

# Modélisation des gradients de thermo-oxydation dans les composites à matrice organique

## *Modelling of the thermo-oxidation gradients in organic matrix composites*

Juan Pablo Márquez Costa<sup>1</sup>, Eric Monteiro<sup>1</sup> et Xavier Colin<sup>1</sup>

Laboratoire PIMM, Arts et Métiers Sciences et Technologies, CNRS – UMR 8006, CNAM  
151 boulevard de l'Hôpital, F- 75013 Paris, France  
e-mails : [juan-pablo.marquez\\_costa@ensam.eu](mailto:juan-pablo.marquez_costa@ensam.eu), [eric.monteiro@ensam.eu](mailto:eric.monteiro@ensam.eu) et [xavier.colin@ensam.eu](mailto:xavier.colin@ensam.eu)

### Résumé

Cet article présente les grandes lignes d'un code de calcul numérique développé sous éléments finis pour simuler le vieillissement thermique des composites à matrice époxy-diamine et à renforts continus lorsqu'ils sont exposés à des températures inférieures à leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Une méthode d'homogénéisation basée sur un volume élémentaire représentatif constitué de fibres noyées dans une matrice, ainsi que des interfaces autour des fibres, est d'abord présentée. Des conditions limites périodiques en concentration d'oxygène ( $O_2$ ) sont utilisées pour remonter au tenseur de diffusion effectif. Concernant le modèle de dégradation par thermo-oxydation, un couplage fort entre la diffusion anisotrope de l' $O_2$  et sa consommation par la réaction chimique avec la matrice époxy est considéré. L'effet stabilisant de la fibre de carbone est également pris en compte. Cette méthodologie donne accès aux gradients d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon dans chacune des directions principales du composite. La validité des gradients d'oxydation est vérifiée en calculant les valeurs correspondantes de l'épaisseur de la couche oxydée (ECO), comme fait récemment pour des échantillons de résine époxy pure. L'originalité de ce travail porte sur l'évaluation des gradients anisotropes d'oxydation dans le cas de composites en prenant compte du rôle clé de l'interface lors du calcul d'homogénéisation, notamment sur le terme diffusif.

### Abstract

This paper presents the outlines of a numerical calculation code developed under finite elements to simulate the thermal aging of epoxy-diamine matrix composites with continuous reinforcements when exposed to temperatures below their glass transition temperature ( $T_g$ ). A homogenization method based on a representative elementary volume constituted of fibres embedded in a matrix, as well as interfaces around the fibres, is first presented. Periodic boundary conditions in oxygen ( $O_2$ ) concentration are used to derive the effective diffusion tensor. Concerning the thermo-oxidation degradation model, a strong coupling between the anisotropic diffusion of  $O_2$  and its consumption by the chemical reaction with the epoxy matrix is considered. The stabilising effect of carbon fibres is also considered. This methodology provides access to the oxidation gradients in the thickness of the sample in each of the principal directions of the composite. The validity of the oxidation gradients is checked by calculating the corresponding values of the thickness of the oxidized layer (TOL), as recently done for samples of pure epoxy resin. The originality of this work concerns the evaluation of anisotropic oxidation gradients in the case of composites by considering the key role of the interface during the homogenization calculation, in particular on the diffusive term.

**Mots Clés :** Composite à matrice organique, Thermo-oxydation, Gradients d'oxydation, Modélisation cinétique, Méthode des éléments finis, Homogénéisation

**Keywords:** Organic matrix composite, Thermal oxidation, Oxidation gradients, Kinetic modelling, Finite element method, Homogenization

## 1. Introduction

### 1.1 Scénario de dégradation des composites par thermo-oxydation

Les composites carbone/époxy sont largement employés dans la conception de pièces structurales dans le secteur aéronautique en raison de leurs excellentes propriétés spécifiques. Cependant, leur exposition à des températures importantes représente un enjeu crucial à prendre en compte lors des phases de conception et de certification des structures. Parmi les risques identifiés, le vieillissement thermo-oxydatif de la matrice joue un rôle particulièrement déterminant. Ce phénomène conduit à la

formation d'une couche oxydée en surface, engendrant une fragilisation localisée et des gradients de contraintes et déformations susceptibles de provoquer un scénario de fissuration catastrophique. La Fig. 1 montre le scénario de dégradation d'un échantillon épais en résine pure par thermo-oxydation. Dans un premier temps (entre 0 et  $t_1$ ), l' $O_2$  est consommé alors qu'il tente de diffuser dans la direction de l'épaisseur. Dans un second temps (à  $t_F$ ), les champs de contraintes et de déformations induits en surface permettent l'amorçage d'une fissure, puis sa propagation dans la zone fragilisée. À terme (à  $t_{2t}$ ), l'oxydation peut traverser l'interface couche oxydée/cœur intact pour finalement progresser dans le cœur du composite, suivant un scénario d'endommagement progressif, et entraîner sa ruine prématurée [1].

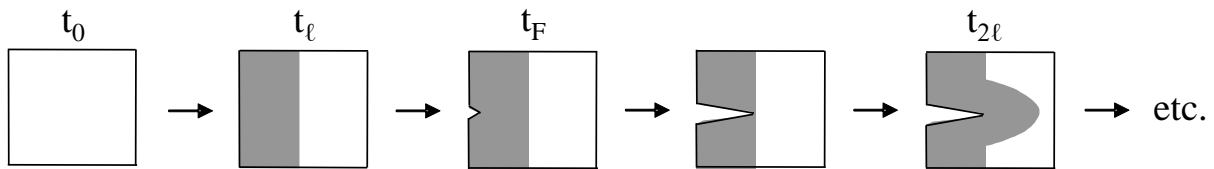


Fig. 1. Scénario de propagation d'une fissure au sein d'un échantillon de résine pure [1].

Dans le cas d'un composite unidirectionnel (UD) renforcé par des fibres continues, le scénario de dégradation dépend de l'anisotropie du composite. Les gradients d'oxydation anisotropes, en raison de la présence des fibres et des interfaces, vont conduire à une hétérogénéité des champs de contraintes et de déformations induisant des amorçages et propagations de fissures dans l'ECO, tel que schématisé dans la Fig. 2 :

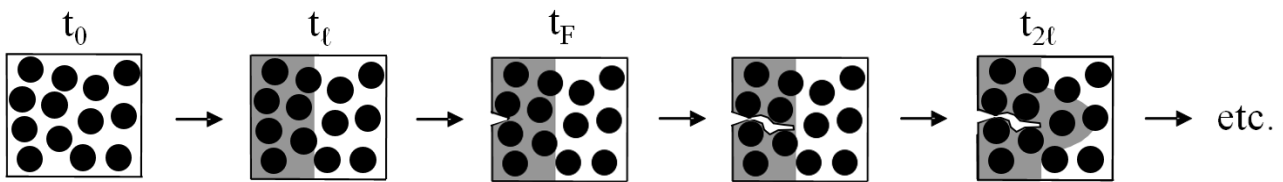


Fig. 2. Scénario de propagation d'une fissure au sein d'un échantillon composite. Vue d'une coupe perpendiculaire à la direction longitudinale des fibres.

Dans le but d'adresser cette problématique complexe, la connaissance du lien entre l'évolution de l'épaisseur de la couche oxydée (ECO) et la dégradation des propriétés thermomécaniques d'intérêt des composites est primordiale, avant de s'intéresser aux conditions critiques d'amorçage de la fissure. Pour cela, la simulation numérique des gradients d'oxydation s'avère un outil pertinent pour prévoir la valeur de l'ECO. Des travaux récents [2] ont montré la robustesse d'un modèle développé sous éléments finis et basé sur une équation bilan en  $O_2$ , couplant la diffusion d' $O_2$  et sa consommation par la réaction chimique, pour prévoir l'ECO dans des échantillons de résine pure.

Concernant la prévision de la cinétique d'oxydation, la prise en compte des propriétés anisotropes induites par la structure même des composites, notamment la diffusion anisotrope d' $O_2$ , s'avère nécessaire. Afin de proposer un modèle pertinent adapté aux composites renforcés par des fibres continues, la question suivante se pose : faut-il prendre en compte un comportement spécifique de l'interface fibre/matrice, notamment à travers des termes diffusif et réactionnel, pour décrire fidèlement les gradients d'oxydation des composites ? Pour réponse à cette question, l'article visera à atteindre deux objectifs. Il s'agira tout d'abord de : (i) proposer un modèle cinétique de thermo-oxydation des composites à matrice époxy-diamine et à fibres de carbone, et ensuite de : (ii) relier l'évolution des gradients d'oxydation à celle de l'ECO dans chacune des directions principales du composite (1 – sens fibre, 2 – sens transverse et 3 – sens hors-plan). Ainsi, l'article sera divisé en deux grandes parties. Tout d'abord, la Section 2 rappellera les grandes lignes du code de calcul numérique développé pour les composites. Ensuite, la Section 3 comparera les simulations

numériques de ce code aux données expérimentales, en particulier aux mesures d'ECO. Cette dernière section permettra de conclure sur le rôle clé de l'interface fibre/matrice. Enfin, après une conclusion, des perspectives, visant à prédire l'évolution des propriétés thermomécaniques d'intérêt des composites dans le domaine aéronautique, seront dressées.

## 2. Modélisation des gradients d'oxydation

### 2.1. Description de la cinétique de vieillissement thermo-oxydative

La simulation numérique des gradients d'oxydation s'avère un outil pertinent pour prévoir l'évolution de l'ECO. Des travaux récents [2] ont proposé un premier code de calcul numérique développé sous éléments finis pour simuler l'évolution de la concentration d'oxygène ( $O_2$ ) dans l'épaisseur d'échantillons de résine pure. Ce code est basé sur le couplage des deux mécanismes principaux : (i) la diffusion d' $O_2$  et (ii) sa consommation par la réaction chimique. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle (e.g. suivant l'épaisseur de l'échantillon), cette équation (Eq. 1) s'écrit :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - r(C(x, t)) \quad (\text{Eq. 1})$$

$C(x, t)$  étant la concentration locale d' $O_2$ ,  $D$  le coefficient de diffusion d' $O_2$ ,  $x$  la coordonnée suivant l'épaisseur, et  $t$  le temps.  $r(C)$  représente la vitesse de consommation chimique de l' $O_2$ , dont l'expression analytique a été déterminée en réalisant une analyse cinétique de la réaction d'oxydation dite « en boucle fermée ». Cette expression a été généralisée à l'ensemble de la famille des réseaux époxy-diamine [3] :

$$r(C) = 2r_0 \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left( 1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right) \left( \frac{1}{1 + be^{-Kt}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $\beta = \frac{k_6 k_2}{k_5 k_3 [PH]}$ ,  $r_0 = \frac{k_3^2 [PH]^2}{4k_6}$ , et  $K = 2(r_0 k_{1b})^{1/2} \left( \frac{\beta C}{1 + \beta C} \right)^{1/2}$ , trois paramètres qui s'expriment en fonction des constantes de vitesse élémentaires de la réaction d'oxydation.

L'intégration par rapport au temps de  $r(C)$  permet d'accéder directement aux gradients de consommation d' $O_2$   $Q(C) = \int r(C) dt$ . Sur la base de cette grandeur représentative de la cinétique d'oxydation, un critère d'estimation de l'ECO pour des réseaux époxy-diamine exposés à des températures de part de d'autre de leur  $T_g$  a été validé [2].

L'extension du modèle précédent à des composites époxy/carbone passe par la généralisation de l'Eq. 1 dans le domaine à 3D, en prenant en compte l'anisotropie du composite. Pour cela, nous définissons le vecteur de coordonnées  $\mathbf{x} = [x, y, z]$  correspondant aux trois directions orthonormales dans l'espace. Le couplage diffusion/réaction est donc décrit selon l'équation suivante (Eq. 3) :

$$\frac{dC(\mathbf{x}, t)}{dt} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C(\mathbf{x}, t)) - r_{UD}(C(\mathbf{x}, t)) \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec  $\mathbf{D}$  étant le tenseur (d'ordre 2) de diffusion anisotrope effectif et  $\nabla C(\mathbf{x}, t)$  le gradient de concentration d' $O_2$ .  $r_{UD}(C(\mathbf{x}, t))$  est le terme réactif homogénéisé dans le plis élémentaire du composite UD, prenant en compte l'effet stabilisant du carbone au voisinage de la fibre:

$$r_{UD}(C) = 2r_0 \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \left( \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi/2} - \frac{(1 - \varphi)^2}{2} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \right) \left( \frac{1}{1 + be^{-K^* t}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{Avec } \beta^* = \frac{\beta}{1+\varphi/2} \text{ et } K^* = k_3[PH] \left(\frac{k_{1b}}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} (1-\varphi)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta^*c}{1+\beta^*c}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

$\varphi = \frac{k_C[Carb]}{k_3[PH]}$  est l'efficacité de la stabilisation par le carbone qui, d'après la référence [4], serait de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  pour certains composites carbone/époxy. A noter que, en absence de fibre de carbone ( $\varphi = 0$ ), on retrouve bien le terme réactif de la résine pure (Eq. 2).

Le terme réactif  $r_{UD}(C)$  étant décrit à l'échelle du composite UD, il est également valide à l'échelle du pli homogénéisé. La section suivante décrit la méthode d'homogénéisation des composants du tenseur  $\mathbf{D}$  effectif (homogénéisé à l'échelle du pli UD) à l'aide d'un volume élémentaire représentative (VER) de la microstructure du composite (fibre/interface/matrice) et des conditions aux limites périodiques (CLPs) en concentration d'O<sub>2</sub>.

## 2.2. Homogénéisation des propriétés effectives : Diffusion d'O<sub>2</sub>

Les conditions aux limites périodiques (CLPs) sont couramment utilisées pour des volumes élémentaires représentatifs (VER) afin de simuler une microstructure infinie et répétitive du matériau. La définition des CLPs garantit que la solution obtenue pour le VER représente le comportement global du matériau composite renforcé. Dans le cas de la thermo-oxydation, les conditions aux limites doivent assurer la continuité de la variable de champ (*i.e.*  $C$ ) et de son flux ( $\mathbf{q}_c$ ) sur les faces opposées du VER. Pour cela, les CLPs doivent capturer avec précision le comportement du composite à l'échelle macroscopique tout en résolvant les interactions à l'échelle du VER, en particulier pour le terme diffusif affectant les fibres, la matrice et les interfaces.

Pour appliquer des CLPs en  $C$ , il faut définir une série d'équations telle que la différence de  $C$  entre 2 nœuds appariés est imposée et égale au gradient de  $C$  macroscopique  $\nabla C$ . A titre d'exemple, en considérant la direction  $d$  (*e.g.*  $x, y, z$ ) du domaine du VER, l'équation pour les nœuds appariés  $i$  et  $j$  sur des faces opposées A et B et distancées  $\Delta l_d$  est :

$$C_{j|B} - C_{i|A} = \nabla_d C \Delta l_d = \Delta C \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec  $C_{i|A}$  et  $C_{j|B}$  les concentrations aux nœuds  $i$  et  $j$ , et  $\nabla_d C = \Delta C / \Delta l_d$  le gradient de concentration imposé, donnant lieu à une différence de concentration  $\Delta C$  à travers la distance entre faces opposées  $\Delta l_d$  du VER dans la direction  $d$ . Les CLPs imposent une périodicité en flux telle que :

$$\mathbf{q}_c(\mathbf{x})|_B = \mathbf{q}_c(\mathbf{x})|_A = -\mathbf{D} \frac{\Delta C}{\Delta l_d} \quad (\text{Eq. 6})$$

Le calcul des 3 composants principaux ( $D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}$ ) du tenseur  $\mathbf{D}$  nécessite la réalisation de 3 calculs en imposant le gradient de concentration entre chaque paire de surfaces opposées selon la direction  $x, y$  et  $z$ . Pour chaque direction  $d$ , on peut écrire :

$$D_{dd} = \frac{\sum_1^n \sum_1^s q_{cd} / V}{\Delta C / \Delta l_d} \quad (\text{Eq. 7})$$

Ces trois composants sont équivalents à  $D_{11}, D_{22}, D_{33}$  dans les trois directions principales du composite UD. Le Tab. 1 donne les valeurs des coefficients de diffusion des constituants utilisés pour le calcul du tenseur  $\mathbf{D}$  pour deux composites différents exposés à une température de 180°C dans l'air : (a) un composite époxy/carbone simplifié (sans interface fibre/matrice) avec un taux volumique de fibres de  $V_f = 0.65$ , et (b) un composite idéalisé (avec interface fibre/matrice) dont l'épaisseur de l'interphase est  $h_i = 0.15 \mu m$ . Il est important de signaler qu'il s'agit d'une épaisseur d'interphase tout à fait réaliste, correspondant grosso modo à la valeur moyenne des épaisseurs d'interphase rapportées

dans la littérature pour les composites à matrice therm durcissable. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Abaqus. Le Tab. 2 montre une synthèse des résultats obtenus numériquement et comparés à plusieurs lois analytiques proposées dans la littérature [5].

Constituant	Fibre de carbone (IM7)	Matrice époxy (ACE)	Interface
D [m <sup>2</sup> /s]	0	2.3 10 <sup>-12</sup>	2.3 10 <sup>-9</sup>
Source	Estimé	[2,4]	Estimé*

Tab. 1. Coefficients de diffusion des différents constituants.  
\*L'interphase fibre/matrice est supposée être dans un état caoutchoutique.

(a) Composite fibre/matrice						(b) Composite fibre/interface/matrice					
$\nabla_x C$		$\nabla_y C$		$\nabla_z C$		$\nabla_x C$		$\nabla_y C$		$\nabla_z C$	
$q_{cx}$		$q_{cy}$		$q_{cz}$		$q_{cx}$		$q_{cy}$		$q_{cz}$	
$D_{xx}$	2.3 e <sup>-12</sup>	$D_{yy}$	1.207 10 <sup>-12</sup>	$D_{zz}$	1.207 10 <sup>-12</sup>	$D_{xx}$	2.884 10 <sup>-10</sup>	$D_{yy}$	3.771 10 <sup>-11</sup>	$D_{zz}$	3.771 10 <sup>-11</sup>
Analytique [5]											
$D_{xx}$	2.3 10 <sup>-12</sup>	$D_{yy}$	1.217 10 <sup>-12</sup>	$D_{zz}$	1.217 10 <sup>-12</sup>						

Tab. 2. Résultats des coefficients de diffusion [m<sup>2</sup>/s] issus des calculs dans le VER avec des CLPs.

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence l'effet non négligeable de l'interface sur le coefficient de diffusion effectif, notamment dans la direction longitudinale. Comme souvent rapporté dans la littérature, l'interface fibre/matrice d'un composite à matrice époxy serait dans un état caoutchoutique à la température d'exposition du composite. En conséquence, la cinétique d'oxydation des composites décrit par l'Equation (Eq. 2) doit prendre en compte cette influence de l'interface. La section suivante présente une comparaison des simulations numériques des gradients d'oxydation ainsi qu'une confrontation aux ECOs mesurées expérimentalement dans des travaux de la littérature.

### 3. Confrontation des simulations aux essais expérimentaux

La résolution du problème 3D exposé au Paragraphe 2.1 donne accès à l'évolution du gradient de concentration d'O<sub>2</sub>  $C(\mathbf{x}, t)$  dans les trois directions du repère composite. Des simulations dans l'air à 180°C pour un composite époxy/carbone de type 977-2/IM7 ont été réalisées pour les deux composites dont le tenseur de diffusion effectif a été calculé au Paragraphe 2.2. : (a) un composite fibre/matrice et (b) un composite fibre/interface/matrice. Pour chaque composite, 3 configurations sont simulées afin de mettre en évidence la cinétique d'oxydation dans chaque direction : (i) 1 – sens fibre, (ii) 2 – sens transverse aux fibres et (iii) 3 – sens hors-plan aux fibres.

Un critère a été défini pour le calcul de l'ECO dans chaque direction, comme déjà proposé pour des échantillons de résine pure [2]. Dans le cas des composites UD, les gradients de consommation d'O<sub>2</sub> ( $Q(\mathbf{x}, t)$ ) sont calculés en intégrant dans le temps  $r_{UD}(C)$ , donnée par l'Equation (Eq. 4). Ainsi, il est possible d'estimer l'évolution de l'ECO pour chacune des directions étudiées (1, 2 et 3). La Fig. 3 montre l'évolution de l'ECO pour les deux types de composites étudiés : (a) avec interface fibre/matrice parfaite (i.e. pas d'interface dans la modélisation) et (b) avec interface fibre/matrice idéalisée (i.e. interphase modélisée et supposée être dans un état caoutchoutique). Ces résultats ont été comparés aux mesures expérimentales [1], mettant en évidence : (i) l'anisotropie du problème de thermo-oxydation des composites UD et (ii) l'importance de prendre en compte, dans le modèle proposé, l'effet prédominant de l'interphase sur l'évolution de l'ECO, notamment dans la direction longitudinale (1 – sens fibre).

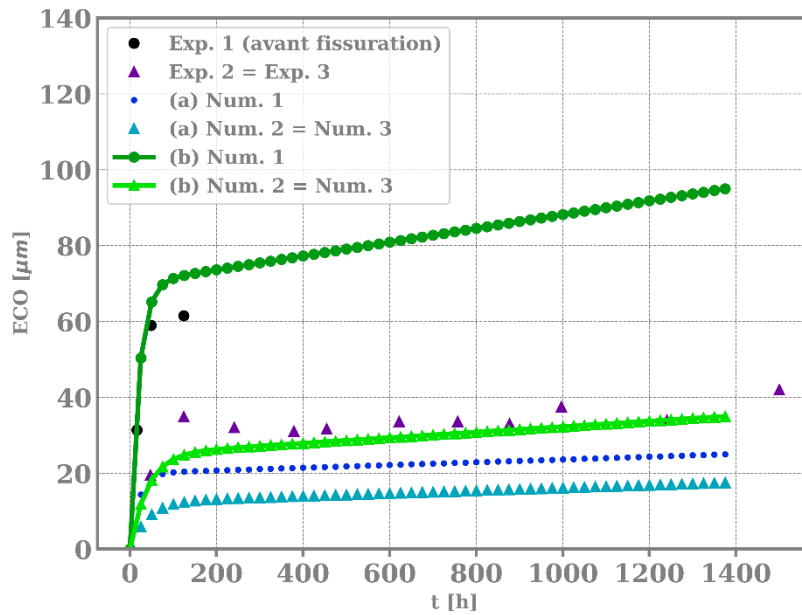


Fig. 3. Comparaison des ECOs expérimentales (ronds noirs et triangles violets pour les directions 1, 2 et 3 qui sont notées Exp. 1, Exp. 2 = Exp. 3, respectivement) aux simulations numériques pour : (a) un composite fibre/matrice (Num. 1 et Num. 2 = Num. 3) et (b) composite fibre/interface/matrice (Num. 1 et Num. 2 = Num. 3).

#### 4. Conclusions et perspectives

Un modèle basé sur la MEF prenant compte les spécificités du comportement des composites UD a été proposé pour décrire leurs gradients de thermo-oxydation : l'effet stabilisant de la fibre de carbone et la diffusion anisotrope de l' $O_2$  accentuée par une interface fibre/matrice à l'état caoutchoutique. Les calculs d'homogénéisation du tenseur de diffusion montrent clairement l'effet non négligeable de l'interphase. La diffusion d' $O_2$  plus rapide dans l'interphase a pour conséquence une augmentation du coefficient de diffusion effectif de l'ordre de  $< 10^1$  dans les directions transverses 2 et 3, et de  $> 10^2$  dans la direction longitudinale aux fibres 1, impactant directement les valeurs de ECO. La comparaison des simulations numériques aux données expérimentales a permis de discuter et vérifier les hypothèses de la littérature [1] sur l'effet non négligeable de l'interphase, notamment dans la direction 1. Les travaux à venir porteront sur d'autres aspects clés visant à compléter l'approche générale de prédiction de la durée de vie : (i) la validation expérimentale des lois d'évolution cinétiques des propriétés physicochimiques (e.g.  $r_{UD}$ ,  $\mathbf{D}$ ) et des propriétés thermomécaniques d'intérêt pour le domaine aéronautique (i.e.  $T_g$  et propriétés élastiques) et (ii) l'intégration de ces lois dans le code de calcul pour accéder aux gradients des contraintes et des déformations induites par l'oxydation, pour prédire l'amorçage, puis la propagation des fissures dans les composites.

#### Références

- [1] X. Colin, A. Mavel, C. Marais, J. Verdu. « Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites », *J. Compos. Mater.* Vol. 39(15), pp. 1371–1389, 2005.
- [2] J.P. Marquez Costa, X. Colin, « Modeling of oxidation gradients of epoxy-diamine networks on both sides of the glass transition temperature », in: Proceedings of the 21st ECCM, 3, pp. 1430–1437, 2024.
- [3] X. Colin, F. Essatbi, J. Delozanne, G. Moreau, « A new analytical model for predicting the thermal oxidation kinetics of composite organic matrices. Application to diamine cross-linked epoxy », *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 186, pp. 109513, 2021.
- [4] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, « Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites », *Compos. Sci. Technol.* Vol. 65, pp. 117–127, 2005.
- [5] T. Peret, A. Clement, S. Freour, F. Jacquemin. « Homogenization of Fickian and non-Fickian water diffusion in composites reinforced by hydrophobic long fibers: Application to the determination of transverse diffusivity », *Compos. Struct.* Vol. 226, pp. 111191, 2019.