites by cyclic indentation test. *Composite Structures*, 244 :112268. (cf. page 72)
- Pliquet, M., Rapeaux, M., Delange, F., Bourgogne, D., Gardette, J., Therias, S., and Bussiere, P. (2021).** Multiscale analysis of thermal degradation of polyamide 6, 6-influence of temperature on oxygen diffusion-limited oxidation profiles. *Polymer Degradation and Stability*, 192 :109695. (cf. page 23, 31)
- Pochiraju, K. V., Schoeppner, G. A., and Tandon, G. P. (2012).** Long-term durability of polymeric matrix composites. volume 9781441993083. Springer US. (cf. page 42)
- Popov, A. A., Krisyuk, B. E., and Zaikov, G. Y. (1980).** The effect of mechanical loads on the low temperature oxidation of polymers and the effect of ozone-oxygenous action on isotactic polypropylene. *Polymer Science U.s.s.r.*, 22(6) :1501–1507. (cf. page 35)
- Raissi, M., Perdikaris, P., and Karniadakis, G. E. (2019).** Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. *Journal of Computational Physics*, 378 :686–707. (cf. page 129, 132)
- Ramazzotti, A.. (2016).** Contribution au développement de méthodes numériques destinées à résoudre des problèmes couplés raides rencontrés en mécanique des matériaux. Theses, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers. (cf. page 122)
- Rasoldier, N., Colin, X., Verdu, J., Bocquet, M., Olivier, L., Chocinski-Arnault, L., and Lafarie-Frenot, M. C. (2008).** Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices. *Composites Part a : Applied Science and Manufacturing*, 39(9) :1522–1529. (cf. page 21, 22, 23, 48)
- Richaud, E.. (2020).** Physico-chemical approach of polymer chemical ageing: a short review. *Comptes Rendus. Mécanique*, 348(10-11) :785–795. (cf. page 21, 23)

- Rivaton, A., Moreau, L., and Gardette, J.-L. (1997).** Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths–i. identification of the photoproducts. *Polymer Degradation and Stability*, 58(3) :321–332. (cf. page 23, 24, 26, 32)
- Roberge, P. R., Klassen, R. D., and Haberecht, P. W. (2002).** Atmospheric corrosivity modeling – a review. *Materials & Design*, 23(3) :321–330. (cf. page 12)
- Rosu, D., Rosu, L., and Cascaval, C. N. (2009).** Ir-change and yellowing of polyurethane as a result of uv irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4) :591–596. (cf. page 26, 33)
- Roy, S., Vengadassalam, K., Wang, Y., Park, S., and Liechti, K. M. (2006).** Characterization and modeling of strain assisted diffusion in an epoxy adhesive layer. *International Journal of Solids and Structures*, 43(1) :27–52. (cf. page 35)
- Schlichting, H. and Gersten, K. (1979).** Boundary-layer theory 7th ed. In *Kestin J. Chs. 14 and 20*. McGraw-hill New York. (cf. page 14)
- Schoeppner, G., Tandon, G., and Pochiraju, K. (2008).** Predicting thermooxidative degradation and performance of high-temperature polymer matrix composites. In *Multiscale modeling and simulation of composite materials and structures*, pages 359–462. Springer. (cf. page 18, 22, 28, 34, 35)
- Shin, P.-S., Kim, J.-H., Park, H.-S., Baek, Y.-M., Lee, S.-I., DeVries, K. L., and Park, J.-M. (2020).** A review: Mechanical and interfacial properties of composites after diverse types of aging using micromechanical evaluation. *Fibers and Polymers*, 21(2) :225–237. (cf. page 2, 18, 19, 28, 100)
- Spencer, M., Fuchs, W., Ni, Y., Li, D., Pallaka, M. R., Arteaga, A., and Fifield, L. S. (2023).** Color as a tool for quantitative analysis of heterogeneous polymer degradation. *Materials Today Chemistry*, 29 :101417. (cf. page 33)
- Stickler, P. B. and Ramulu, M. (2001).** Investigation of mechanical behavior of transverse stitched t-joints with pr520 resin in flexure and tension. *Composite Structures*, 52(3) :307–314. (cf. page 56)
- Subramanian, A.. (2022).** Contribution to Aerothermal Study of a Film Cooling Geometric Design using ZnO Phosphorescence Thermography and Numerical Simulations. PhD thesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d’Aérotechique - Poitiers. (cf. page 57, 65)
- Suresh, B., Maruthamuthu, S., Khare, A., Palanisamy, N., Muralidharan, V., Raghunathan, R., Kannan, M., and Pandiyaraj, K. N. (2011).** Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene. *Journal of Polymer Research*, 18(6) :2175–2184. (cf. page 28, 100)

- Tandon, G. P. and Pochiraju, K. V. (2010).** Heterogeneous thermo-oxidative behavior of multidirectional laminated composites. *Journal of Composite Materials*, 45(4) :415–435. (cf. page 46)
- Tandon, G., Pochiraju, K., and Schoeppner, G. (2006).** Modeling of oxidative development in pmr-15 resin. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8) :1861–1869. (cf. page 16, 18, 39, 46)
- Tandon, G. P., Pochiraju, K., Beaumont, P. W. R., and Zweben, C. H. (2018).** Environmental durability of polymer matrix composites. In *Comprehensive Composite Materials II*, pages 131–158. Elsevier. (cf. page 34, 35)
- Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B., and Colin, X. (2013).** Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix. *Polymer Science Series A*, 55(10) :614–624. (cf. page 21, 22, 29, 48, 125)
- Tominaga, Y. and Shirzadi, M. (2023).** Influence of detailed air flow distribution on corrosion damage due to airborne sea salt adhesion in a large sports stadium: A cfd analysis. *Journal of Building Engineering*, 64 :105690. (cf. page 12)
- Tsotsis, T.. (2008).** Thermo-oxidative ageing of composite materials. *Ageing of Composites*, pages 130–159. (cf. page 35)
- Tsotsis, T. K., Keller, S., Lee, K., Bardis, J., and Bish, J. (2001).** Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature. *Composites Science and Technology*, 61(1) :75–86. (cf. page 2, 34, 35)
- Valenzuela, L. M., Knight, D. D., and Kohn, J. (2016).** Developing a suitable model for water uptake for biodegradable polymers using small training sets. *International Journal of Biomaterials*, 2016 :6273414. (cf. page 48, 51)
- Vedadi, A., Parvej, M. S., Wang, X., and Wang, Y. (2020).** Comparison of epoxy coating degradations under impingement flow and stationary immersion. In *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, volume 84508, page V003T03A021. American Society of Mechanical Engineers. (cf. page 12)
- Voyiadjis, G. Z., Samadi-Dooki, A., and Malekmotiei, L. (2017).** Nanoindentation of high performance semicrystalline polymers: A case study on peek. *Polymer Testing*, 61 :57–64. (cf. page 31)
- Wang, Y. and Bierwagen, G. P. (2009).** A new acceleration factor for the testing of corrosion protective coatings: flow-induced coating degradation. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(4) :429–436. (cf. page 12)
- Wang, Y., Han, X., Chang, C.-Y., Zha, D., Braga-Neto, U., and Hu, X. (2022).** Auto-pinn: understanding and optimizing physics-informed neural architecture. *Arxiv Preprint Arxiv* :2205.13748. (cf. page 132)

- Wang, Z., Xie, T., Ning, X., Liu, Y., and Wang, J. (2019).** Thermal degradation kinetics study of polyvinyl chloride (pvc) sheath for new and aged cables. *Waste Management*, 99 : 146–153. (cf. page 51)
- Wu, C., Meng, B. C., Tam, L.-h., and He, L. (2022).** Yellowing mechanisms of epoxy and vinyl ester resins under thermal, uv and natural aging conditions and protection methods. *Polymer Testing*, 114 :107708. (cf. page 23, 24, 26, 28, 32, 35)
- Yakimets, I., Lai, D., and Guigon, M. (2004).** Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, 86(1) :59–67. (cf. page 28)
- Yang, Y., Xian, G., Li, H., and Sui, L. (2015).** Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 118 :111–119. (cf. page 29)
- Zhang, C. Y., Zhang, Y. W., Zeng, K. Y., and Shen, L. (2006).** Characterization of mechanical properties of polymers by nanoindentation tests. *Philosophical Magazine*, 86(28) : 4487–4506. (cf. page 98)
- Zhang, F., Yang, R., and Lu, D. (2023).** Investigation of polymer aging mechanisms using molecular simulations: A review. *Polymers*, 15(8). (cf. page 19)
- Zhang, M., Sun, B., and Gu, B. (2016).** Accelerated thermal ageing of epoxy resin and 3-d carbon fiber/epoxy braided composites. *Composites Part a : Applied Science and Manufacturing*, 85 :163–171. (cf. page 27)
- Zhou, Q., Wang, Y., and Bierwagen, G. P. (2014).** Flow accelerated degradation of organic clear coat: The effect of fluid shear. *Electrochimica Acta*, 142 :25–33. (cf. page 12)

Résumé

Titre : Caractérisation des couplages aéro-thermo-mécaniques lors d'un vieillissement par thermo-oxydation de composites à matrice polymère soumis à un écoulement rapide et chauffé.

Les matériaux composites à matrice organique renforcés de fibres de carbone (CFRP) sont largement utilisés dans les structures aéronautiques froides. Dans les applications de moteurs aéronautiques, comme les aubes de FAN, ces matériaux peuvent être soumis à des conditions environnementales particulièrement sévères, avec des températures pouvant atteindre 120°C et une vitesse d'écoulement proche de Mach 1.

Il est bien établi que les polymères époxy sont sujets à des phénomènes de thermo-oxydation lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées. Ce phénomène implique la diffusion et la réaction de l'oxygène au sein du polymère, entraînant des changements de couleur, une antiplasticisation du matériau, une fragilisation. Jusqu'à présent, les essais de vieillissement ont été principalement effectués dans des fours à air statique, fournissant une compréhension détaillée du phénomène dans ces conditions. Cependant, l'impact de l'écoulement d'air sur la thermo-oxydation reste à explorer.

Cette étude vise ainsi à approfondir la compréhension du couplage entre l'écoulement d'air et la dégradation du matériau par thermo-oxydation.

Des échantillons ont été vieillis dans un four sous air à pression atmosphérique et dans la soufflerie BATH, adaptée pour ces essais et capable de générer un écoulement d'air à plus de 150 °C et Mach 1, reproduisant ainsi les conditions d'usage les plus sévères rencontrées dans des moteurs d'avion. Cette comparaison entre essai en four et soufflerie a montré une accélération du vieillissement en soufflerie.

Pour obtenir ce résultat, une technique expérimentale basée sur le changement de couleur induit par l'oxydation a été développée et utilisée. Cette technique a été validée avec des essais d'indentation.

Avec cette meilleure compréhension de l'accélération du vieillissement, un modèle couplé entre l'écoulement, la chimie de l'oxydation et les changements de propriétés mécaniques a été mis en place afin de mieux comprendre les mécanismes à l'interface. Cette modélisation comprend trois étapes. Les champs de pression et de température à la surface de l'échantillon ont été calculés par simulation fluide moyennée (RANS). Puis, un modèle mécanistique a été utilisé décrivant les réactions chimiques lors de l'oxydation. Enfin, sur la base des mesures de couleur, un réseau de neurones informé par la physique (PINN) a été mis en place pour coupler les quantités chimiques aux propriétés mécaniques.

Mots-clés : Air–Écoulement, Colorimétrie, Composites à fibres de carbone–Effet de la température, Durée de vie (ingénierie), Polymères–Déterioration, Simulation par ordinateur, Thermo-oxydation, Réseaux neuronaux basées sur la physique

Abstract

Title : Aero-Thermo-Chemico-Mechanical Couplings Occuring During Thermo-Oxidation Aging of Polymer Matrix Composite Under High-Speed heated Air Flow

Carbon fiber-reinforced polymer matrix composites (CFRP) are widely used in cold aeronautical structures. In aeronautical engine applications, such as fan blades, these materials can be subjected to particularly severe environmental conditions, with temperatures reaching up to 120°C and airflow speeds close to Mach 1.

It is well established that epoxy polymers are prone to thermo-oxidation phenomena when exposed to high temperatures. This phenomenon involves the diffusion and reaction of oxygen within the polymer, leading to color changes, antiplasticization of the material, and embrittlement. Until now, aging tests have been mainly conducted in static air ovens, providing a detailed understanding of the phenomenon under these conditions. However, the impact of airflow on thermo-oxidation remains to be explored.

This study thus aims to deepen the understanding of the coupling between airflow and material degradation due to thermo-oxidation.

Samples were aged in an oven under air at atmospheric pressure and in the BATH wind tunnel, adapted for these tests and capable of generating an airflow at over 150 °C and Mach 1, thereby reproducing the most severe usage conditions encountered in aircraft engines. This comparison between oven and wind tunnel tests showed an acceleration of aging in the wind tunnel.

To achieve this result, an experimental technique based on the color change induced by oxidation was developed and used. This technique was validated with indentation tests.

With this improved understanding of the accelerated aging, a coupled model between the airflow, oxidation chemistry, and changes in mechanical properties was established to better understand the interfacial mechanisms. This modeling comprises three steps. The pressure and temperature fields at the sample surface were calculated using Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS) fluid simulations. Then, a mechanistic model was used to describe the chemical reactions during oxidation. Finally, based on the color measurements, a physics-informed neural network (PINN) was implemented to couple the chemical quantities to the mechanical properties.

Keywords : Air flow, Colorimetry, Carbon composites–Effect of temperature on, Service life (Engineering), Polymers–Deterioration, Computer simulation, Thermo-oxidation, Physics-Informed Neural Networks